

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИ СШИТЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Стоянов О. В., Дебердеев Р. Я., Шмакова О. П.,
Светлаков Н. В.

Изучены особенности структурообразования ПЭ при его перекисном сшивании в покрытиях. Показано, что наблюдаемое экспериментально повышение плотности и степени кристалличности ПЭ при сшивании малыми количествами органической перекиси обусловлено главным образом формированием в полимере достаточно редкой сетки поперечных связей.

Полиолефиновые покрытия широко используют в различных областях техники [1]. Важная и все возрастающая роль при этом отводится порошковым материалам, получившим распространение в последние годы и определяющим новое направление в антикоррозионной технике [2]. Особое место среди порошковых материалов занимает ПЭ, широко применяемый для формирования покрытий различного назначения [2], поскольку обладает рядом ценных свойств и является одним из крупнотоннажных синтетических полимеров. Одним из путей повышения физико-химических и защитных свойств ПЭ-покрытий является их структурно-химическая модификация, заключающаяся в создании в них сетчатой структуры с помощью низкомолекулярных спивающих агентов перекисного типа [2–4]. Изучению структуры ПЭ, химически спитого с помощью органических перекисей, посвящен ряд работ [2, 5–7], в которых показаны общие закономерности изменения структурных характеристик ПЭ при сшивании и связанных с ними свойств [5]. Согласно имеющимся в литературе данным, сшивание ПЭ приводит к его аморфизации: уменьшению плотности, степени кристалличности, уменьшению размеров кристаллитов и росту их дефектности [5]. Однако исследования последних лет показывают, что сшивание ПЭ относительно малыми количествами перекиси может приводить не к уменьшению, а к росту плотности и кристалличности полимера [4, 8]. Механизм аномального совершенствования структуры ПЭ до настоящего времени в литературе не описан.

Цель настоящей работы – изучение особенностей структурной организации и механизма структурообразования ПЭ-покрытий, структурированных с помощью перекиси дикумила (ПДК) в процессе пленкообразования из порошковых композиций [4].

Исследовали нестабилизированные ПЭНП и ПЭВП марок 16803-070 и 20806-024 соответственно в виде порошков с размером частиц не выше 250 мкм. ПДК вводили диффузионным способом из толуольного раствора. Методики получения покрытий, измерения плотности d , степени кристалличности Φ_k , содержания гель-фракции в ПЭ описаны в работе [4]. Размеры кристаллитов рассчитывали по уравнению Шеррера [9]. Теплофизические исследования проводили на микрокалориметре ДСМ-2 при скорости повышения температуры 12,5 град/мин. Морфологические картины получали на электронном микроскопе марки «Tesla BS-500». Приготовление образцов для микроскопии осуществляли по методикам [10, 11]. Густоту сшивки, характеризуемую величиной междузлового отрезка M_c , оценивали с помощью уравнения Флори – Ренера [12] из изотерм сорбции системы ПЭНП – α -ксилол, а также по равновесному модулю упругости, полученному оптико-механическим методом [13]. Измерения в обоих случаях проводили при 120°. Образцы золь-фракции получали перекристаллизацией растворимой части спитого ПЭ этиловым спиртом из толуольного раствора. Вискосиметрическую ММ золя определяли в тетралине при 130° и рассчитывали по уравнению Марка – Хаувинка [14, 15].

