

УДК 678.01:53

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ
ПОЛИМЕРОВ *

M. C. Акутин

Процессы изготовления изделий из полимеров основываются либо на формировании готовых полимерных материалов, либо на придании формы низкомолекулярным веществам (реакционноспособным олигомерам или мономерам), превращающимся при этом в полимеры.

Олигомерное направление предусматривает использование реакции трехмерной полимеризации или трехмерной поликонденсации. В обоих случаях конечные продукты представляют собой сетчатые (трехмерные, сшитые) полимеры. Трехмерная полимеризация протекает в сильно вязкой среде и характеризуется на стадии образования поперечных спивок диффузионными затруднениями. До настоящего времени отсутствовали надежные методы регистрации процессов полимеризации в вязких и структурированных средах. Предложены высокочувствительные варианты термометрического и дилатометрического методов исследования трехмерной полимеризации до конечных глубин превращения [1, 2].

Некоторые закономерности трехмерной поликонденсации олигомерных соединений установлены в последнее время. Сопоставление найденных экспериментальным путем параметров гелеобразования олигомеров с такими же параметрами, рассчитанными по теории Флори, свидетельствуют о неизбежности теории трехмерных полимерных систем Флори для конденсационных олигомерных систем [3].

В процессе изготовления изделий из поликонденсационных олигомеров наибольшее значение имеет возможность управления скоростью реакций трехмерной поликонденсации и глубиной превращения, а также регулирования свойств структурированных продуктов.

В данной работе изучали некоторые закономерности образования трехмерных (сшитых) полимеров из олигомеров различного строения с помощью отвердителей. Мы совместно с Чиллаг [4] использовали в качестве модельных соединений химически чистые диглицидные эфиры алифатического строения с различной длиной молекулярной цепи ($C_2H_4 - C_6H_{12}$), а также диглицидный эфир дифенилолпропана.

В качестве отвердителей для структурирования полученных диглицидных эфиров использовали химически чистые алифатические амины различного строения. Так, например, были испытаны этилендиамин (ЭДА) и гексаметилендиамин (ГМДА), отличающиеся между собой длиной молекулярной цепи, а также диэтилентриамин (ДЭТА) и триэтилентетрамин (ТЭТА) с различным содержанием иминогрупп.

* Доложено на Симпозиуме «Структурные проблемы в современной химии и физике полимеров», январь, 1967 г.

Для исследования процесса структурирования приготавливали модельные смеси из диглицидных эфиров и аминов, взятых в эквимолекулярных соотношениях.

Изучали скорость реакции отверждения и степень превращения исходных диглицидных эфиров в зависимости от их химического строения. Скорость реакции и степень превращения исследовали при разных температурах отверждения в интервале от 20 до 60°.

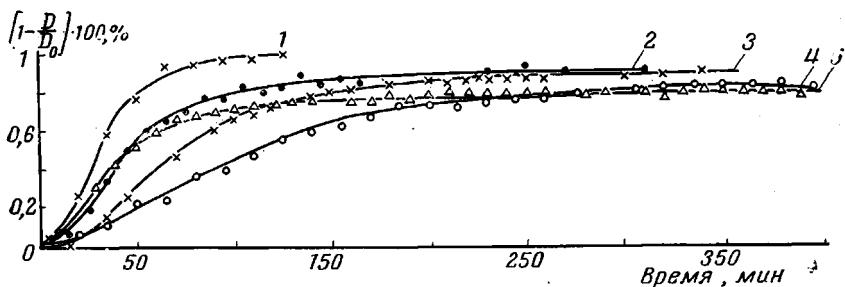


Рис. 1. Зависимость изменения $[1 - D / D_0] \cdot 100$ от времени реакции отверждения различных диглицидных эфиров с диэтилентриамином при 40°:

1 — диглицидный эфир; 2—5 — диглицидные эфиры: этиленгликоля (2); пропиленгликоля (3); гександиола (4) и дифенилолпропана (5)

Для исследования этих процессов использовали метод инфракрасной спектроскопии, с помощью которого определяли изменение концентрации эпоксидных групп в течение реакции.

