

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 7

УДК 541.64:539.3

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ОЛИГОМЕРАМИ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

*Хохлова Л. Л., Ярлыков Б. В., Акутин М. С.,
Архипова Н. В., Гнездилова Р. Б., Логунов В. М.,
Новиков В. У.*

Введение эпоксиолигомеров в ПЭ низкой плотности при их совместной переработке приводит к улучшению прочностных характеристик полимера, что связано со структурными изменениями в ПЭ и с химическим взаимодействием между ПЭ и эпоксиолигомером. Интенсивность взаимодействия, оцениваемая по изменению вязкостных свойств, зависит от эпоксидного числа олигомера. Методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии подтверждается наличие химического взаимодействия между полимером и вводимой добавкой.

Прочность, деформируемость, теплостойкость, химическая стойкость и другие свойства полимеров могут быть улучшены путем применения различных методов модификации. В ряде кабельных изделий при неизменности технологических и электрических характеристик требуется улучшение деформационно-прочностных свойств широко применяемого ПЭ низкой плотности (ПЭНП). Физическое модифицирование ПЭНП различными полимерами улучшает деформационно-прочностные и технологические свойства [1]. В последние годы широко используется метод легирования полимеров, т. е. совмещение исходного полимера с другим [2]. Исследование стойкости к растрескиванию при введении в ПЭНП низкомолекулярных компонентов посвящены работы [3, 4].

Изучая свойства полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), модифицированного эпоксиолигомером (ЭО), авторы работы [5] зафиксировали улучшение деформационно-прочностных свойств и снижение вязкости расплава. Указанный эффект был объяснен межструктурной пластификацией. Несмотря на то что ЭО относятся к реакционноспособным веществам, химического взаимодействия между полимером и ЭО обнаружено не было.

В то же время известно, что при введении мономеров и олигомеров, имеющих реакционноспособные функциональные группы, под влиянием больших механических нагрузок на расплав в процессе переработки происходит взаимодействие между добавкой и полимером, что в конечном счете и предопределяет изменение свойств готового изделия [6].

В связи с изложенным представлялось целесообразным исследовать влияние природы ЭО, который, практически не изменяя электрических свойств композиций, мог бы за счет взаимодействия с исходным ПЭНП изменить комплекс свойств конечного продукта. Предполагалось, что реализуемые при переработке условия деформирования смогут инициировать процесс взаимодействия ЭО с ПЭНП.

В качестве исходных полимеров были выбраны два ПЭНП (нестабилизированный ПЭ-1 и ПЭ-2, стабилизированный ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамином). Характеристики исходных образцов приведены ниже.

Образец	ПЭ-1	ПЭ-2
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,919	0,918
Показатель текучести расплава, $\text{г}/10 \text{ мин}$	0,28	0,21
Разрушающее напряжение при растяжении, $\text{кГ}/\text{см}^2$	150	147
Относительное удлинение при разрыве, %	676	690
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0001	0,0002
Диэлектрическая проницаемость	2,24	2,28
Средневязкостная молекулярная масса	66 000	53 000
Полидисперсность M_w/M_n	3,3	2,2
Разветвленность (количество групп CH_3 на 100 атомов С)	1,98	1,60
Степень кристалличности, %	72	57

В качестве легирующей добавки были выбраны эпоксиолигомеры с различным эпоксидным числом: диглицидиловый эфир резорцина (эпоксидное число 38,7), очищенная диановая смола на основе дифенилолпропана (ОДС) (24,3), резорцино-формальдегидная смола ЭПОФ-25 (18–20), циклоалифатическая смола (15). Для отверждения ЭО применяли метафенилендиамин, стехиометрическое количество которого рассчитывали по методике [7]. Композиции готовили на вальцах с диаметром валков 250 мм . Скорость вращения ведущего вала 25 $\text{мм}/\text{мин}$, фрикцион между валками 1 : 1,2. Сначала развалицовывали ПЭ и в развалицованный массу постепенно вводили ЭО. Время вальцевания 10–12 мин.

Показатель текучести расплава, физико-механические и электрические характеристики полимеров и композиций определяли по стандартным методикам, динамический модуль упругости E' – методом вынужденных резонансных колебаний в диапазоне температур от 20 до 200°. Температуру плавления определяли методом ДТА на пирометре Курнакова при скорости подъема температуры 6 град/мин.