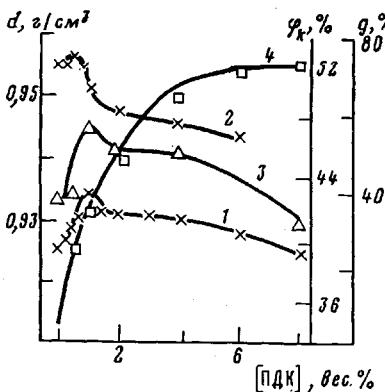


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости плотности (1, 2), степени кристалличности (3) и содержания гель-фракции (4) покрытий из ПЭНП (1, 3, 4) и ПЭВП (2) от содержания ПДК: 1, 3, 4 – структурирование при 180° в течение 60 мин, 2 – структурирование при 200° в течение 15 мин

Рис. 2. Зависимость эффективных размеров кристаллитов ПЭНП в направлениях 110 (1) и 200 (2) от содержания ПДК

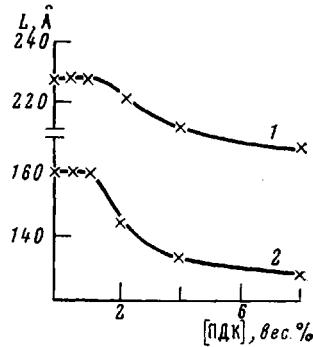


Рис. 2

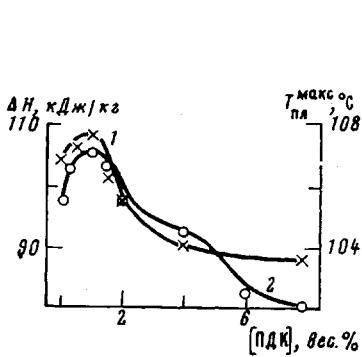


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости удельной теплоты (1) и максимальной температуры плавления (2) покрытий из ПЭНП от содержания ПДК

Рис. 4. Типичные термограммы плавления образцов гель-фракции ПЭНП, полученных из покрытий, структурированных 1 (1), 4 (2) и 8 (3), вес. % ПДК

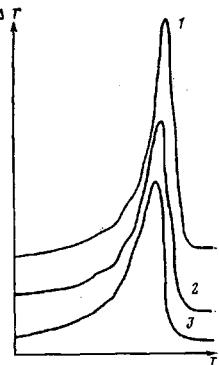


Рис. 4

Измерение d образцов покрытий из ПЭНП и ПЭВП показало, что структурирование материалов относительно малыми добавками ПДК (до 1 и 0,5 вес. % соответственно) вызывает ее постепенное повышение (рис. 1). При дальнейшем же увеличении концентрации ПДК в полимере, а следовательно, и величины гель-фракции (рис. 1), d падает. Такой характер зависимости, по-видимому, обусловлен тем, что структурирование исследуемых материалов малыми добавками ПДК способствует реализации в них более высокой степени структурной упорядоченности. Это предположение подтверждается ростом рентгеновской $\varphi_{\text{к}}$, максимум которой для ПЭНП приходится на 1 вес. % ПДК (рис. 1). Расчет эффективных размеров кристаллитов по рентгеновским данным показал, что они практически не уменьшаются до содержания ПДК, равного 1 вес. %, и понижаются при дальнейшем повышении концентрации спивающего агента (рис. 2). Это также позволяет предположить, что образующаяся сетка при спивании ПЭ в процессе пленкообразования достаточно редка и не препятствует кристаллизации полимера. Образование в ПЭ редкосетчатой структуры при пленкообразовании из порошковых систем, по-видимому, способствует частичное взаимодействие полимерных и пероксидных радика-

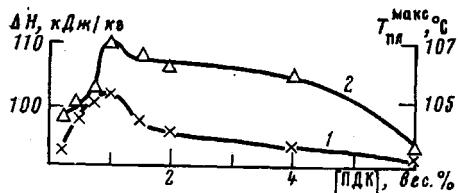


Рис. 5. Зависимости удельной теплоты (1) и максимальной температуры (2) плавления образцов гель-фракции ПЭНП от содержания ПДК

лов с кислородом воздуха, что снижает эффективность спшивания полимерной матрицы.

Зависимость удельной теплоты ΔH и максимальной температуры плавления $T_{пл}^{макс}$ кристаллической фазы покрытий из ПЭНП от концентрации ПДК подтверждает описанные выше результаты (рис. 3). Наблюдается рост ΔH и $T_{пл}^{макс}$ до концентрации ПДК 1 вес.%, что также свидетельствует о совершенствовании надмолекулярной структуры полимера [16], модифицированного относительно малыми добавками спивающего агента.