Скорость процесса структурирования изучали также путем измерения величин необратимой (в первой стадии структурирования) и обратимой (во второй стадии структурирования) деформации образующихся полимеров. Структурированные эпоксидные олигомеры исследовали термомеханическим методом. Изучали термодеструкцию на различных приборах.

Реакция диглицидных эфиров с аминами начинается без заметного индукционного периода и сопровождается значительным положительным тепловым эффектом. Скорость реакции в начальной стадии достаточно высока, а затем заметно снижается после того, как прореагировало около 60—70% эпоксидных групп.

Были определены значения энергии активации реакции отверждения. Для дизепоксидов различного строения значения энергии активации реакции структурирования составляют 12—17 ккал/моль.

Скорость процесса структурирования, осуществляющегося в присутствии различных аминов, зависит главным образом от химического строения диглицидных эфиров. Как видно из рис. 1—3, эта скорость определяется длиной молекулярной цепи исходного дизепоксида. По реакционной способности можно расположить алифатические эфиры в следующий ряд: диглицидный эфир > диглицидный эфир этиленгликоля > диглицидный эфир пропиленгликоля > диглицидный эфир гександиола (см. рис. 1).

Степень превращения эпоксидных групп в процессе отверждения зависит также в основном от химического строения диглицидных эфиров.

Исследование процесса отверждения диглицидного эфира дифенилолпропана (ДГД) при тех же температурах показывает, что скорость реакции в начальной стадии достаточно высока. После того как вступило во взаимодействие приблизительно 50% эпоксидных групп реакция замедляется.

Строение аминов тоже имеет влияние на процесс структурирования, однако четко выраженной закономерности как это имеет место для глицидных эфиров не наблюдается.

В результате проведения многочисленных экспериментов удалось установить, что скорость структурирования возрастает с уменьшением длины цепи амина и уменьшением содержания аминогрупп в отвердителе.

Было также установлено, что с помощью физико-механических исследований графическим путем можно определить два важных для переработки показателя: время гелеобразования и время начала постоянной деформации. Сравнение

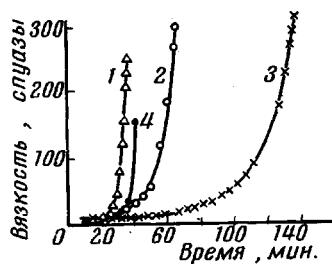


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости смеси (разные диглицидные эфиры — диэтилентриамин) от времени отверждения при 40°

Диглицидные эфиры: 1 — этиленгликоля; 2 — пропиленгликоля; 3 — гександиола; 4 — дифенилолпропана

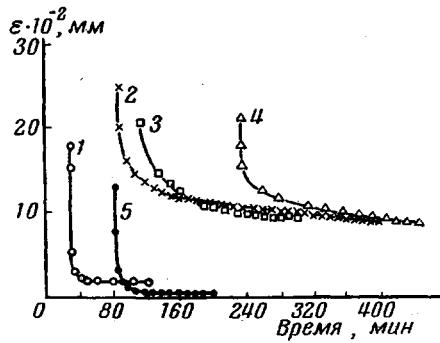


Рис. 3

Рис. 3. Изменение деформации образца в зависимости от времени отверждения смеси (различные диглицидные эфиры — диэтилентриамина) при 40°:

1 — диглицидный эфир; 2—5 — диглицидные эфиры: этиленгликоля (2); пропиленгликоля (3); гександиола (4); дифенилолпропана (5)

результатов физико-механических исследований с результатами ИК-спектроскопии показывает, что время гелеобразования соответствует 30—50%-ному превращению эпоксидных групп. Время структурирования, определенное методами ИК-спектроскопии и по величине обратимой деформации, не совпадает.

Исследование изменения обратимой деформации в конце реакции позволяет более точно оценить характер течения второй стадии процесса, в частности, окончание процесса структурирования. Кривые, снятые для второй стадии реакции, характеризуют деформационные свойства отверженных образцов в условиях проводимого опыта (см. рис. 3). Величины обратимой деформации для разных диглицидных эфиров отличаются друг от друга. Их значения в значительной степени зависят от строения пространственной сетки.

