

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Н. Т. Каҳраманов

**О МЕХАНИЗМЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
СТРУКТУРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВ ПРИВИВКОЙ АКРИЛОВЫХ
МОНОМЕРОВ**

Дан анализ механизма формирования надмолекулярной структуры в привитых сополимерах на основе кристаллической матрицы, нитрил-акриловой кислоты и метакриловой кислоты в зависимости от длины и порядка чередования привитых цепей. Для изучения структуры привитых сополимеров, полученных в условиях гетерофазной и гомофазной привитой сополимеризации, использовали методы рентгеноструктурного анализа, поляризационной ИК-спектроскопии, дилатометрии и электронной микроскопии. Доказано образование привитыми цепями собственных дискретных структур, определенным образом влияющих на механизм укладки химически связанных с ними макросегментов ПЭВП в кристаллической фазе.

В работе предпринята попытка на примере привитых сополимеров: ПЭ с акрилонитрилом (НАК) и метакриловой кислотой (МАК) показать, насколько существенна роль структурных особенностей (длины и частоты распределения привитых цепей) в механизме формирования надмолекулярной структуры. Отдельные отрывочные сведения о структуре и свойствах привитых сополимеров, которые зачастую носят противоречивый характер, не позволяют провести систематизацию полученных результатов в единую теорию [1]. Это обстоятельство осложняется тем, что большинство исследователей не учитывают структурные особенности привитых сополимеров, оказывающие, как показано в работах [2–5], селективное воздействие на закономерность изменения свойств.

Достаточно на примере привитых сополимеров ПЭВП и ПЭНП с НАК показать, что при одной и той же степени прививки кристалличность и плотность образцов имеют разные значения (рис. 1). Наибольшее значение кристалличности α достигается у привитых сополимеров с ММ привитых цепей ($M_n^n > 1 \cdot 10^4$) в то время как при $M_n^n \leq 5 \cdot 10^3$, α образцов практически не изменяется по отношению к исходному ПЭНП и ПЭВП. Полученные результаты характерны не только для акрилонитрилсодержащих привитых сополимеров, но и для образцов, содержащих в качестве привитого компонента МАК. Общим моментом для рассматриваемых образцов является сохранение кристалличности исходного ПЭВП. Казалось бы, длинные привитые цепи с $M_n^n > 1 \cdot 10^4$ должны способствовать разрыхлению структуры ПЭВП с последующим понижением кристалличности. Однако полученные данные свидетельствуют об обратном, что, по-видимому, в силу несовместимости реагирующих компонентов можно связать с особой независимой формой укладки привитых блоков и фиксированных с ними макромолекул ПЭВП.

Гетерофазную прививку (ГГФ) акриловых мономеров на ПЭВП проводили по методике [6], а гомофазную (ГМФ) – по методике [7]. Концентрацию привитого компонента в сополимере определяли по разработанной методике [8].

Кристалличность оценивали по методу Германса – Вейдингера на дифрактометре ДРОН-2. Размер кристаллитов находили по формуле Шеррера. Электронно-микроскопический анализ осуществляли на электронном микроскопе ЭМВ-100Л.

Дилатометрические измерения проводили в режиме медленного ступенчатого охлаждения в температурном диапазоне 293–523 К [3].

Представлялось интересным выяснить, является ли возрастание кристалличности на 5–10% следствием ориентации привитых цепей или появлением дополнительной упорядоченности в аморфных областях с

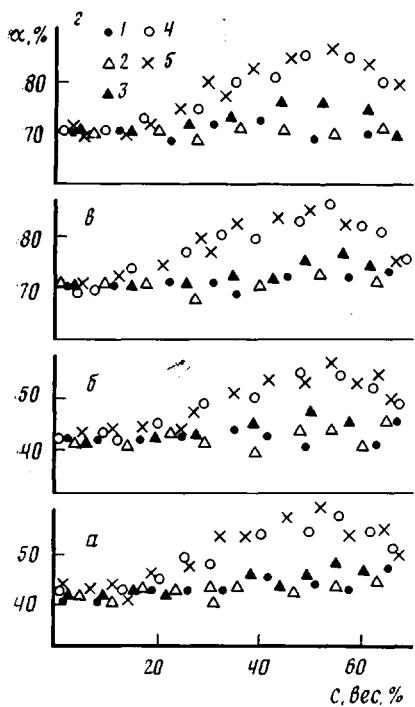


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации c привитого компонента на кристалличность сополимеров ПЭНП – пр-ПАН (а), ПЭНП – пр-ПМАК (б), ПЭВП – пр-ПАН (в) и ПЭВП – пр-ПМАК (г) с $M_n^n \cdot 10^{-3} = 2-3$ (1); 3,5–5,0 (2); 5,4–7,0 (3); 10–15 (4) и 15,5–24,0 (5) в зависимости от длины и частоты распределения привитых цепей

Рис. 2. Дифрактограмма исходного образца ПЭВП (1), механической смеси ПЭВП с 30 вес.% ПАН (2), привитых сополимеров ПЭВП с 30 вес.% ПАН с $M_n^n \cdot 10^{-3} = 3,6$ (3); 14,8 (4), а также чистого ПАН (5)

участием макросегментов ПЭВП. Для этой цели были синтезированы образцы в процессе ГТФ-прививки акриловых мономеров на пленку и порошкообразный ПЭВП.

