

УДК 541.64:539

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТРУКТУРИРОВАННОГО  
ПОЛИЭТИЛЕНА*В. Г. Протасов, Н. К. Барамбай*

При исследовании механо-химического модифицирования полиэтилена (ПЭ) в процессе переработки в дисковом экструдере (ЭД) нами было обнаружено, что в присутствии некоторых непредельных мономеров, в частности малеинового ангидрида (МА), происходит интенсивное структурирование полимера. Был предложен механизм процесса, показана зависи-

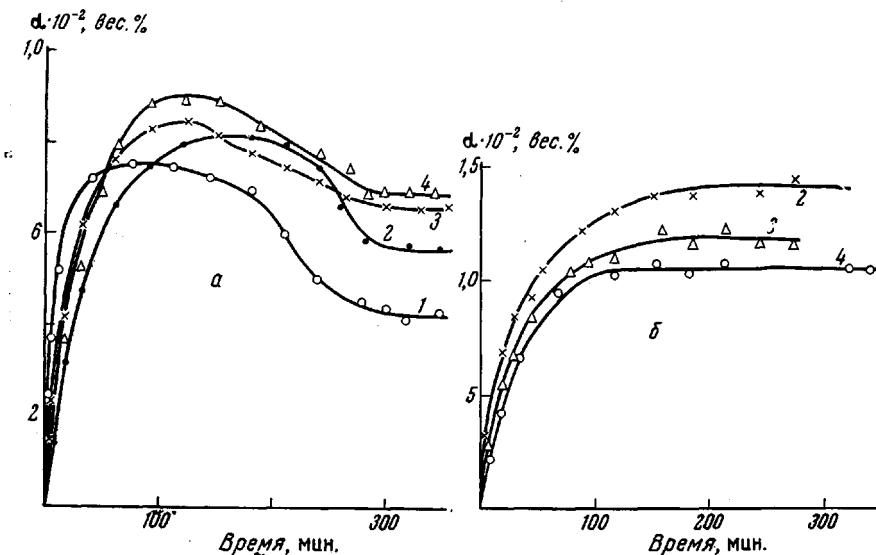


Рис. 1. Кинетика набухания СПЭ (а) и гель-фракции ПЭ (б) в о-ксилоле при содержании МА 2 (1), 5 (2), 10 (3) и 20% (4) при 75°

мость структурирования от концентрации мономера и продолжительности механического воздействия на полимер [1].

Данная работа посвящена исследованию характера образующихся поперечных связей (сшивок), структурных превращений и некоторых свойств структурированного полиэтилена (СПЭ).

Характеристика объектов исследования, условия проведения механо-химического модифицирования ПЭ в ЭД и методика определения степени структурирования даны в работе [1].

Набухание СПЭ в о-ксилоле определяли весовым методом при 75°.

Для исследования характера структурных превращений и изменения свойств СПЭ был применен комплекс методов, включающий рентгеноструктурный анализ, электронную микроскопию, дифференциальный термический анализ (ДТА), термомеханический метод, определение механических свойств и теплостойкости.

Поскольку полимеры, обладающие спиральной структурой, не растворяются при нагревании, если это не сопровождается разрывом поперечных связей, то естественно ожидать существенного изменения растворимости и набухания СПЭ с изменением концентрации сшивывающего компонента и продолжительности переработки.

На рис. 1, а представлены результаты исследования кинетики набухания ПЭ, структурированного МА. Кривые 1—4 имеют характер, типичный для ограниченного набухания, сопровождающегося экстрагированием из набухающего вещества растворимой фракции, что приводит к появлению максимума. С увеличением концентрации МА в исходной реакционной системе максимум набухания последовательно возрастает. Из сравнения начальных участков кривых 1, 3 и 4

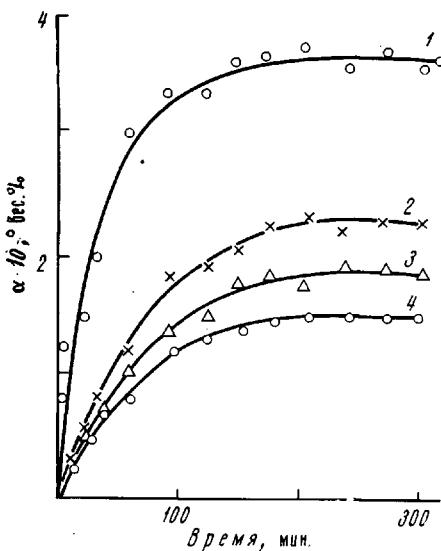


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика набухания в о-ксилоле при 75° гель-фракции ПЭ, спицтого 2% МА, в зависимости от числа циклов переработки. Здесь и на рис. 3, 5 номера кривых соответствуют числу циклов переработки

Рис. 3. Изменение степени кристалличности  $\alpha$  СПЭ в зависимости от содержания МА и продолжительности переработки

видно, что скорость набухания растет в обратном отношении к степени набухания. Это свидетельствует о том, что с увеличением концентрации МА в исходной системе не только увеличивается содержание гель-фракции, но и возрастает плотность поперечных связей в полимерной сетке. Кроме того, разность  $\alpha_{\max} - \alpha_\infty$  (предельные степени набухания при данной температуре до и после экстрагирования растворимой фракции соответственно) сначала падает, а затем вновь возрастает, что свидетельствует о соответствующих изменениях количества экстрагируемых компонентов.