Сочетание двух методов — измерение вязкости на первой стадии и измерение обратимой деформации на второй стадии процесса — может быть рекомендовано для оценки характера процесса образования сшитых пространственных полимеров из реакционноспособных олигомеров.

Химическое модифицирование при переработке олигомерных диэпоксидов может быть реализовано путем введения в отверждаемый диэпоксид алифатических диэпоксидов различного строения. При этом увеличение размеров отдельных элементарных ячеек полимерной сетки приводит к увеличению гибкости такой структуры. Так, например, совместное отверждение (ДГД) и диглицидного эфира гександиола (ДГГ) позволяет повысить значение ударной вязкости для структурированного продукта ДГД — ДГГ (0,75—0,25) с 22 кГ/см² до 62 кГ/см².

Таким образом, изменяя химическую природу исходных олигомерных продуктов, можно модифицировать размеры цепи между узлами простран-

ственной сетки, регулировать подвижность всей системы и свойства отверженных продуктов. Химическое модифицирование в процессе переработки линейных кристаллизующихся полимеров прежде всего связано со структурным изменением последних. В настоящее время благодаря работам Каргина с сотр. установлено наличие в кристаллических полимерах многочисленных форм надмолекулярной организации [5—7]. Это приводит к необходимости учета реального строения полимерных тел, характера и типа укладки макромолекул, а также структурных превращений при формировании изделий.

Правильный выбор метода переработки кристаллизующихся полимеров связан не только с процессом придания формы материалу, но и с созданием оптимальной структуры, определяющей, в большинстве случаев, весь комплекс физико-механических свойств изделий.

Одним из наиболее доступных и эффективных методов регулирования свойств кристаллизующихся полимеров в процессе переработки является химическая модификация полимеров.

К этим методам, в первую очередь, относится получение блок- и привитых сополимеров. Отличительной особенностью процесса привитой сополимеризации является возможность осуществления одновременно структурной модификации полимеров. Многочисленные исследования показали, что прививка на кристаллические полимеры имеет гетерогенный характер. Нами совместно с Артеменко [8] исследовалась возможность модификации полиэтилена высокой плотности путем введения небольших количеств каучука в процессе экструзии.

Смеси полимеров предварительно готовили вальцеванием в условиях, сводящих к минимуму деструктивное действие температуры и механических напряжений. Температурный интервал процесса экструзии выбирали на основании результатов исследований термической деструкции модифицирующего агента.

Деструкция каучука СКС-30-1 и СКС-30 начинается при температуре 160—170°. Совместную экструзию полиэтилена высокой плотности и каучуков проводили при 170—220° (указана температура в зоне сжатия экструдера).

Выбор оптимальной температуры экструзии и соотношения исходных полимеров осуществляли путем исследования полученных материалов методом избирательной экстракции и определением степени набухания в растворителях.

Как свидетельствуют результаты экспериментов, наибольший выход блок- и привитых сополимеров (определение проводили методом избирательной экстракции) наблюдается при температуре экструзии 190° (при использовании каучуков СКС-30-1 и СКС-30) и 220° (в случае полизобутилена).

Материалы, полученные в этих условиях, характеризуются минимальной потерей веса при удалении нецареагировавших продуктов и значительным увеличением веса при набухании.