Калориметрическое исследование образцов гель-фракции ПЭНП также показало, что сетка, реализующаяся в полимере, редка и не препятствует кристаллизации макромолекул даже в полностью спитом материале. Это следует из вида термограмм образцов гель-фракции (рис. 4), имеющих ярко выраженные эндотермические пики плавления кристаллической фазы, и найденных по этим пикам ΔH и $T_{пл}^{макс}$ (рис. 5). Можно видеть, что ΔH и $T_{пл}^{макс}$ имеют максимум в зависимости от концентрации ПДК, приходящейся на 1 вес.%, и образец, следовательно, обладает наиболее совершенной структурой [16].

Электронно-микроскопические исследования химически спитых покрытий из ПЭНП свидетельствуют о том, что морфология структурированного полимера практически не отличается от морфологии исходного (рис. 6) до концентрации спивающего агента, равной 2 вес.%. Из микрофотографий видно, что неструктуренный образец (а) и спитый 2 вес.% ПДК (б) имеют ярко выраженную сферолитную структуру, переходящую в мелкокристаллическую у материалов, модифицированных большими (> 2 вес.%) добавками ПДК (в, г). Следует отметить, что для исходного образца наблюдаются кольцевые сферолиты, а для спитого 2 вес.% ПДК – радиальные.

Для выявления причин, обусловливающих структурообразование ПЭ при перекисной модификации, нами была непосредственно оценена густота пространственной сетки в структурированных образцах и изучен ряд свойств золь-фракции спитых материалов, во многом отражающих топологию формируемых сетчатых структур. Анализ густоты спивок подтвердил предположение о редкосетчатой организации, реализующейся в ПЭ при получении покрытий. Так, значения M_c для ПЭНП при спивании материала относительно малыми добавками ПДК велики (таблица). Уменьшаясь с ростом количества ПДК, они тем не менее остаются достаточно значительными. Это согласуется с изменением d и φ_k полимера,

Характеристика густоты пространственной сетки покрытий из ПЭНП*

[ПДК], вес.%	Равновесный модуль упругости при 120°, МПа	$M_c \cdot 10^{-3}$, г/моль	Число звеньев между спивками
1,0	–	11,04	793
2,0	–	7,74	552
4,0	1,80	5,02	400
8,0	2,63	3,48	250

* Значения M_c для образцов, спитых 1 и 2 вес.%, находили из изотерм сорбции.

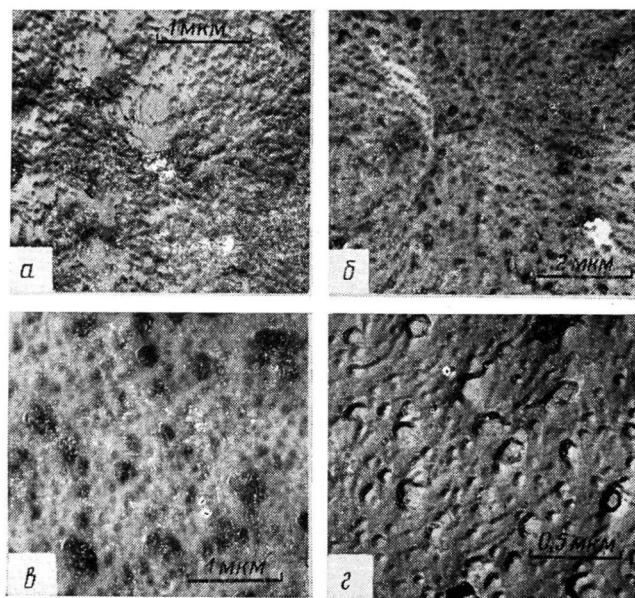


Рис. 6. Морфология покрытий из ПЭНП: сферолитная структура исходного полимера (a) и структурный рельеф образцов, спищих 2 (б), 3 (в) и 8 вес.% ПДК (г)