Физические и химические превращения, происходящие в полимере при его модификации, исследовали методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрометре марки UR-10 на отпрессованных пленках толщиной 0,1 и 0,5 мм в диапазоне полос поглощения 400–4000 см^{-1} . Масс-спектрограммы снимали на установке MX-1320 при использовании системы прямого ввода образцов в ионный источник при 250 и 360°.

Для оценки структурных изменений на электронном микроскопе УЭМБ-100 исследовали поверхности сколов образцов.

Ранее было показано [8], что при введении эпоксиолигомеров в ПЭНП происходит улучшение его деформационно-прочностных характеристик и практически не изменяются вязкостные свойства расплава. При выдерж-

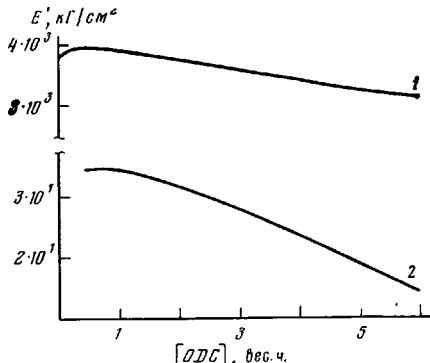


Рис. 1. Изменение динамического модуля упругости образца ПЭ-2 при 20° (1) и 140° (2) в зависимости от содержания в нем ОДС

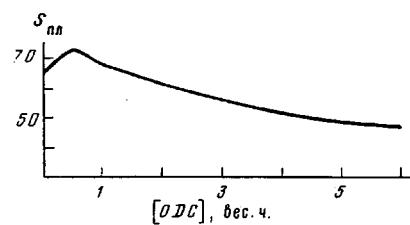


Рис. 2. Зависимость изменения $S_{\text{мел}}$ на термограммах от содержания ОДС в ПЭ-2

ке образцов в нормальных условиях было отмечено упрочнение композиции и повышение вязкости. Происходящие в полимере во времени изменения были объяснены упорядочением надмолекулярной структуры и частичным структурированием.

Динамический метод исследования является очень чувствительным к структурным особенностям полимеров. Поэтому именно этим методом было начато изучение выбранных образцов. Экспериментальные данные определения E' при 20 и 140° представлены на рис. 1.

Зависимость E' от содержания ЭО ярко проявляется при нормальной (20°) и повышенной температуре (140°). Понижение E' с увеличением содержания ЭО свидетельствует о том, что изменился характер взаимодействия между полимером и ЭО. При содержании 0,5–2,0 вес.ч. олигомер, обеспечивая подвижность структурных элементов, способствует их упорядоченности. Наблюдаемое понижение E' с увеличением содержания ЭО, по-видимому, связано с тем, что олигомер начинает работать как пластификатор. Рис. 1 (кривая 2) указывает также на некоторое сохранение вязкоупругих свойств композиций при температуре 140° , в то время как немодифицированный ПЭ находится в вязкотекучем состоянии. Полученные экспериментальные данные при 140° можно объяснить химическим взаимодействием между ПЭНП и ЭО.

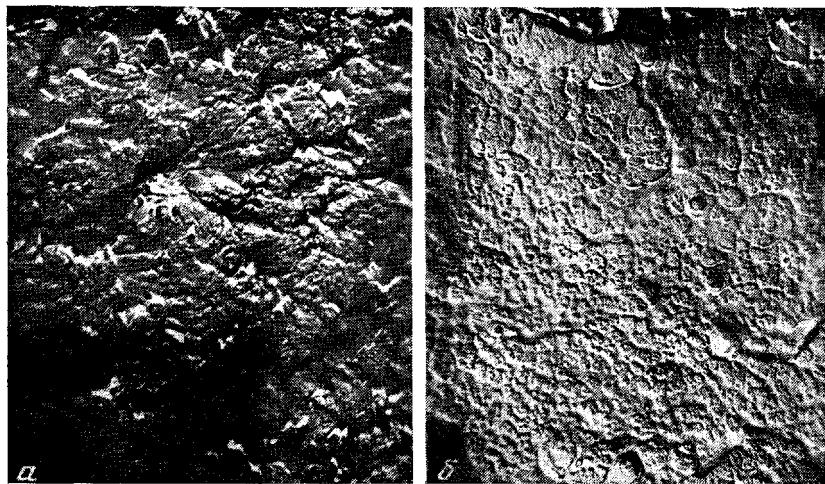


Рис. 3. Микрофотографии структуры ПЭ-2 (а) и композиции ПЭ-2+ОДС (б) ($\times 2000$)

