

УДК 541. 64:542.952

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА АНИЗОДИАМЕТРИЧНЫМИ
ПРИВИТЫМИ СТРУКТУРАМИ

A. И. Куриленко, В. Н. Калинин

Пленки полиэтилена (ПЭ) высокого давления модифицировали привитой полимеризацией акрилонитрила и винилиденхлорида, затем подвергали ориентационной вытяжке при температурах, превышающих температуры плавления ПЭ и стеклования привитых полимеров. В этих условиях образуются ориентированные структуры ПЭ и привитых полимеров, которые образуют «каркас», предотвращающий релаксацию ориентированных структур ПЭ и усадку вытянутых образцов при нагреве в свободном состоянии выше температуры плавления ПЭ. Аддитивный вклад ПЭ и привитых структур поликарбонитрила и поливинилиденхлорида в прочность и податливость пленок обуславливает особенности их механических свойств.

Изучение прямыми структурными методами процессов формирования гетерогенной структуры полимерных ориентированных материалов, модифицированных прививкой поликарбонитрила (ПАН) и поливинилиденхлорида (ПВДХ), и анализ их механических свойств [1–3] позволили экспериментально обосновать предложенную [4] модель физико-химических свойств привитых материалов. Согласно модели, частицы микрофазы привитого полимера (привитые структуры) так же, как и надмолекулярные структуры матрицы функционируют в качестве многофункциональных «узлов» непрерывной по образцу сетки эластичных структур матрицы. В отличие от общепринятых сеточных моделей полимеров, усиленных наполнителями, принято, что узлы являются слабыми местами сетки, т. е. прочность и податливость материала аддитивно складывается из свойств матрицы и привитого полимера [5]. При вынужденно-эластической деформации материала узлы — надмолекулярные структуры — превращаются в фибриллы, а из привитых структур должны образоваться анизодиаметрические структуры, неотличимые по функциям от фибрилл. Эти структурные элементы способны не только выдерживать повышенные нагрузки, поданные на сетку, но и создавать устойчивый (при больших сжариваниях привитого полимера) «каркас» физически взаимодействующих дискретных структур, препятствующий свободной усадке ориентированной матрицы в условиях, при которых матрица размягчена, а привитой полимер нет. В этом заключается предполагаемое принципиальное отличие привитых структур от частиц усилителей типа сажи. Для проверки этого предположения были проведены опыты с пленками ПЭ высокого давления, к которым были привиты в среднем равномерно по сечению образца ПАН и ПВДХ.

Пленки вытягивали методом локального нагрева [6]. Степень вытяжки образца λ равна отношению конечной длины образца к начальной. Содержание привитого полимера в образцах ΔP выражали в процентах от веса ПЭ. Степень ориентации ПЭ и ПАН оценивали по величине дихроичного отношения R полос поглощения ИК-спектра в поляризованном свете в области 725 см^{-1} для ПЭ и 2247 см^{-1} — для ПАН. Кроме того, измеряли величины двулучепреломления пленок Δn . Поскольку величина двулучепреломления для ПАН значительно меньше, чем для ПЭ (с поправкой на

Таблица 1

Влияние температуры вытяжки на степень ориентации полимеров и прочность при -196° пленок ПЭ с привитым ПАН

Образец, №	ΔP , %	Вытяжка		$R_{\text{ПЭ}}$	$R_{\text{ПАН}}$	$\sigma, \text{kG/mm}^2 (-196^{\circ})$	$\sigma^*, \text{kG/mm}^2$
		T, °C	λ				
1	85	20	3,0	3,1	1,2	42	33,6
		85	3,0	3,1	1,2	39	33,6
		85	4,2	3,6	1,4	51	41,0
		150	2,8	2,3	1,4	19	26,0
		150	4,3	3,1	1,7	21	35,0
		150	7,0	3,5	2,7	32	44,6
		20	3,0	2,9	1,2	40	29,7
2	115	85	3,0	3,0	1,2	34	31,0
		85	4,5	4,2	1,6	37	42,0
		150	3,0	2,4	1,4	20	26,0
		150	4,5	3,1	2,0	32	36,0
		150	8,3	3,8	2,7	52	45,0
3	175	85	3,0	3,2	1,4	35	30,0
		150	6,0	3,8	2,8	64	45,0

Примечание. σ^* — прочность, рассчитанная по уравнению (2).

