

**О ПРИЧИНАХ РОСТА ПЛОТНОСТИ И СТЕПЕНИ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ МАЛЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЯХ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ В УСЛОВИЯХ
ПЕРЕКИСНОГО СПИВАНИЯ**

Стоянов О. В., Дебердеев Р. Я.

Исследования последних лет показывают [1–3], что химическое спивание ПЭ малыми количествами органических перекисей приводит к аномальному росту плотности d и степени кристалличности x полимера. При этом, как показывает анализ полученных ранее результатов [2, 3] и литературных данных [1], величины наблюдаемых эффектов зависят от густоты химической сетки, которая в свою очередь во многом определяется условиями структурирования [1–3]. На основании полученных данных в работе [3] было сделано предположение о том, что причиной роста d и x ПЭ в условиях формирования в нем достаточно редкой сетки поперечных связей является фиксация упорядоченного состояния в ассоциатах, существующих в структурно неоднородном расплаве полимера [4] и подверженных разрушению в результате тепловых флуктуаций.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий переработки композиций на основе спищего ПЭ на изменение d , x и обсуждение предположений о причинах, обусловливающих их рост.

В работе использовали ПЭНП марки 16803-070 в виде гранул и порошка. Спивающий агент – перекись дикумила (ПДК) вводили в полимер из толуольного раствора [5]. Образцы для исследований получали различными способами: прессованием при 180° в течение 30 мин под давлением 60 МПа (способ I), прессованием при 150° в течение 30 мин под давлением 30 МПа (способ II), а также экструдированием с использованием лабораторного червячного микропрессорудера при температуре в зоне экструзии 200° (способ III). Отжиг полученных образцов осуществляли в кипящей воде в течение 2 ч. Методики исследований описаны в работах [2, 3].

Зависимости d ПЭНП от содержания ПДК с представлены на рис. 1. Можно видеть, что независимо от способа получения образцов в исследуемых концентрационных диапазонах ПДК d возрастает или проходит через максимум. При этом максимальные значения d в зависимости от способа получения модифицированных систем наблюдаются при различных c и отличаются по абсолютной величине. Аналогично плотности изменяется x , т. е. совершенствование структуры ПЭНП приводит к изменению соотношения кристаллических и аморфных областей (рис. 1).

Получение образцов в данной работе осуществлялось в условиях, существенно ограничивающих или практически исключающих свободный доступ кислорода в процессе структурирования. Вследствие этого окисление нельзя считать определяющим фактором роста d и x . Кинетические факторы, во многом определяющие формирование надмолекулярной структуры образцов при кристаллизации расплава ПЭНП, также нельзя считать ответственными за полученные закономерности, так как они наблюдаются и для отожженных образцов, имеющих кристаллическую структуру, близкую к равновесной (рис. 1, кривые 2', 3').

Таким образом, по-видимому, причиной роста d и x ПЭ является спивание полимерной матрицы, фиксация поперечными связями нестабильных упорядоченных образований, существующих в структурно неоднородных расплавах полимера [4, 6]. Следует отметить, что степень упорядоченности заметно растет только при достаточно малых концентрациях поперечных связей [2, 3]. Аморфизация же полимера происходит при высоких плотностях спивок [7]. Расчет коэффициента молекулярной

упаковки с использованием данных по инкрементам объема атомов и их групп [8] для образцов покрытий из исходного и спицового ПЭНП [3] с учетом изменений химического строения при спшивании показал, что для немодифицированного полимера он составляет 0,680, а для спицового (1 вес.% ПДК) 0,688, что свидетельствует в пользу высказанного предположения.

Следует отметить, что образцы, полученные способами II и III, не содержат гель-фракции. Несмотря на это, как следует из приведенных данных, имеющихся между макромолекулами поперечных связей достаточно для повышения степени структурной упорядоченности полимерного материала.

Зависимости содержания гель-фракции g ПЭНП от концентрации ПДК для образцов, сформированных по способу I, в сравнении с данными

