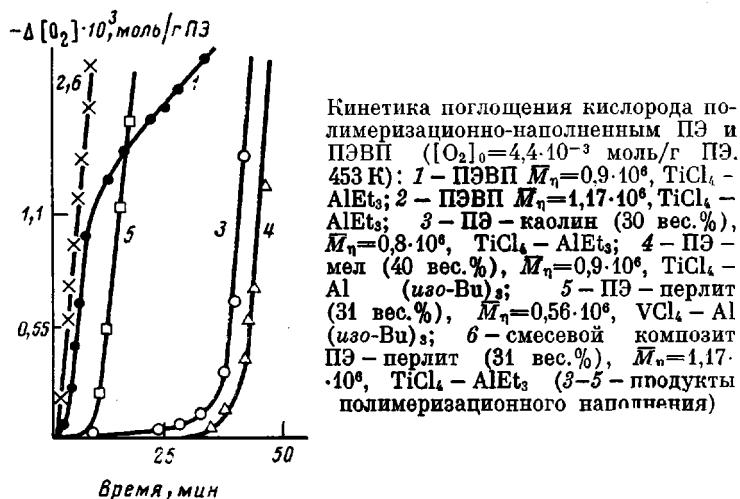


ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ И СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Сизова М. Д., Ракова В. Г., Валиотти Н. Н.,
Сергеев В. И., Городецкая Н. Н., Кармилова Л. В.,
Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С.

Метод полимеризационного наполнения открыл широкие возможности получения новых композиционных материалов, существенно отличающихся по физико-механическим, электрическим и другим свойствам от высокомолекулярных матричных термопластов и композитов, полученных при механическом смешении последних с наполнителями [1].



Для определения оптимальных технологических режимов переработки таких материалов и прогнозирования сроков эксплуатации необходимо знать закономерности термоокислительной деструкции и старения. Влияние наполнителей на термораспад и окисление термопластов в смесевых композитах рассмотрено в обзоре [2].

Однако в литературе нет данных о термической и термоокислительной деструкции полимеризационно-наполненных полиолефинов, полученных на катализаторах Циглера – Натта и характеризующихся высокими плотностью, кристалличностью, ориентацией к поверхности наполнителя [1], а также присутствием в материале катализаторов полимеризации или продуктов их превращений.

Изучая закономерности термоокислительной деструкции и старения ПЭ, полимеризационно-наполненного дисперсными (20–200 мкм) наполнителями (перлитом, каолином, мелом и др. [3]), мы обнаружили отличия их поведения от поведения в тех же условиях сверхвысокомолекулярного ПЭВП [4], близкого по ММ ($(0,9-1,17) \cdot 10^6$) к ММ полиэтилена, образующегося на поверхности минеральных наполнителей, а также смесевых композитов с тем же соотношением ПЭ : наполнитель = 70 : 30, вес. %. Выявлены две особенности поведения полимеризационно-наполненного ПЭ: наличие индукционного периода термоокисления у нестабилизованных образцов (453 К) и высокая устойчивость к тепловому старению (348–363 К).

Физико-механические показатели (σ_p , МПа и ε_p , %) материалов после термостарения при 363 К

| Материал | σ_p | ε_p | σ_p | ε_p | σ_p | ε_p | σ_p | ε_p | σ_p | ε_p |
|---|---------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|
| | время старения, сут | | | | | | | | | |
| | 0 | 10 | 15 | 20 | 30 | | | | | |
| Сверхвысокомолекулярный ПЭВП ПЭВП – каолин (полимеризационно-наполненный) | 37 | 420 | 16,0 | 15 | – | – | 13 | 11 | 11,3 | 15 |
| | 26,4 | 360 | – | – | 25,7 | 423 | – | – | 20,1 | 58 |
| | 26,4 | 361 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| ПЭВП – каолин (полимеризационно-наполненный) стабилизированный | | | | | | | | | | |
| Материал | σ_p | ε_p | σ_p | ε_p | σ_p | ε_p | σ_p | ε_p | σ_p | ε_p |
| | время старения, сут | | | | | | | | | |
| | 45 | 60 | 75 | 90 | 120 | | | | | |
| Сверхвысокомолекулярный ПЭВП ПЭВП – каолин (полимеризационно-наполненный) | 13,1 | 5,3 | – | – | – | – | 7,8 | 2,5 | – | – |
| | – | 76,8 | 22,8 | 32 | 26,0 | 48 | 21,8 | 62 | 21,8 | 8 |
| | 19,9 | 280 | 22,0 | 304 | 20,1 | 144 | 20,5 | 174 | 18,9 | 286 |
| ПЭВП – каолин (полимеризационно-наполненный) стабилизированный | | | | | | | | | | |

Термоокисление полимеризационно-наполненного ПЭ изучали в статических условиях по поглощению кислорода $\Delta[\text{O}_2]$ ($P_{\text{O}_2} = 2,7 \cdot 10^4$ Па, 453 К). На кинетических кривых $\Delta[\text{O}_2] - t$ поглощения кислорода полимеризационно-наполненными материалами (рисунок, кривые 3–5) видны отчетливые индукционные периоды, которые не наблюдаются на кривых для механической смеси (кривая 6) и сверхвысокомолекулярного ПЭВП (кривые 1, 2) в этих условиях.