Исследования структурных изменений методом ДТА показали, что $T_{\text{пл}}$ практически не зависит от содержания ЭО: для немодифицированного и модифицированного образцов $T_{\text{пл}}$ в пределах ошибки эксперимента оказалась равной 108° . При оценке степени кристалличности композиций по площади пика плавления $S_{\text{пл}}$ на термограммах модифицированных образцов в зависимости от содержания ЭО (рис. 2) наблюдается экстремальное изменение $S_{\text{пл}}$. Однако говорить, что этот пик обусловлен изменением степени кристалличности композиции при определенном содержании ЭО, было бы преждевременным, так как увеличение $S_{\text{пл}}$ для композиций ПЭ с 0,5 вес.ч. ЭО скорее может быть обусловлено обычным упорядочением структуры.

Таким образом, использованные методы анализа не зафиксировали изменения, которые могли бы объяснить имеющее место улучшение деформационно-прочных характеристик.

Можно было бы полагать, что искомая информация будет получена при непосредственном исследовании структурных особенностей образцов методом электронной микроскопии. Типичные результаты представлены на рис. 3. Из приведенных фотографий следует, что введение ЭО изменяет процесс формирования структуры, исключая появление крупномасштабных образований. Именно эти особенности структуры и обуславливают улучшение деформационно-прочных свойств полимера.

Исследование структурных изменений, проведенное методом ИК-спектроскопии, показало, что степень кристалличности, рассчитанная по полосе поглощения 1894 см^{-1} , увеличивается при введении в ПЭ-2 эпокси-

олигомера с 57% для чистого полимера до 70% для модифицированного, такое увеличение согласуется с данными ДТА. Это связано с тем, что ЭО способствует упорядоченности аморфной и кристаллической фаз.

Ранее нами было показано [8], что при хранении происходит уменьшение показателя текучести расплава композиции, что было объяснено химическим взаимодействием между ПЭ и ЭО. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние эпоксидного числа олигомеров на развитие процесса структурирования композиции. Из приведенных на рис. 4 данных следует, что в сопоставимых условиях интенсивность изменения

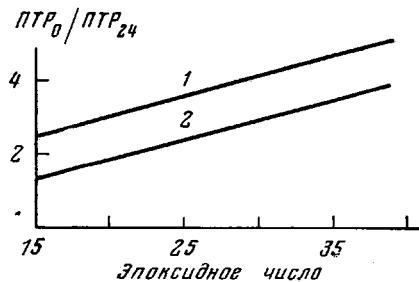


Рис. 4. Зависимость изменения отношения показателя текучести расплава (ПТР) композиций на основе ПЭ-1 (1) и ПЭ-2 (2) после изготовления к ПТР тех же композиций после 24 месяцев хранения их при 20° от эпоксидного числа ЭО

вязкостных свойств композиции прямо связана с эпоксидным числом. Наличие стабилизатора не мешает развитию процесса взаимодействия, но влияет на интенсивность протекания его: для ПЭ-2 характерно меньшее увеличение вязкости (рис. 4, кривая 2). Последнее, возможно, объясняется тем, что аминный стабилизатор блокирует свободные радикалы ПЭ, образующиеся при термомеханическом воздействии, и (или) контактирует с ЭО, связывая его и уменьшая число эпоксигрупп, вступающих в реакцию с радикалами полимера. При введении метафенилендиамина в композицию (в результате чего происходит отверждение ЭО) изменение вязкости не зависит от эпоксидного числа олигомера, и отношение ПТР₀ : ПТР₂₄ находится в пределах 1,2–1,33. Небольшое увеличение вязкости, по-видимому, связано с остатком в композиции непрореагировавших с метафенилендиамином молекул ЭО.