указывающим на то, что аморфизация, претерпеваемая ПЭ при формировании покрытий, незначительна. Описанный выше эффект совершенствования структуры при спшивании ПЭ относительно малыми количествами перекиси, по-видимому, может быть объяснен неоднородностью расплава полимера, наличием в нем областей с различной степенью упорядоченности, из которых при охлаждении формируется кристаллическая фаза. При этом, вероятно, в полимерной матрице существуют неустойчивые ассоциаты, в большей степени подверженные разрушению в результате тепловых флуктуаций. Можно предположить, что спивки фиксируют, «замораживают» порядок в ассоциатах, ограничивая подвижность кинетических элементов, что аналогично понижению температуры. Все это приводит к реализации более высокой степени упорядоченности в ПЭ при охлаждении расплава в условиях достаточно редкой химической сетки.

Следует также отметить, что на изменение Φ_k в сторону ее увеличения влияет определенная степень окисленности ПЭ [17], имеющая место при формировании как немодифицированных, так и (в большей мере) структурированных покрытий, что приводит к образованию дополнительной физической сетки водородных связей. Однако, по нашему мнению, окисление нельзя считать определяющим фактором в повышении Φ_k и d ПЭ, так как описанные эффекты наблюдали ранее на образцах, технология получения которых исключает свободный доступ воздуха к их поверхности в процессе структурирования [8, 18]. В то же время чрезвычайно малые величины эффектов в работе [8] обусловлены реализацией в бескислородных условиях высоких степеней спивки уже при введении малых (0,5 вес.%) добавок спивающего агента. В силу этого влияние на кристаллическость степени спивки от 0 до 60% осталось неизученным.

Кинетические факторы, обуславливающие формирование в исходных и модифицированных системах структур с разной степенью отклонения от равновесного состояния (что связано с условиями их охлаждения и различием в необходимых для кристаллизации степенях переохлаждения расплава), также, по-видимому, не могут быть причиной наблюдавшихся аномалий. Так, по данным работы [8], экстремальная зависимость Φ_k образцов от содержания перекиси сохраняется и после их отжига.

Изучение ММ образцов золь-фракции покрытий из ПЭНП и ее теплофизических характеристик, таких как ΔH и $T_{пл}^{max}$ от концентрации ПДК

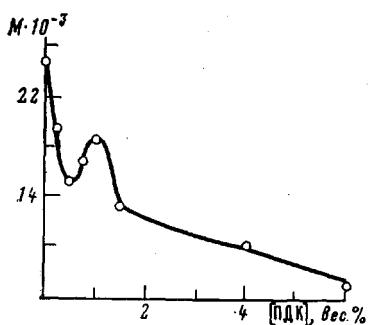


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость ММ золь-фракций покрытий из ПЭНП от содержания ПДК

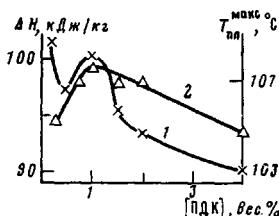


Рис. 8

Рис. 8. Зависимости удельной теплоты (1) и максимальной температуры (2) золь-фракции ПЭНП от содержания ПДК

(рис. 7, 8), показало, что ММ с ростом содержания ПДК до 0,5 вес. % уменьшается, затем возрастает, достигая локального максимума при 1 вес. % ПДК, и снова монотонно понижается при дальнейшем увеличении содержания структурирующей добавки в полимере.