Предположение о различной плотности поперечных связей в СПЭ, сделанное на основании данных о скорости набухания, подтверждают результаты исследования набухания выделенных гель-фракций СПЭ (рис. 1, б). Степень набухания геля возрастает обратно пропорционально концентрации МА.

С увеличением продолжительности механического воздействия не только увеличивается количество образующегося геля, как это было показано ранее [1], но и происходит рост плотности поперечных связей. Из рис. 2 видно, что  $\alpha$  уменьшается от кривой 1 к кривой 4. При этом разница в степени набухания между образцами, соответствующими кривым 1 и 4, больше чем в два раза. Гелю, полученному за один цикл переработки, соответствует наиболее высокое значение  $\alpha$  (кривая 1).

Вследствие пространственных ограничений, возникающих при образовании поперечных связей, включение поперечно связанных звеньев в кри-

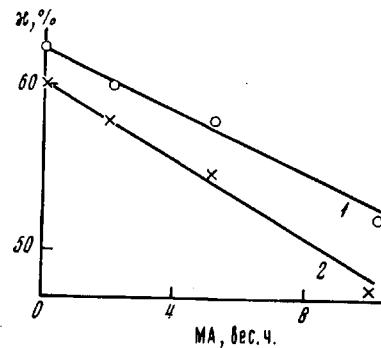


Рис. 3

сталлическую ячейку затрудняется, что естественно приводит к изменению процесса кристаллизации и характера кристаллических структур.

В связи с этим было изучено влияние механо-химического структурирования ПЭ МА на степень его кристалличности. Для этой цели было проведено рентгено-структурное исследование СПЭ, сшитого различными количествами МА и при разной продолжительности переработки без последующего экстрагирования растворимых компонентов. Степень кристалличности была определена по методике [2].

Таблица 1  
Данные ДТА для ПЭ и СПЭ

Образец ПЭ, сшитый при содержании МА, %	Дополнительные условия	Температура плавления, °С	Температурный интервал плавления, °С
0		115	91—121
2		117	104—123
5		116	98—122
10		113	96—117
5	За 1 цикл пере- работки	116	98—122
10	»	113	96—117
5	За 2 цикла пере- работки	115	95—120
10	»	111	91—116
5	До растяжения	113	96—117
10	»	111	91—116
5	После растяжения	115	96—120
10	»	114	94—118

Рентгено-структурный анализ показывает (рис. 3), что степень кристалличности чистого ПЭ после первого и второго цикла переработки в ЭД незначительно уменьшается. Очевидно, это связано с падением молекулярного веса полимера в результате механодеструкции и некоторым увеличением разветвленности в результате реакций межцепного обмена макрорадикалов ПЭ. Введение МА приводит к несколько большему снижению кристалличности, причем с увеличением концентрации МА кристалличность линейно снижается. При повторном цикле переработки, что соответствует увеличению содержания гель-фракции и плотности поперечных связей, кристалличность снижается еще значительно. Приведенные данные свидетельствуют о том, что образование поперечных связей в ПЭ затрудняет кристаллизацию из расплава, причем затруднения тем больше, чем выше плотность поперечных связей.

Поперечные связи, приводящие к некоторой аморфизации ПЭ, оказывают также влияние на размеры и совершенство кристаллических образований. Изменение кристалличности и характера кристаллических образований, как известно, вызывает изменение свойств полимера, в частности температуры плавления. Поскольку процесс плавления ПЭ сопровождается тепловыми эффектами, то для его изучения был использован метод ДТА. Как видно из табл. 1, для ПЭ, сшитого различными количествами МА, с увеличением концентрации МА в исходной реакционной смеси температура плавления сначала повышается, а затем падает. Соответственно изменению температур плавления интервалы плавления также смещаются в область сначала более высокой, а затем низкой температуры. По-видимому, такое изменение температуры плавления объясняется следующим обстоятельством. При малых степенях сшивания, когда поперечные связи редки, они не препятствуют упаковке полимерных цепей в кристаллы, а напротив, способствуют образованию более совершенных и крупных кри-