Установлено, что прививка НАК в ГТФ-среде на пленку ПЭВП способствует увеличению плотности образца при неизменности его кристалличности. В то же время ГТФ-прививка НАК на порошкообразный ПЭВП способствует повышению рентгеновской кристалличности полученного из него образца (в случае длинных привитых цепей). Чем же в данном случае объясняется такая разница в степени кристалличности образцов, полученных ГТФ привитой сополимеризацией? Чтобы ответить на этот вопрос, следует, видимо, обратиться к стереохимическим аспектам ГТФ-прививки.

В процессе ГТФ привитой сополимеризации независимо от способа иницирования рост привитых цепей происходит в набухшем объеме в доступных для диффузии растворителя и мономера областях [9]. Такими областями, как правило, являются менее упорядоченные участки, расположенные в межферолитном пространстве и внутренних дефектах кристаллической структуры ПЭВП. Каждая растущая цепь прокладывает себе путь в твердой фазе. Длина привитой цепи в данном случае зависит от концентрации мономера в набухшем объеме и скорости диффузии [10]. При этом маловероятна возможность образования нескольких привитых цепей на одних и тех же «горячих» участках. В результате резко сокращается вероятность автономной агрегации привитых цепей с образованием собственных ориентированных участков. Этим объясняется то, что в работах [11, 12] не было обнаружено увеличения

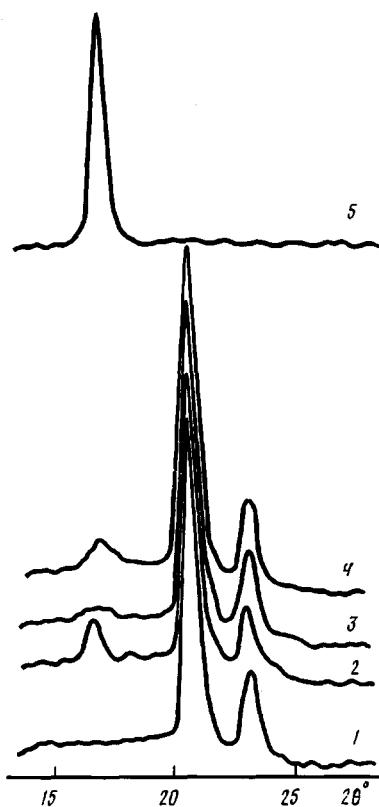


Рис. 2

кристалличности привитых сополимеров. Вместе с тем, если пленку расплавить и вновь из нее получить образец, то кристалличность возрастает на 5–7 %. Аналогичный эффект наблюдается при прививке на порошкообразный ПЭВП. Это объясняется тем, что при расплавлении происходит нарушение изолированного расположения привитых цепей в твердой фазе, и последующая кристаллизация из расплава способствует автономной агрегации привитых цепей в аморфных областях с образованием физических узлов пространственной сетки, которые предопределяют высокие физико-механические показатели привитого сополимера. При этом размер кристаллитов после прививки НАК возрастает от 300 до 400 Å.

При ГМФ-прививке мономеров в разбавленном растворе процесс протекает на молекулярном уровне и синтезированные сополимеры характеризуются однородным распределением привитых цепей вдоль макрочепи ПЭВП. Прививка в ГТФ-среде обеспечивает гомогенность распределения привитых цепей на надмолекулярном уровне. Этим, собственно, и объясняется различие в свойствах привитых сополимеров, полученных указанными способами.