Совместная переработка ПЭ с ЭО приводит к химическому взаимодействию между полимером и олигомером, которое выявлено методом ИК-спектроскопии. Введение ЭО вызывает ряд изменений в спектре ПЭ: уменьшается оптическая плотность полос поглощения 888 и 1640 cm^{-1} , характеризующих ненасыщенность в ПЭ (рис. 5), увеличивается оптическая плотность полосы поглощения карбонильной группы (1720 cm^{-1}). Одновременно значительные изменения претерпевает и спектр ЭО. Количество эфирных связей (полосы поглощения 1039, 1190 и 1250 cm^{-1}) увеличивается в композиции ПЭ-2 с очищенной диановой смолой на основе дифенилолпропана в 2–3 раза по сравнению с чистым олигомером, а количество эпоксигрупп (полосы поглощения 916 и 970 cm^{-1}) уменьшается в ~10 раз. Указанные спектральные изменения могут быть объяснены уменьшением количества эпоксигрупп при модифицировании ПЭНП за счет раскрытия эпоксидного кольца и прививки ЭО к ПЭ по двойным связям.

Наличие взаимодействия между ПЭ и ЭО на примере ПЭ-2+ОДС также подтверждается результатами масс-спектрометрии. В таблице приведено распределение характеристических групп ионов, расположенных по степени водородной ненасыщенности, в продуктах пиролиза в процентах от полного ионного тока (ШИТ) для исследуемого образца в сравнении с немодифицированным ПЭ-2.

Для ПЭНП наиболее представительными группами являются $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ и $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ [9]. В модифицированном образце при температуре пиролиза 250° содержание этих групп понижается с 22,2 и 17,7% до 10,9 и 9,8%,

а при 360° — с 31,9 и 29,6% до 27,7 и 21,4%. Такое понижение выхода ионов C_nH_{2n+1} и C_nH_{2n-1} указывает на уменьшение вероятности разрыва связи С—С в модифицированном образце по сравнению с исходным ПЭ. Сравнение масс-спектров ПЭ-2 и композиции ПЭ-2+ОДС, полученных при 250° , позволяет идентифицировать в продуктах пиролиза композиции CO_2

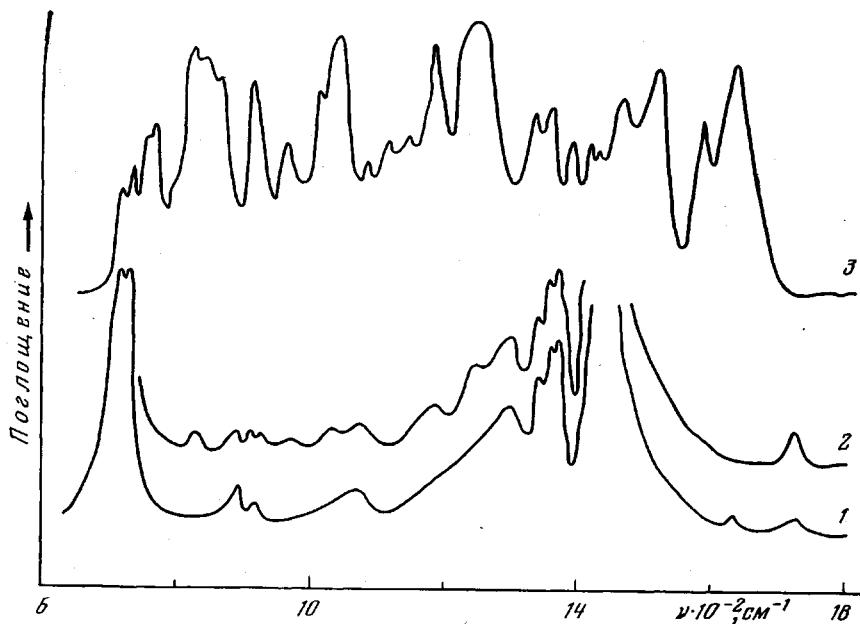


Рис. 5. ИК-спектры полос поглощения для ПЭ-2 (1), ПЭ-2+ОДС (2) и ОДС (3)

и фенол. Пик с массой 44, соответствующий углекислому газу, в ПЭ-2 составляет 5%, а в композиции увеличивается до 19%. В результате этого концентрация группы C_nH_{2n+2} увеличивается с 7,6 до 23,1%.

