

**ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ПРИВИВКЕ АКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ В РАСПЛАВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Бражникова Л. Ю.,
Прокопчук Н. Р.

Равномерно привитые сополимеры ПЭ с небольшим количеством полиакриловой кислоты (ПАК), предназначенные для получения сплошных продуктов на их основе, могут быть получены путем диффузии акриловой кислоты (АК) в ПЭ совместно с инициатором и последующей полимеризации АК в расплаве ПЭ при его переработке [1, 2]. Поскольку физико-химические свойства полимеров, в том числе и привитых сополимеров, существенно зависят от энергии межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе модифицированного полимера E_{mb} [3–9], представляло интерес оценить изменение указанной величины при прививке АК в расплаве ПЭ.

Исследовали пленки толщиной 0,2 мм, полученные методом горячего прессования при 453 К ПЭНП, модифицированного прививкой АК в расплаве ПЭ в присутствии пероксида дикумила (ПДК). Прививочную полимеризацию осуществляли в две стадии. На первой стадии мономер с растворенным в нем ПДК (концентрация АК и ПДК составляла 1 и 0,5% от веса ПЭ соответственно) вводили в гранулы ПЭ путем диффузии при 353 К в течение 3–5 ч. На второй стадии гранулы перерабатывали в червячном экструдере ЧП×45 с температурой по зонам 453–473 К (продолжительность переработки ~2 мин).

Содержание ПАК в модифицированной пленке ΔP до и после отмычки ее 10%-ным водным раствором едкого натра с последующей обработкой 10%-ной соляной кислотой определяли ИК-спектроскопически (спектрофотометр UR-20), используя значение коэффициента поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ в окисленном ПЭ, приведенное в работе [10]. Величину ΔP (в процентах от веса ПЭ) рассчитывали по уравнению

$$\Delta P = 1,58 \cdot 10^{-2} D_{1730}/d, \quad (1)$$

где D_{1730} – оптическая плотность; d – толщина пленки, см.

Для оценки величины E_{mb} был использован подход, основанный на сравнении энергий активации процессов механического разрушения U_0 и термоокислительной деструкции E_d . Согласно данным работы [3],

$$E_{mb} = U_0 - E_d \quad (2)$$

Величину U_0 определяли из температурной зависимости разрушающего напряжения σ в расчете на сечение в момент разрыва, величину E_d – методом двойного логарифмирования [11] из данных динамического ТГА. Погрешность в определении величин U_0 и E_d не превышала 2% с надежностью 0,95.

Диаграммы растяжения снимали на приборе УМИВ-3 в воздушной среде при 293–309 К (скорость растяжения 5 мм/мин, зажимная длина образца 10 мм). Погрешность в определении величин разрушающего напряжения σ , относительного удлинения образца при разрыве ε и начального модуля упругости E не превышала 5% с надежностью 0,95. Термический анализ проводили в воздушной среде на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) типа ОД-103 при скорости подъема температуры 5 град/мин. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 16337-77. Теплостойкость образцов характеризовали величиной деформации продавливания ϵ' , определяемой на пластометре ПСМ-3 при 403 К и давлении 0,25 МПа через 15 мин после приложения нагрузки.

На второй стадии процесса модификации ПЭ при 453–473 К создаются условия для термического разложения молекул ПДК и инициирования полимеризации АК. Как показал ИК-спектроскопический анализ, содержание ПАК в модифицированном ПЭ составляет 0,7%, причем практически вся ПАК химически связана с ПЭ и не удаляется при отмыке. В ПЭ, полученном в тех же условиях, но без ПДК, величина ΔP не превышала 0,1%. Следовательно, вклад продуктов механодеструкции макромолекул ПЭ в инициирование полимеризации АК, а также роль чисто термической полимеризации АК крайне незначительна.

Прививка АК к ПЭ приводит к изменению его деформационно-прочностных, реологических и термических свойств. Диаграмма растяжения

привитого сополимера, снятая при комнатной температуре (рис. 1, кривая 3), свидетельствует о повышении жесткости образца. Температурная зависимость разрушающего напряжения в расчете на сечение в момент разрыва (рис. 2) для привитого сополимера в исследованном интервале температур линейна и характеризуется практически тем же наклоном,

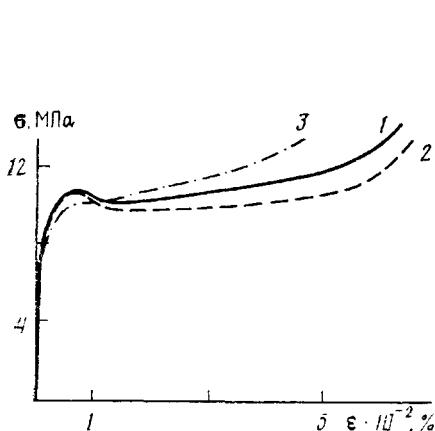


Рис. 1

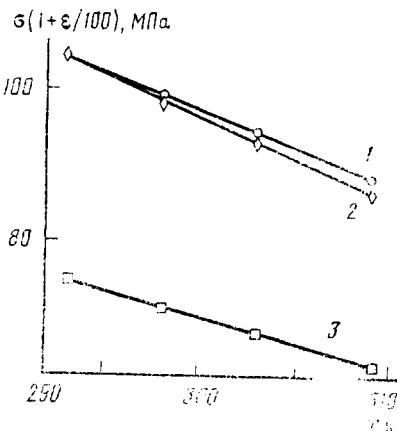


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы растяжения образцов исходного ПЭ (1), контрольного образца ПЭ – АК (2) и привитого сополимера ПЭ с АК при $\Delta P=0,7\%$ (3), измеренные при 293 К