объемную долю ПЭ в образцах), измеренные величины ΔP приняты равными ΔP для ПЭ. Методика получения образцов и изучения их структуры и свойств описаны в [1–3].

Связь между характеристиками механических свойств привитого материала, матрицы и привитого полимера по модели [5] описывается уравнениями

$$\lambda = \lambda_1 - \varphi(\lambda_1 - \lambda_2), \quad (1)$$

$$\sigma = k_1 \lambda + \varphi(k_2 - k_1) \lambda_2, \quad (2)$$

где k — прочность изотропного полимера; φ — объемная доля привитого полимера в материале; индексом 1 и 2 обозначена матрица и привитой полимер соответственно; σ — прочность материала.

В табл. 1 сопоставлены величины σ привитых материалов, вытянутые при разных температурах, определенные экспериментально и рассчитанные по уравнению (2) ($k_2 = 14 \text{ кГ/мм}^2$ для ПАН, $k_1 = 11,5 \text{ кГ/мм}^2$ для ПЭ). Пленки ПЭ удается вытянуть в 4–5 раз. Привитые пленки вытягиваются при 20° меньше, в согласии с [1], потому что, как видно из табл. 1, вытяжка их при температуре ниже $T_c^{\text{ПАН}} = 90^{\circ}$ не сопровождается ориентацией ПАН, $R_{\text{ПАН}} = 1,1–1,2$. Однако при 150° , что на 40° выше температуры плавления ПЭ, достигаются значительно большие величины λ [6–8], причем ориентация ПЭ и ПАН тем больше, чем выше λ ; кроме того, во всех случаях степень вытяжки ПАН меньше, чем ПЭ. Поскольку ПАН более теплостоек и образует дискретные структуры, вытяжка его возможна при условии, что привитые структуры «воспринимают» (как узлы сетки ПЭ) поданную на образец нагрузку и, кроме того, «размягчены» нагревом или пластификатором. В этих условиях вытянутый до значительных λ_1 ПЭ приобретает модуль упругости, достаточный для ориентационной вытяжки ПАН. Из данных табл. 1 видно, что $R_{\text{ПАН}}$ растет с увеличением температуры вытяжки: при $\varphi = 0,58$ и 150° $R_{\text{ПАН}} = 2,8$, а $\lambda = 6$; при 85° $R_{\text{ПАН}} = 1,4$, а $\lambda = 3$. При меньших содержаниях ПАН в тех же условиях достигается меньшая вытяжка ПАН, хотя λ доходит до 8,3, что, вероятно, вызвано проскальзыванием макромолекул и частичным разрушением сетки (зависимость $R_{\text{ПАН}}$ от λ_2 при разных температурах одинакова [7]). Измерения прочности при -196° подтверждают заключения, сделанные на основа-