сталлов. Здесь, вероятно, играет роль сближение и фиксация макромолекул вследствие спшивания, которое приводит к увеличению общей энергии межмакромолекулярного взаимодействия. Поперечные связи, образующие узлы жесткости, не оказывают пока существенного влияния вследствие их редкого расположения. Дальнейшее увеличение плотности поперечных связей приводит к понижению температуры плавления. Очевидно, при большой концентрации поперечных связей участки цепочек, укладываю-

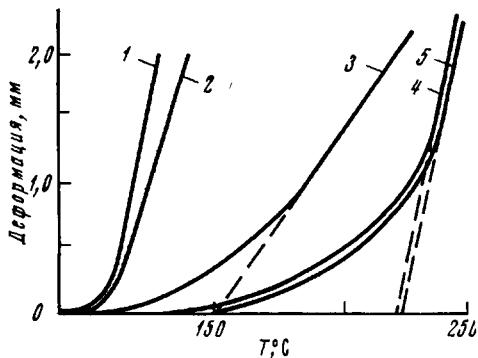


Рис. 4. Термомеханические кривые СПЭ, спитого при содержании МА 0 (1); 2 (2); 5 (3); 10 (4) и 20% (5)

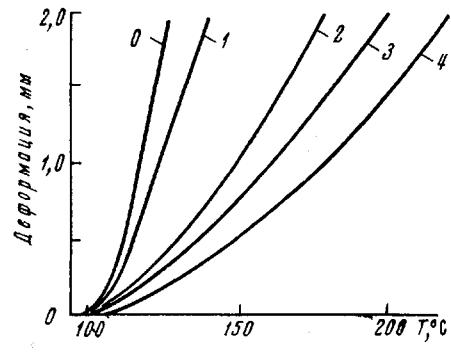


Рис. 5. Термомеханические кривые ПЭ, спитого 2% МА. 0 — исходный ПЭ

щиеся в кристаллические ячейки, становятся короче, а узлов в сетке, препятствующих установлению упорядоченности при упаковке полимерных цепочек, больше. Все это вызывает напряжения, препятствующие образованию крупных и совершенных кристаллов в полимере.

При электронно-микроскопическом исследовании СПЭ видна ламеллярная структура, типичная для закристаллизованного из расплава ПЭ. Однако наблюдаемые структурные элементы значительно мельче и менее четки.

Увеличение продолжительности переработки в ЭД, вызывающее как увеличение спицой фракции, так и повышение плотности поперечных связей, еще больше затрудняет кристаллизацию и приводит к дальнейшему снижению температуры плавления (табл. 1). Температура плавления ПЭ, спитого 10% МА (111 и 113°), соответствует кристалличности 48 и 52%, что хорошо согласуется с данными Ки [3].

Из данных табл. 1 также видно, что ориентационные явления при одностороннем растяжении СПЭ на 200% на холода способствуют образованию более совершенных кристаллических структур.

Одним из последствий структурирования ПЭ является повышение его теплостойкости. Плавление полимеров, как известно, сопровождается их течением. В пространственно-спицых полимерных структурах возможно лишь химическое течение [4], обусловленное разрушением поперечных связей. Деформация сеток без разрушения химических связей, очевидно, может осуществляться только в рамках конформационных возможностей линейных участков сетки, о чем свидетельствуют результаты термомеханического анализа (рис. 4). Размягчение СПЭ происходит в области температуры плавления ПЭ. Однако течение структурированных образцов затруднено и по мере структурирования течение начинается при более высоких температурах. При этом в сильно спицых образцах деформация незначительна вплоть до 150—200° и обусловлена лишь подвижностью сетки. После 200° вплоть до 240° угол наклона кривых заметно возрастает. Постепенное увеличение интервала между началом размягчения и течением может быть связано с возрастанием размеров трехмерных фрагментов и, соответственно, эффективной вязкости системы, а при образовании

единой сетки течение возникает только при температуре, соответствующей ее термомеханическому разрушению.

С увеличением степени структурирования и плотности сеток при увеличении продолжительности переработки течение полимера все более затрудняется (рис. 5). Эти результаты хорошо согласуются с данными по набуханию гелей соответствующих образцов (рис. 2).

Интересно отметить своеобразие течения сеток, образованных не за счет термического воздействия, как это обычно бывает при термоотверже-

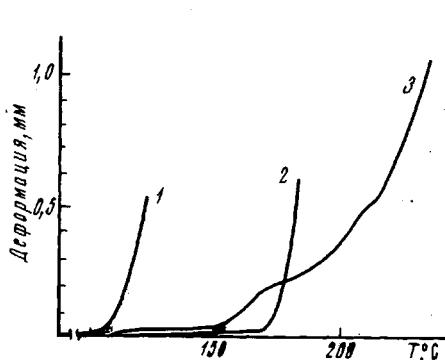


Рис. 6. Термомеханические кривые ПЭ (1), геля ПЭ, спицтого 10% МА (2), и ПЭ, спицтого 10% МА (3)