На рис. 2 приведены дифрактограммы исходного ПЭВП, ПАН, механической смеси ПЭВП с 30 вес.% ПАН, привитого сополимера ПЭВП – пр-ПАН с содержанием НАК 30 вес.% и с $M_n^n = 3,6 \cdot 10^3$, привитого сополимера ПЭВП – пр-ПАН с тем же содержанием НАК, но с $M_n^n = 14,8 \cdot 10^3$. Если для исходного ПЭВП характерны рефлексы в области $21^\circ 24'$ и $23^\circ 50'$, то для ПАН $20^\circ 16' 52'$. Механическая смесь ПЭВП+ПАН дала рефлексы, соответствующие исходным гомополимерам, еще раз доказывая отсутствие совместимости у компонентов смеси. Предстоило выяснить, сохранился ли рефлекс $16^\circ 52'$ в привитых сополимерах. Как видно из рис. 2, у сополимера с таким же содержанием НАК, но с $M_n^n = 3,6 \cdot 10^3$ эта область сильно сглажена и едва улавливается. Однако при том же содержании НАК в привитом сополимере, только в случае длинных привитых блоков с $M_n^n = 14\,800$, появляется небольшой рефлекс в области $16^\circ 52'$. Можно полагать, что чем длиннее привитые цепи, тем сильнее проявляются индивидуальные особенности привитого компонента. Остается только выяснить, каким образом привитой компонент способствует увеличению степени рентгеновской кристалличности полиэтиленового компонента. Какие бы процессы агрегации привитых блоков с образованием ориентированных структур не происходили, они не могли бы повлиять на увеличение кристалличности ПЭВП, оцениваемой по рефлексам $21^\circ 24'$ и $23^\circ 50'$. Другое дело, если привитые блоки, ориентируясь в межсферолитной области, способствуют изменению механизма укладки химически связанных с ними макросегментов ПЭВП, при котором формируется надмолекулярная структура привитого сополимера с минимальным содержанием дефектов в кристаллической фазе. Об изменении механизма роста кристаллов свидетельствуют данные дилатометрических исследований, приведенных ниже.

Известно, что результаты кинетических измерений процесса кристаллизации интерпретируются с помощью модели, разработанной Аврами. Согласно этой теории, процесс кристаллизации проходит в соответствии с выражением

$$\varphi = e^{-k\tau^n},$$

где φ – часть полимера, еще не претерпевшая превращение в кристаллическую фазу; k – константа; n – постоянная, лежащая в пределах от 1 до 4, ее значение зависит от природы процесса зародышеобразования и роста кристалла [13].

Обработка данных по кинетике кристаллизации в координатах уравнения Аврами представлена на рис. 3. При содержании НАК до 35 вес.% в составе привитого сополимера механизм кристаллизации оставался неизменным, т. е. был как у исходного ПЭВП, для которого значение n составляло 1,6–1,85, характеризуя пластинчатый тип роста кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации. При концентрации привитого компонента ≥ 47 вес.% механизм кристаллизации меняется с пластинчатого на линейный, о чем свидетельствует значение $n=0,85–1,1$.

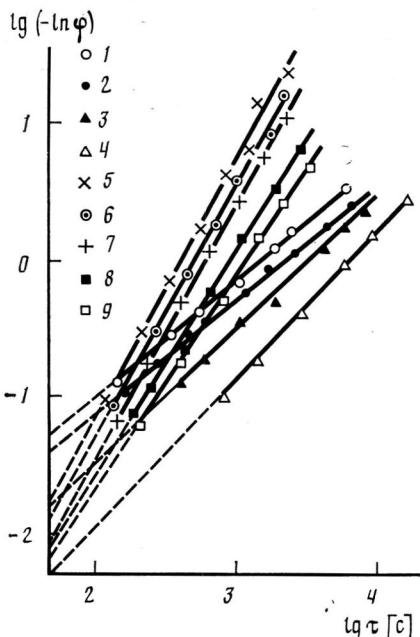


Рис. 3

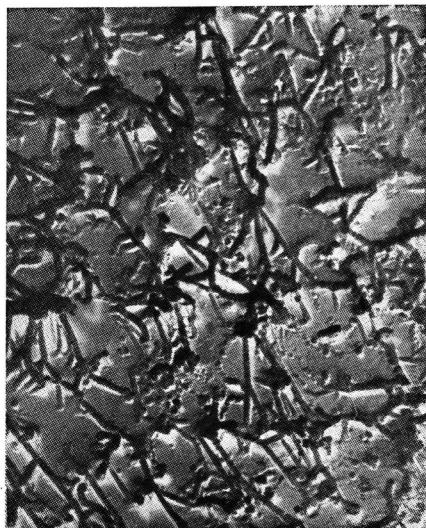


Рис. 4

Рис. 3. Влияние длины привитых цепей НАК на кинетику кристаллизации ГМФ со-полимеров ПЭВП – пр-ПАН при 395 К: 1 – 47% НАК с $M_n^n=13\,700$; 2 – 48% НАК с $M=4000$; 3 – 62% НАК с $M_n^n=14\,400$; 4 – 60% НАК с $M_n^n=3500$; 5 – исходный ПЭВП; 6 – 15% НАК с $M_n^n=12\,000$; 7 – 15% НАК с $M_n^n=3200$; 8 – 40% НАК с $M_n^n=11\,600$; 9 – 40% НАК с $M_n^n=4200$