Таблица 2

Зависимость усадки и прочности привитых пленок от температуры вытяжки и отжига

$\Delta P, \%$	Вытяжка				Усадка			
	$T, ^\circ C$	λ	$\Delta n \cdot 10^2$	$\sigma_y, kG/mm^2$	$T, ^\circ C$	λ'	$\Delta n \cdot 10^2$	$\sigma_y, kG/mm^2$
ПЭ с привитым ПАН								
170	180	4,7	2,5	31,8	120	1,31	1,80	19,5
170	205	4,9	2,3	35,5	120	1,26	1,95	16,0
80	180	7,9	3,2	27,6	120	1,45	2,30	20,4
80	190	8,6	3,2	28,5	120	1,44	2,50	18,5
80	180	7,9	3,2	27,6	140	1,65	1,85	15,8
80	180	7,9	3,2	27,6	160	1,72	1,70	14,0
80	180	7,9	3,2	27,6	180	2,00	1,26	8,5
80	180	7,9	3,2	27,6	200	2,14	0,7	7,5
80	180	7,9	3,2	27,6	120	5,5*	0,26	4,8
80	20	3,1	—	—	120	2,1*	0,33	4,8
0	20	5,0	4,2	10,0	120	5,0	0	2,0
80	180	7,9	3,2	27,6	—	—**	—	3,2
ПЭ с привитым ПВДХ								
280	180	4,4	—	31,2	120	1,16	—	20,0
280	20	2,2	—	—	120	1,47	—	—
280	150	3,9	—	—	120	1,26	—	—
288	180	3,5	—	24,4	120	1,30	—	19,6

* Усадка при 120° в среде ДМФА.

** Образец усаживался при 120° ($\lambda'=1,45$), 150° ($\lambda'=1,65$) и 180° ($\lambda'=2,0$) на воздухе; в ДМФА при 120° ($\lambda'=4,2$).

ции изучения структуры вытянутых образцов методом ИК-спектроскопии. Прочности, рассчитанные по уравнению (2), находятся в удовлетворительном согласии с опытными значениями, если учесть возможность изменений $k_{\text{пл}}$ и $k_{\text{ПАН}}$ в процессе горячей вытяжки пленок, а также степень точности оценок $\lambda_{\text{пл}}$ и $\lambda_{\text{ПАН}}$ по величинам R . В большинстве случаев опытные величины с несколько больше рассчитанных. Только для вытянутых при 150° образцов 1 и 2 опытные с значительно ниже ожидаемых, что свидетельствует, как уже отмечалось, о несовершенстве структур и частичном разрушении сетки в процессе ориентации расплава ПЭ. При $\phi=0,58$ создается достаточно устойчивая усиленная пространственная структура. Сам факт образования предельно ориентированного ПЭ при 150° (что на 40° выше $T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}$) означает, что проверяемая модель правильно отражает основную особенность структуры материала.

В табл. 2 содержатся результаты измерений прочности при 20° , свободной усадки и двулучепреломления привитых образцов, вытянутых при повышенных температурах. Для проверки теплостойкости ориентированных структур пленки выдерживали в свободном состоянии при 120 – 180° ($T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}=110^\circ$). Исходная пленка ПЭ с $\lambda=5$ имеет $k=10 \text{ кГ/мм}^2$; при нагреве до 120° она полностью усаживается ($\lambda'=5$) и релаксирует ($\Delta n=0$), приобретая условную прочность $\sigma_y=2 \text{ кГ/мм}^2$ изотропного ПЭ. При 180° образец с $\Delta P=80\%$ удалось вытянуть в 7,9 раза и прочность его достигла $27,6 \text{ кГ/мм}^2$. После выдержки при 120° образец, усевший в 1,5 раза, сохранил значительную степень ориентации ПЭ (Δn снизилось с $3,2 \cdot 10^{-2}$ до $2,3 \cdot 10^{-2}$) и высокую $\sigma=20,4 \text{ кГ/мм}^2$. Аналогичные данные получены для образца с $\Delta P=170\%$. Прочность вытянутого в 4,9 раза при 205° образца с $\Delta P=170\%$ достигла при 20° $35,5 \text{ кГ/мм}^2$, что в 3,5 раза выше прочности предельно вытянутого исходного ПЭ (даже при 100° , когда ПЭ не имеет измеримой прочности, привитые образцы имеют $\sigma=10 \text{ кГ/мм}^2$). При 120° он усаживается менее чем на одну треть и сохраняет значительные $\Delta n=1,8 \cdot 10^{-2}$, $R^{\text{ПЭ}}=2,8$ – $3,2$ и $R^{\text{ПАН}}=1,8$ – $2,4$.