Введение вулканизирующих агентов — окисей цинка и магния приводит к дальнейшему увеличению остатка после экстракции, что связано с частичной спшивкой системы. Оптимальное количество вводимого модифицирующего агента находится в пределах 2,5—20%. Процесс экструзии осуществляли без принятия специальных мер, исключающих контакт с кислородом воздуха. Рентгенографические исследования образцов модифицированного полиэтилена показали, что первичная кристаллическая решетка полиэтилена не претерпевает существенных изменений, что свидетельствует о гетерогенном характере прививки каучука. Рентгенограммы привитых сополимеров имеют четкие максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям 7,4 и 4,93 Å. Заметно увеличивается степень упорядоченности системы, что проявляется в увеличении относительной величины максимума, соответствующего межплоскостному рас-

стоянию 7,4 Å. О гетерогенном характере прививки модифицирующего агента свидетельствуют и результаты исследований изменения условной степени кристалличности модифицированного полиэтилена методом рентгенографии и ядерно-магнитного резонанса. При введении модифицирующего агента в количестве, не превышающем 10%, степень кристалличности экструдатов уменьшается всего на 3% по сравнению со степенью кристалличности исходного полиэтилена. Проводили исследование влияния количества и типа модифицирующего агента на характер и морфологию надмолекулярных структур в тонких образцах и блоках.

Гетерогенная прививка небольших количеств каучука приводит к торможению ступенчатого процесса кристаллизации полимера. Модифицированный полиэтилен характеризуется формированием мелкокристаллической структуры. В исследованных пленках полимера отсутствует несвязанный каучук, что проверялось методом избирательной экстракции. Вследствие этого модификация полиэтилена путем прививки каучука является единственной причиной изменения характера структурной организации полимера в изделиях после переработки. Структурные исследования полиэтилена, модифицированного каучуком СКС-30 и полизобутиленом, показали аналогичные результаты. Об изменении надмолекулярной организации полиэтилена в процессе прививки свидетельствует увеличение плотности образцов полимерных экструдатов по сравнению с исходным полиэтиленом. Плотность модифицированного полиэтилена при введении до 10% СКС-30-1 увеличивается на 9%, а при введении 1% ZnO — на 5%. Введение модифицирующего агента более 10% приводит к снижению плотности образцов по сравнению с плотностью образцов контрольного полиэтилена.

Характер и морфология образующихся надмолекулярных структур оказывает большое влияние на физико-механические свойства материала. Характерным для этих материалов является сочетание четко выраженной температуры плавления, присущей кристаллическому полимеру и развитой области высокоэластической деформации (рис. 4). Эти специфические свойства модифицированного полиэтилена позволяют использовать для его переработки в изделия такие методы, как пневмовакуумформование, механопневмоформование и др. При введении модифицирующего агента до 20% (каучук СКС-30-1) кривая зависимости нагрузка — удлинение имеет вид кривой деформирования, характерной для кристаллических полимеров. Образцы переработанного полиэтилена высокой плотности, содержащие 5% СКС-30-1 и вулканизирующий агент, отличаются большей величиной модуля упругости по сравнению с контрольными образцами полиэтилена. С увеличением температуры экструзии предел прочности при растяжении материала увеличивается и достигает максимального значения при 190°. Эта закономерность особенно характерна для экструдатов, содержащих до 20% СКС-30-1. Образцы экструдатов, содержащие 5% СКС-30-1 и от 1 до 3% вулканизирующего агента, имеют максимальные прочностные показатели. Аналогичные результаты получе-

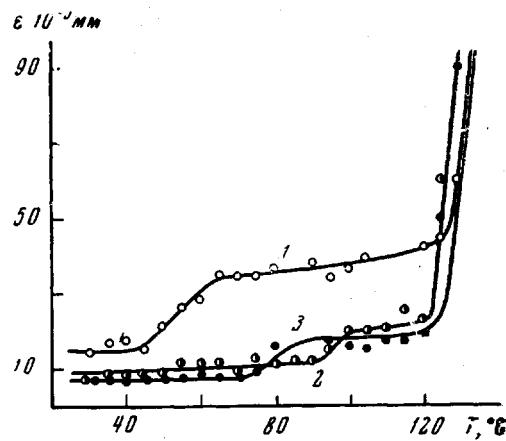


Рис. 4. Термомеханические кривые образцов модифицированного полиэтилена с 5% каучука СКС-30-1:

1 — без дополнительного прогрева; 2 — нагрев в течение 60 и 3 — 30 мин.

ны при использовании в качестве модифицирующего агента полизобутилена и СКС-30.