Испытания на тепловое старение проводили при 348 и 363 К по стандартному методу, контролируя изменение прочности σ_p и относительного удлинения ε_p в ходе старения (таблица). После четырех месяцев старения у полимеризационно-наполненного материала наблюдается лишь незначительное снижение прочности σ_p и менее резкое падение относительного удлинения ε_p , чем у сверхвысокомолекулярной ПЭВП. Стабилизированные смесью 0,5 вес.% фенозана-28+0,5 вес.% двухосновного стеарат-цинната+0,25 вес.% стеарата кадмия образцы обнаруживали лишь незначительное снижение прочности σ_p и величины относительного удлинения при разрыве ε_p , превосходя по этим показателям механические смеси и сверхвысокомолекулярный ПЭВП.

Причины повышения термоокислительной стабильности полимеризационно-наполненных материалов можно связать с присутствием в системе остатков катализатора полимеризации и повышенной степенью кристалличности образующегося ПЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. Успехи химии, 1984, т. 53, № 2, с. 200.
2. Брык М. Т., Чубарь Т. В., Караданов В. В. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1982, т. 17, с. 225.
3. В. кн.: Наполнители для полимерных полимеризационных материалов/Под ред. Каца Г. С., Милевски Д. В. М.: Химия, 1981, с. 107.
4. Андреева И. Н., Веселовская Е. В., Печенкин А. Д., Бухгалтер В. И., Поляков А. В. Сверхвысокомолекулярный ПЭВП. М.: Химия, 1982.

Институт химической физики
АН СССР
Научно-производственное объединение
«Пластик»
Научно-производственное объединение
«Норпласт»

Поступила в редакцию
24.VI.1985

УДК 541.64 : 536.7

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ В ПРОЦЕССЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙСЯ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Кожина В. А.,
Абенова З. Д.

Химическая модификация — эффективный способ придания материала требуемого комплекса свойств — широко распространена в химии и технологии полимеров. С этим связан большой интерес, проявляемый к кинетике реакций полимераналогичных превращений и свойству получаемых продуктов. В ряде случаев такие превращения приводят к существенным качественным изменениям и позволяют значительно расширить сферы применения традиционных полимерных материалов [1]. Осуществление реакций полимераналогичных превращений приводит к значительному изменению комплекса реологических свойств полимера, что имеет как общее теоретическое, так и прикладное значение. Между тем, насколько нам известно, систематические исследования этого вопроса в литературе отсутствуют. В этой связи цель настоящей работы — изучение вязкостных свойств реакционных систем в процессе кислотного омыления ПВА с образованием ПВС.

Исследовали раствор ПВА в этаноле. Содержание полимера во всех случаях составляло 20 вес. %. Использованный образец ПВА имел характеристическую вязкость $[\eta]$ в ацетоне 0,39 дL/g. ММ рассчитывается по формуле $[\eta] = 0,99 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$ [2], что дает значение $6,3 \cdot 10^4$.

При добавлении к этому раствору серной кислоты (10% от веса полимера) происходит омыление ПВА до ПВС. При этом уменьшается интенсивность взаимодействия частично омыленного ПВА с растворителем, что приводит к уменьшению вязкости раствора. Однако параллельно усиливается межмолекулярное взаимодействие макромолекул, вплоть до того, что при некоторой критической степени омыления происходит переход раствор — гель. Следует заметить, что образующийся 20%-ный гель частично замещенного ПВА обладает весьма слабой структурной сеткой, так что приложенное напряжение, разрушая узлы физических связей, делает возможным течение такой системы.

В настоящей работе реакцию проводили в изотермических условиях непосредственно в рабочем узле ротационного вискозиметра постоянных напряжений (ВПН-01 с рабочим узлом цилиндр — цилиндр, разработанный в ИНХС АН СССР). Методика проведения эксперимента состояла в следующем: в колбу с нагретым до температуры опыта 20%-ным раствором ПВА добавляли серную кислоту (10% от веса полимера), смесь быстро перемешивали мешалкой и переливали в также нагретый до температуры опыта рабочий узел вискозиметра. Точность поддержания температуры $\pm 0,5^\circ$. Задавали нужное напряжение сдвига и фиксировали во времени изменение периода вращения ротора измерительного узла. По этим параметрам рассчитывали значение вязкости реакционной массы в данный момент времени.