Рис. 2. Температурная зависимость прочности образцов исходного ПЭ (1), контрольного образца ПЭ – АК (2) и привитого сополимера ПЭ с АК при $\Delta P=0,7\%$ (3)

что и для исходного и контрольного ПЭ, но располагается несколько ниже, что говорит о неизменности структурно-чувствительного коэффициента γ уравнения Журкова и снижении величины U_0 при прививке. ПТР в результате прививки снижается в ~ 40 раз. ПЭ приобретает повышенную теплостойкость, о чем свидетельствует снижение величин ε' .

Сопоставление результатов определения величин U_0 и E_d (таблица) позволяет определить E_{mb} . Величина U_0 при прививке уменьшается всего

Деформационно-прочностные и энергетические характеристики модифицированного ПЭ

Концентрация, %		σ , МПа	ε , %	E , МПа	$\sigma(1 + \frac{\varepsilon}{100})$, МПа	γ , м ³ /кмоль	U_0	E_d	E_{mb}	ПТР, г/10 мин	ε' , %
АК	ПДК							кДж/моль			
0	0	14,2	625	170	104,4	0,25	99	94	5	1,9	85,0
1,0	0	13,5	660	160	104,0	0,24	97	92	5	2,0	86,0
1,0	0,5	13,6	450	200	74,8	0,27	94	43	51	0,05	50,5

на 5 кДж/моль, тогда как величина E_d более чем в 2 раза – с 94 до 43 кДж/моль. Такое резкое уменьшение E_d обусловлено, по-видимому, ослаблением химических связей в главной цепи макромолекулы ПЭ в результате появления третичных атомов углерода в местах присоединения привитой цепи. В результате величина E_{mb} при прививке, определяемая выражением (2), увеличивается более чем на 40 кДж/моль.

Таким образом, прививка небольших количеств ПАК к ПЭ, инициированная продуктами термического распада ПДК и проводимая в расплаве ПЭ, приводит к резкому увеличению энергии межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе модифицированного полимера. В результате

относительное удлинение ПЭ при разрыве снижается, а теплостойкость, температура начала разложения, модуль упругости и вязкость расплава увеличиваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Татиками Ёсидзи, Мураками Мицуко, Ямамото Масаси. Заявка 531130790 Япония // РЖХим. 1979. № 24. 24C510П.
2. Бражникова Л. Ю., Круль Л. П. // Докл. АН БССР. 1987. Т. 31. № 6. С. 534.
3. Прокопчук Н. Р. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. № 9. С. 815.
4. Прокопчук Н. Р., Мартинович В. И., Осипенко И. Ф. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 3. С. 248.
5. Polikarpov A. P., Prokopchuk N. R., Osipenko I. F., Krul L. P. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1983. V. 21. № 7. P. 527.
6. Прокопчук Н. Р., Шункевич А. А., Попова О. П. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 3. С. 104.
7. Krul L. P., Matusevich Yu. I., Prokopchuk N. R. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1984. V. 22. № 11. P. 611.
8. Прокопчук Н. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 333.
9. Прокопчук Н. Р., Бондарева О. М., Лопатик Д. В., Шингель И. А., Осипенко И. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2605.
10. Корсуков В. Е. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1973. 19 с.
11. Rieke J. K., Hart C. M. // J. Polymer Sci. C. 1963. V. 1. P. 117.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем при Белорусском
государственном университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
11.I.1988

Институт физико-органической химии АН БССР

УДК 541.64 : 539.3

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Кусов А. А.

Несмотря на то что связь напряжений с деформациями $\sigma=\sigma(\varepsilon)$ в равновесном состоянии эластомера — один из важнейших вопросов теории высокомодульности [1], существует значительное расхождение между теоретическими расчетами и экспериментом [2]. Обычно это расхождение особенно велико в области больших деформаций ε , когда закон Гука и полуэмпирическая формула Муни — Ривлина [3, 4] не могут объяснить эффект резкого роста напряжений σ . В работах [2, 5, 6] была предложена следующая экспериментально подтвержденная гиперболическая зависимость $\sigma(\varepsilon)$, справедливая в области больших деформаций спицовых эластомеров

$$\sigma = \frac{A}{(\varepsilon_{\max} - \varepsilon)}, \quad (1)$$

где ε_{\max} — предельная деформация эластомера; A — постоянная, характеризующая полимер и зависящая, вообще говоря, от температуры T .

Существенно, что зависимость (1), несмотря на ее простоту, не похожа ни на одну из известных теоретических формул и поэтому нуждается в теоретическом обосновании.

В настоящем сообщении такое обоснование будет дано и будет показано, что гиперболическая зависимость (1) представляет собой асимптотическую форму известной формулы теории эластомеров [1] вблизи особенности ($\sigma=\infty$, $\varepsilon=\varepsilon_{\max}$).