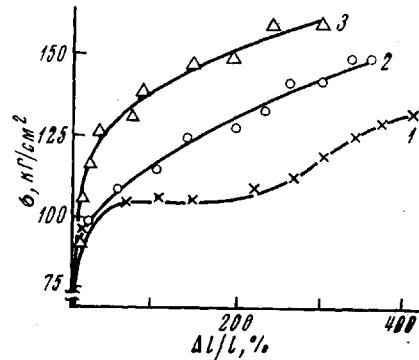


Рис. 7. Зависимость относительного удлинения  $\Delta l / l$  от напряжения  $\sigma$  для неспицтого (1) и спицтого 5 (2) и 10% МА (3) ПЭ

дении или вулканизации, а воздействия механического. Из рис. 4 следует, что при малом количестве структурирующего агента (МА) и образовании все более крупных трехмерных фрагментов, возможно связанных между собой, в свою очередь, редкой сеткой химических связей, течение хотя и начинается при примерно одной и той же температуре, но все более затрудняется. Это может быть связано с увеличением размеров взаимопе-

Таблица 2

Зависимость механических свойств ПЭ и СПЭ от температуры

Концен- трация МА, %	Число циклов перера- ботки в ЭД	Предел прочности при растя- жении ( $\kappa\text{Г/см}^2$ ) при температуре, $^{\circ}\text{C}$			Относительное удлинение (%) при температуре, $^{\circ}\text{C}$		
		20	100	150	20	100	150
0	1	130,0	*	22,0	440	210	*
0	4	127,0	*	—	412	—	*
2	1	128,0	*	22,3	441	240	*
2	2	132,0	18,9	25,0	420	300	160
2	3	141,0	22,3	27,5	400	310	280
2	4	153,0	35,7	34,3	347	265	270

\* Образцы текут.

ремещающихся при течении фрагментов и с увеличением плотности пространственных связей между этими фрагментами, разрыв которых требует все большей тепловой активации.

В рассмотренных случаях мы имеем дело с системами, состоящими из линейного полимера, находящегося в объеме пространственной сетки (так называемыми системами «змея в клетке»). Соотношение этих компонентов меняется от образца к образцу, что искажает картину термомеханики

геля. После вымывания из них растворимой фракции и прессования при  $280^\circ$  и давлением  $70 \text{ кГ/см}^2$  с последующим медленным охлаждением под давлением течение геля (рис. 6) начинается при  $\sim 170^\circ$  и по характеру близко к течению чистого ПЭ. Можно предположить, что при прессовании геля в пленку произошло разрушение общей сетки на отдельные фрагменты и течение осуществлялось перемещением отдельных фрагментов сеток. Для нераздельной смеси, где сохранилась пространственная сетка (без прессования), наличие линейного полимера в ее объеме обеспечивает размягчение при более низкой температуре, а течение начинается при существенно более высокой, соответствующей термораспаду пространственной сетки.

Из рис. 7 видно, что у СПЭ наблюдается возрастание предела прочности при растяжении и падение относительного удлинения, обусловленное наличием пространственной сетки.

Однако наиболее существенно влияние поперечных связей проявляется при повышенных температурах. Из табл. 2, где представлена зависимость механических связей ПЭ и СПЭ от температуры, видно, что при  $100^\circ$  прочность СПЭ возрастает на 13–55% в сравнении с исходным, тогда как при  $20^\circ$  — всего лишь на 1,5–17,7%. При температуре  $150^\circ$  исходный и слабосшитый ПЭ плавятся и текут, а показатели механических свойств СПЭ мало изменяются в сравнении с таковыми при  $100^\circ$ .

Оценка теплостойкости СПЭ по изменению формоустойчивости трубок диаметром 10 мм, толщиной стенки 1,2 мм и высотой 55 мм при скорости нагрева 2,5 град/мин показала, что СПЭ сохраняет форму при повышении температуры до  $300^\circ$  и выше, вплоть до термического разложения.

## Выходы

Механо-химическая переработка полиэтилена в присутствии малеинового ангидрида приводит к образованию пространственных структур и соответствующему изменению свойств этого полимера.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
15 X 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Протасов, Диссертация, 1968.
2. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Пласт. массы, 1965, № 8, 50.
3. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. М. Клейна, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 108, 662, 1956.

## STUDY OF THE PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLYETHYLENE

V. G. Protasov, N. K. Baramboym

### Summary

The nature of structural transformations and the mechanical properties of polyethylene (PE) cross-linked with maleic anhydride during disc extruder processing have been studied. The dependence of the gel-formation in PE and the nature of cross-linked structures on the cross-linking agent content and the mechanical treatment parameters has been established. The influence of mechanical cross-linking on the supermolecular structure of PE has been demonstrated. Cross-linking leads to considerable increase of heat resistance and to a change of mechanical properties.