Как видно из результатов испытаний, структурная модификация полиэтилена путем гетерогенной прививки позволяет в широких пределах регулировать, при переработке в изделия, прочностные показатели полимера.

Экспериментальная часть

Исследование процессов структурирования осуществляли с помощью прибора UR-10, снабженного специальной кюветой с обогревательным устройством. Спектры снимали периодически через каждые 10 мин. при волновых числах 4520 см^{-1} .

Необратимую часть деформации олигомеров в процессе структурирования измеряли с помощью реовискозиметра Хеплера, а обратимую деформацию — с помощью консистометра Хеплера (нагрузка 5 кГ/см^2). Измерение обратимой деформации осуществляли с момента перехода образцов в высокоэластическое состояние через каждые 10 мин. Термомеханические кривые снимали с помощью консистометра Хеплера при скорости нагрева $1^\circ/\text{мин.}$ и напряжении 10 кГ/см^2 .

Работу по химическому модифицированию полиэтилена проводили на нестабилизированных партиях полимера. В качестве модифицирующих веществ использовали бутадиен-стирольный карбоксилатный (СКС-30-1) и бутадиен-стирольный (СКС-30) каучуки и полизобутилен.

Бутадиен-стирольный карбоксилатный каучук способен образовывать с окислами двухвалентных металлов комплексные средние и основные соли:



В качестве вулканизующих агентов использовали тонкодисперсные ZnO , MgO . Последние предварительно активировали путем прокаливания при 600° в течение 4 час.

Для модификации полиэтилена в лабораторных условиях использовали экструдер с диаметром шнека 20 мм (отношение 9,8; степень сжатия 2,5) с переменным шагом и постоянной глубиной нарезки.

Полученные материалы анализировали путем избирательной экстракции образцов в виде мелко нарезанных гранул пленок в аппарате Сокслета, а также методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре фирмы Hilger с призмой из NaCl в области длины волн $700\text{--}1900 \text{ см}^{-1}$.

Структуру модифицированного полиэтилена исследовали на дифрактометре УРС-50 методами ИК-спектроскопии и ядерно-магнитного резонанса. Микроскопическое исследование надмолекулярных структур модифицированного полиэтилена в пленках проводили в проходящем свете на микроскопе МИМ-8М, а структурную организацию полиэтилена в изделиях и блоках изучали в отраженном свете на поверхности, полученной при хрупком разломе образцов или изделий. Оценку деформируемости образцов модифицированного полиэтилена осуществляли термомеханическим методом на весах Каргина (нагрузка $0,250 \text{ кГ/см}^2$). Полученные образцы испытывали на растяжение на разрывной машине WPM-50, снабженной записывающим устройством (скорость движения нижнего зажима 50 мм/мин.) и на многократный изгиб. Образцы перед проведением испытания выдерживались длительное время при комнатной температуре и относительной влажности 0,65—0,75%.

Выходы

Химическое модифицирование олигомеров и полимеров в процессе переработки приводит к структурным изменениям, что позволяет в широких пределах регулировать физико-химические свойства модифицированных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Творогов, Диссертация, 1967.
 2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967, стр. 140.
 3. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Высокомолек. соед., А9, 1005, 1967.
 4. Л. Чиллаг, Г. Ставкан, И. Васвар, Ф. Клинг, М. С. Акутин, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 54, 361, 1967.
 5. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
 6. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Т. И. Патрикесева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 292, 1961.
 7. Т. И. Соловова, Механика полимеров, 5, 643, 1966.
 8. Б. Н. Артеменко, Диссертация, 1967.
-

STRUCTURAL-CHEMICAL EFFECTS AT PROCESSING OF POLYMERS

M. S. Akutin

Summary

Chemical modification of oligomers and polymers in course of their processing into articles has been considered. Variation of chemical nature of the initial oligomers brings about modification of network structure of setted products and regulation of their behavior. Heterogeneous graft-copolymerization in course of extrusion enables to regulate supermolecular organization and physico-chemical behavior of processed products.