Известно, что в общем случае после появления в системе гель-фракции ММ золя с увеличением суммарной концентрации сшивок в полимере монотонно падает. Однако при широком ММР, каким обладает большинство промышленных марок ПЭ (в том числе и используемые нами), монотонный характер падения ММ золя нарушается. Это иллюстрируется идеализированной моделью, включающей две достаточно узких фракции — высоко- и низкомолекулярную. Первоначальное уменьшение ММ, по-видимому, обусловлено тем, что при структурировании ПЭ малыми добавками ПДК (до 0,5 вес. %) сшиванию в силу большей вероятности подвергаются макромолекулы с наиболее высокими ММ. Вероятно, в этих условиях данный процесс основной. В области концентраций ПДК от 0,5 до 1 вес. % в процесс структурирования, по-видимому, вовлекаются макромолекулы с более низкой ММ, причем часть из них, оставаясь в золе, способствует росту его ММ. Дальнейший рост содержания сивающего агента, приводящий к росту густоты пространственной сетки и сшиванию макромолекул с более низкой ММ при одновременном возрастании доли деструкционных процессов [5], способствует уменьшению ММ золя.

Калориметрическое исследование образцов золь-фракции ПЭНП показало, что вид кривой зависимости ΔH от содержания ПДК аналогичен изменению ММ (рис. 8), т. е. степень ее кристалличности имеет локальный экстремум при 1 вес. % ПДК. В этой же точке наблюдается экстремум $T_{пл}^{max}$. Это свидетельствует о наиболее совершенной структуре данных образцов.

Итак, в области малых концентраций ПДК в ПЭ идут процессы, приводящие к совершенствованию его структурной организации, обусловленные главным образом формированием в полимере достаточно редкой химической сетки и изменением характеристик золь-фракции. Дальнейший рост густоты сшивок приводит к постепенному подавлению кристалличности ПЭ, причины которого подробно описаны в литературе [5, 19].

В заключение авторы благодарят Г. В. Королева за полезные советы и помощь при проведении и обсуждении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Белый В. А., Довгяло В. А., Юркевич О. Р. Полимерные покрытия. Минск: Наука и техника, 1976. 416 с.
- Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Л.: Химия, 1979. 256 с.
- Яковлев А. Д., Колесниченко В. В., Евстигнеев В. Г. Лакокрасоч. материалы и их применение, 1973, № 2, с. 32.

4. Дебердеев Р. Я., Стоянов О. В., Светлаков Н. В., Полянский А. А., Шмакова О. П., Губанов Э. Ф., Кашаев Р. С. Лакокрасоч. материалы и их применение, 1983, № 6, с. 19.
5. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойства полиолефинов. Л.: Химия, 1974. 176 с.
6. Brower P. V., Naylor K. L., Phillips P. I. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 2, p. 282.
7. Мамедов Р. И., Садых-Заде С. И., Рустамова Ж. О. Азерб. хим. журн., 1971, № 3, с. 72.
8. Kunert K. A., Soszynska H., Pislewski N. Polymer, 1981, v. 22, № 10, p. 1355.
9. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 94 с.
10. Лебедев Е. В., Липатов Ю. С., Безрук Л. И. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наук. думка, 1975, с. 3.
11. Безрук Л. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2046.
12. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
13. Зуев Б. М., Степанов С. Г., Корчев А. А. В кн.: Исследования по теории пластин и оболочек. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1966, вып. 4, с. 550.
14. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Аликанов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.-Л.: Химия, 1964. 188 с.
15. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 336 с.
16. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
17. Мартынов М. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛТИ, 1967. 10 с.
18. Manly T. R., Qayyum M. M. Polymer, 1971, v. 12, № 2, p. 176.
19. Иржак В. И., Розенберг Ю. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14.VI.1984

FEATURES OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF CHEMICALLY CROSSLINKED POLYETHYLENE COATINGS

Stoyanov O. V., Deberdeev R. Ya., Shmakova O. P., Svetlakov N. V.

Summary

The features of structurization of PE during its peroxide crosslinking in coatings have been studied. The experimentally observed increase of the density and crystallinity of PE during crosslinking with small amounts of organic peroxide is shown to be a result mainly of formation of the rather thin network.