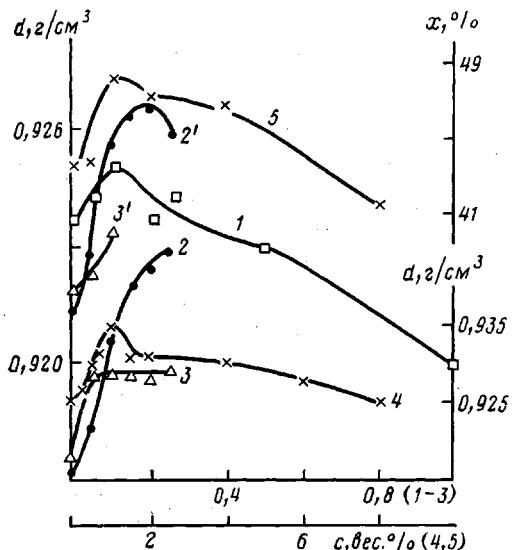


Рис. 1

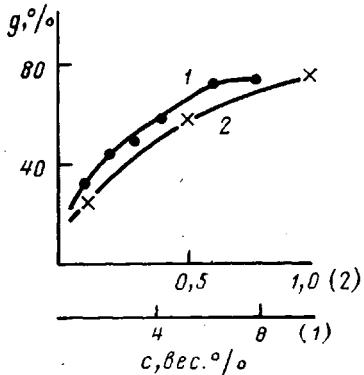


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости плотности (1-4, 2', 3') и степени кристалличности (5) ПЭНП от содержания ПДК c : 1 - способ I; 2, 2' - способ II; 3, 3' - способ III; 4, 5 - данные работы [3]; 1-5 - исходные, 2', 3' - отожженные образцы

Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции от содержания ПДК: 1 - данные для покрытий [3]; 2 - образцы, полученные по способу I

работы [3] представлены на рис. 2. Можно видеть, что образцы покрытий из ПЭНП, сформированные из порошкового материала на воздухе, имеют более низкие значения g при одинаковых концентрациях ПДК, чем образцы, полученные прессованием. Это, очевидно, объясняется расходованием части полимерных и перекисных радикалов на взаимодействие с кислородом. Вследствие этого максимум d для прессованных образцов наблюдается при меньших концентрациях ПДК, чем для покрытий (рис. 1). При этом содержания g в образцах, соответствующих максимальным значениям d , близки.

Таким образом, эффект роста d и x ПЭ при перекисном структурировании наблюдается независимо от способа получения спицового материала при малых концентрациях поперечных связей.

В заключение авторы благодарят Г. В. Королева за помощь и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kipert K. A., Soszynska H., Pislewsky N. Polymer, 1981, v. 22, № 10, p. 1355.
2. 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.
3. Стоянов О. В., Дебердеев Р. Я., Шмакова О. П., Светлаков Н. В. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2, с. 380.
4. Андрианов Г. П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974. 234 с.
5. Wunsch K., Kohlmann G. Plast. und Kautschuk., 1966, № 5, S. 258.
6. Кашаев Р. С., Прокопьев В. П., Дебердеев Р. Я., Валеев И. И., Стоянов О. В., Шмакова О. П. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 115.
7. Иржак В. И., Розенберг Ю. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
8. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.

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

Поступила в редакцию
10.III.1986

УДК 541.64:547.51

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИАНГИДРИДОВ ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР МЕЗОМОРФНОГО ТИПА

Жубанов Б. А., Соломин В. А., Лях Е. Н., Чердабаев А. Ш.

При ассоциации олигомеров в структуры мезоморфного типа могут создаваться условия, благоприятствующие дальнейшему росту цепей в условиях полимеризации [1]. Возможность активации поликонденсации за счет организации реакционной среды в мезофазу не изучена.

Исследование особенностей фазового поведения растворов полiamидокислоты (ПАК) на основе малоактивного диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты в диоксане позволило установить условия их существования в мезоморфном состоянии. Способность изученных растворов к образованию мезофазы в интервале 50–70° зависела от молекулярной массы и степени имидизации ПАК. В опытах использовали ПАК с содержанием имидных циклов 9 (ПАК-1) и 50% (ПАК-2).

Фазовый анализ растворов ПАК проводили по наступлению точки помутнения и опалесценции при определенной концентрации полимера и температуре раствора.

Растворы ПАК-1 в диоксане были гомогенны при 20°. При нагревании 25%-ных растворов до 50° наблюдали помутнение системы. Уменьшение концентрации полимера приводило к повышению температуры помутнения: 5%-ные растворы ПАК-1 становились непрозрачными при 78°. Увеличение температуры на 1–2° выше точки помутнения вызывало исчезновение непрозрачной фазы и образование прозрачных гомогенных растворов. Следует отметить, что при обратимом понижении температуры гетерогенных систем ниже точки помутнения до 20° для всех изученных концентраций просветления растворов олигомерной ПАК-1 не наблюдалось. Растворы ПАК-2 существовали в мезоморфном состоянии в более широком температурном интервале по сравнению с ПАК-1. Так, 15%-ные растворы ПАК-2 были мезоморфны в интервале 20–80°.