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки привитого сополимера ПЭВП – пр-ПАН (50 вес.%) с $M_n^n=13\,800$. $\times 15\,000$

На основе данных электронно-микроскопических исследований установлено, что привитые цепи с $M_n^n \geq 1 \cdot 10^4$, полученные в процессе ГМФ-прививки, характеризуются линейной структурой и представляют собой ассоциаты привитых цепей, которые подобно паутине окутывают кристаллическую структуру ПЭВП (рис. 4). Возможно, что в процессе кристаллизации из расплава или роста кристаллов ПЭВП направление формированию ассоциатов привитых цепей задают своеобразные «коридоры», разделяющие сферолитные образования, ширина которых определяется длиной и частотой распределения привитых блоков. В случае сополимеров с $M_n^n \leq 5 \cdot 10^3$ такие структуры привитых блоков не образуются. По-видимому, в данном случае уместно говорить о кристаллографическом соответствии структуры привитого сополимера структуре полимерной матрицы.

Для оценки эффекта ориентации ПАН-ассоциатов в сополимере ПЭВП – пр-ПАН использовали метод измерения дихроичного отношения полосы поглощения 2246 см^{-1} , характеризующей CN-группы в НАК-звеньях и полосы поглощения 720 см^{-1} . Как известно, полоса поглощения 720 cm^{-1} отвечает маятниковым колебаниям метиленовых группировок в кристаллических частях ПЭ с молекулами в плоской *транс*-конформации и чувствительны к межмолекулярному состоянию макромолекул.

Для ГМФ привитых сополимеров ПЭВП – пр-ПМАК определяли дихроичное отношение R полос поглощения 720 и 1720 см^{-1} , относящихся к карбоксильным группам МАК. Интересно отметить, что образцы ГМФ-сополимеров, подвергнутые вытяжке на 200% при 80° , обнаруживают довольно сильный дихроизм характерных полос поглощения до значения $R^{1720}=3,3-3,8$. В отличие от ГТФ, пленки ГМФ привитых сополимеров, растянутые при комнатной температуре, также обнаруживают дихроизм, на что указывает значение $R^{2246}=1,6$ и $R^{1720}=1,5-1,6$. Это различие вызвано условиями проведения синтеза. Дихроизм полос поглощения связан с независимой ориентированной укладкой привитых цепей в ГМФ-привитых

сополимерах, отличающийся от механизма агрегации при ГТФ-прививке. Становится очевидным, что ГТФ-прививка на пленку ПЭВП способствует формированию неориентированных структур привитых блоков, которые, таким образом, находятся в коллоидном состоянии, выполняя функции наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баттерд Г., Трэгер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л., 1970. 215 с.
2. Буният-заде А. А., Каҳраманов Н. Т., Чирков В. П. // Пласт. массы. 1977. № 1. С. 53.
3. Буният-заде А. А., Каҳраманов Н. Т., Щаринский Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1017.
4. Каҳраманов Н. Т., Аббасов А. М., Алиев А. М. Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 707.
5. Каҳраманов Н. Т., Аббасов А. М., Буният-заде А. А., Аббасов К. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 227.
6. Буният-заде А. А., Коҳраманов Н. Т., Осипов Е. А. // Докл. АН АзССР. 1974. № 6. С. 50.
7. Барабан О. П. // Каучук и резина. 1971. № 9. С. 6.
8. Каҳраманов Н. Т., Каҳраманова Т. Х., Аббасов К. А. // Азерб. хим. журн. 1984. № 4. С. 87.
9. Буният-заде А. А., Каҳраманов Н. Т. // Азерб. хим. журн. 1975. № 2. С. 107.
10. Каҳраманов Н. Т., Буният-заде А. А. // Азерб. хим. журн. 1975. № 2. С. 79.
11. Куриленко А. И. // Механика полимеров. 1973. № 6. С. 968.
12. Куриленко А. И., Сметаница Л. Б., Александрова Л. Б. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 11. С. 1935.
13. Мак-Келви Д. М. Переработка полимеров. М., 1965. С. 160.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
08.12.89

N. T. Kakhramanov

ON THE MECHANISM OF MODIFICATION OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYOLEFINES BY GRAFTING OF ACRYLIC MONOMERS

Summary

The mechanism of formation of the supermolecular structure in graft copolymers on the basis of nitrilacrylic and methacrylic acids and the crystalline matrix has been analysed for various lengths and alternation order of grafted chains. The structure of graft copolymers obtained by heterophase and homophase graft copolymerization was studied by X-ray analysis, polarizational IR-spectroscopy, dilatometry and electron microscopy methods. The formation of own discrete structures by grafted chains affecting the mechanism of packing of HDPE macrosegments chemically bound with them in the crystalline phase was proved.