Состав продуктов пиролиза ПЭ-2 и композиции ПЭ-2 + ОДС

Тип иона	Состав продуктов пиролиза, % от ПИТ			
	ПЭ-2		ПЭ-2 + ОДС	
	250°	360°	ПЭ-2	ПЭ-2 + ОДС
C_nH_{2n+2}	7,6	23,1	2,8	3,0
C_nH_{2n+1}	22,2	10,9	31,9	27,7
C_nH_{2n}	9,0	5,7	17,4	12,2
C_nH_{2n-1}	17,7	9,8	29,6	21,4
C_nH_{2n-2}	6,2	13,3	7,0	7,4
C_nH_{2n-3}	5,8	3,7	5,9	6,1
C_nH_{2n-4}	1,9	3,3	0,7	8,4
C_nH_{2n-5}	2,4	3,6	1,0	2,2
C_nH_{2n-6}	1,8	3,7	0,4	1,0
C_nH_{2n-7}	5,2	3,2	0,5	2,0
C_nH_{2n-8}	1,5	1,5	0,2	0,9
C_nH_{2n-9}	1,6	1,2	0,3	1,2
C_nH_{2n-10}	9,7	1,3	0,4	1,8
C_nH_{2n-11}	7,4	15,7	1,7	4,6

В группе C_nH_{2n-4} наблюдается увеличение интенсивности тока для массы 94, которая была идентифицирована как фенол. По увеличению пиков с массой 149 и 150 в продуктах деструкции идентифицируется фенилглицидиловый эфир $CH_2=CH-CH_2-O-C_6H_5$ [10].

Диапазон регистрируемых масс в группах от C_nH_{2n-4} до C_nH_{2n-11} выше для композиции ПЭ+ОДС, чем для немодифицированного ПЭ-2.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт кабельной промышленности

Поступила в редакцию
4 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Barentsen, D. Heikens, Polymer, 14, 579, 1973.
2. М. С. Акутин, Н. Н. Филиппова, Е. Д. Лебедева, Т. Г. Ицкова, О. А. Бухтина, Пласт. массы, 4, 8, 1977.
3. М. Д. Пукшанский, А. Г. Сирота, Е. М. Бляхман, Т. Б. Виноградова, Пласт. массы, 10, 28, 1978.
4. С. Э. Насквитовская, М. Д. Медведеева, О. А. Макарова, А. С. Селезнев, В. И. Гусев, Пласт. массы, 8, 46, 1969.
5. Б. Н. Редченко, Е. Д. Лебедева, Н. В. Шмараева, М. Л. Кербер, М. С. Акутин, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 66, 236, 1970.
6. М. С. Тризно, Сб. Машины и технология переработки полимеров, ЛТИ им. Ленсовета, 1976, № 1, стр. 3.
7. Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара, В. М. Катаева, М. С. Акутина, т. 2, «Химия», 1969, стр. 81.
8. Л. Л. Хохлова, Б. В. Ярлыков, М. С. Акутин, В. У. Новиков, Д. С. Парфенова, Пласт. массы, 1979, № 7, 26.
9. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Масс-спектрометрия в органической химии, «Химия», 1972.
10. И. М. Лукашенко, Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский, Г. А. Калинкевич, Н. М. Ковалева, В. П. Батизат, Высокомолек. соед., A18, 1333, 1976.

MODIFICATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE BY OLIGOMERS UNDER THERMOMECHANICAL ACTION

*Khokhlova L. L., Yarlykov B. V., Akutin M. S., Arkhipova N. V.,
Gnezditova R. B., Logunov V. M., Novikov V. U.*

Summary

An introducing of epoxy oligomers in low density PE during their joint proceeding leads to the improvement of strength characteristics of polymers that is related with structural variations in PE and with a chemical interaction between PE and the epoxy oligomer. The intensity of the interaction evaluated from the variation of viscous properties, depends on the epoxy number of the oligomer. The existence of the chemical interaction between the polymer and the additive introduced has been confirmed using the IR- and mass-spectrometry.