Таким образом, уже 80% ПАН резко повышает теплостойкость ориентированных структур ПЭ. Существенно, что увеличение времени выдержки при повышенной температуре от нескольких минут до часа не влияло на λ' и σ_y образцов. Повышение температуры отжига сопровождается ростом усадки и соответствующим снижением Δn и σ_y (например, после $200^\circ \lambda'=2,14$, $\Delta n=0,7 \cdot 10^{-2}$, $\sigma_y=7,5 \text{ кГ/мм}^2$), т. е. постепенным снижением степени ориентации ПЭ; однако даже после жесткой термообработки все еще сохраняются ориентированные структуры ПЭ и ПАН. Разрушить каркас удается только растворителем ПАН. Набухание пленок в ДМФА при 120° , когда ПЭ расплавлен, приводит к почти полной усадке образца с $\Delta P=80\%$, вытянутого при 120 и 180° (Δn падает на порядок).

Образцы с ПВДХ, вытянутые при 180° в 3,5–4,4 раза, тоже обладают повышенной теплостойкостью, они усаживаются при 120° только в 1,16–1,3 раза и имеют прочность $\sim 20 \text{ кГ/мм}^2$, что вдвое выше истинной прочности предельно вытянутого ПЭ (объемные доли ПАН и ПВДХ в образцах близки, так как плотность ПВДХ почти вдвое выше плотности ПЭ). Образец с ПВДХ, вытянутый при 20° , естественно, имеет большую величину усадки, чем вытянутый при 180° в отличие от образцов с ПАН. Очевидно, это связано со способностью ПВДХ (в отличие от ПАН) ориентироваться при холодной вытяжке привитых пленок [1–3].

Как видно из приведенных в табл. 1 и 2 результатов экспериментов, ориентационная вытяжка привитых материалов в условиях, обеспечивающих образование ориентированных привитых структур, позволяет, во-первых, достигать значительно больших предельных степеней вытяжки, во-вторых, резко повышать прочность материала и, в-третьих, повышать теплостойкость ориентированного материала до температуры размягчения привитого полимера. По существу привитые структуры становятся неотличимыми от фибрилл кристаллизующихся полимеров, имитируют их функции как усиителя и стабилизатора ориентированных аморфных структур матрицы. Это доказывает правильность предложенной [4] модели привитых материалов и имеет существенное значение для понимания механизма усиления полимерных материалов ориентационной вытяжкой и активными наполнителями.

Обычно прививку в материалах проводят так, что создается градиент ϕ по сечению: в поверхностном слое материала значения ϕ велики, а в глубине — малы. При определенных условиях [1, 8] малые значения $\phi \approx 0,01$ – $0,1$ способны предотвращать релаксацию предельно ориентированных структур расплавленной матрицы при фиксированной длине образца. Очевидно, в образцах с градиентом ϕ наружный слой может предотвращать усадку материала, а небольшая доля привитого в объеме полимера — релаксацию ориентированной расплавленной матрицы. В результате при сравнительно малых, средних по материалу, ϕ будет наблюдаться эффект стабилизации ориентированных структур.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
19 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 209, 144, 1973.
2. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Герасимов, В. Н. Калинин, Докл. АН СССР, 209, 648, 1973.
3. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Л. П. Круль, Л. Г. Кот, Высокомолек. соед., A16, 98, 1974.
4. А. И. Куриленко, Докл. АН СССР, 203, 1078, 1972.
5. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Докл. АН СССР, 217, 618, 1974; Докл. АН БССР, 16, 718, 1972.
6. А. В. Савицкий, Б. Л. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., A15, 1286, 1973.
7. А. Н. Савицкая, Диссертация, 1972.
8. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, Докл. АН СССР, 207, 401, 1972.