

© 1990 г. О. А. Леднева, А. А. Попов, Г. Е. Заиков

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ И СОПОЛИМЕРОВ ОЛЕФИНОВ ПО ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РЕАКЦИИ ИХ ОЗОНИРОВАНИЯ К НАГРУЗКЕ

Изучена зависимость степени озонного окисления от напряжения для смесей полиолефинов ПЭ и ПП и сopolимеров олефинов различного состава. По чувствительности химической реакции к напряжению γ можно характеризовать надмолекулярную структуру полимера. Эта характеристика различна для смесей и сopolимеров одного и того же состава. Полученные значения γ для смесей разных составов хорошо согласуются с изменением прочности смесей тех же составов.

Модификация полимеров путем их смешения позволяет создавать новые материалы с улучшенными свойствами по сравнению с исходными компонентами. Добавка одного полимера к другому может влиять на формирование надмолекулярной структуры и позволяет получать материалы, обладающие ценными свойствами без создания новых дорогостоящих технологий, необходимых для получения нового полимера. Имеющиеся в литературе сведения о структуре и свойствах смесей ПЭ и ПП свидетельствуют о том, что, варьируя состав исходной смеси, можно значительно менять надмолекулярную структуру полимера [1]. В ряде случаев кроме химической структуры очень важно выбрать оптимальную надмолекулярную структуру, которая обусловливает такие свойства полимера, как способность к ориентации, лучшие механические свойства.

Как правило, в условиях эксплуатации большинство полимерных изделий подвергается действию механических напряжений и агрессивных сред. Изучение кинетических особенностей химических реакций при одновременном действии механических напряжений и агрессивных сред дает возможность не только прогнозировать сроки службы полимерных изделий, но и тот состав полимерной смеси, который обусловливает оптимальные надмолекулярные параметры.

В работе изучали зависимость степени окисления от напряжения для смесей ПП и ПЭ и сopolимеров соответствующих олефинов различного состава.

Использовали изотактический ПП с $M_w=2,86 \cdot 10^5$ и $M_n=6,2 \cdot 10^4$ и ПЭ с $M_w=4,2 \cdot 10^4$, $M_n=2,7 \cdot 10^4$. Смесевые композиции готовили перемешиванием порошков исходных гомополимеров в шаровой мельнице в течение 60 мин при комнатной температуре, с последующим пропусканием через микроЭкструдер с температурой по зонам 140, 160 и 190°.

Использовали сopolимеры пропилена с этиленом фирмы «Монтэдисон» (Италия), содержащие 95,5, 92,9 и 89,9% ПП.

Изотропные пленки готовили прессованием при 190° под давлением $2 \cdot 10^7$ Па с последующим охлаждением в воде при 0°. Ориентацию проводили, как в работе [2], методом локального нагревания, температура ориентации менялась в зависимости от состава, а именно 0–20% ПП – 100°; 20–30% ПП – 120° и 40–100% ПП – 132°. Использовали ориентированные пленки со степенью вытяжки, равной 8 толщиной 15 мкм.

Окисление образцов проводили озонокислородной смесью в течение 2 ч с концентрацией озона 10^{-3} моль/л, поддерживая в образцах постоянное напряжение с помощью устройства, описанного в работе [3]. Степень окисления определяли методом ИК-спектроскопии по изменению относительной плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} , как в работе [2].

Количественно зависимость скорости химической реакции от нагрузки выражается следующей формулой [4]:

$$\ln \frac{D_\sigma}{D_0} = \gamma\sigma/RT, \quad (1)$$

где D_σ и D_0 – степень окисления в нагруженных и ненагруженных образцах (согласно данным работы [5], D линейно зависит от времени); σ – напряжение; γ – мера чувствительности скорости реакции к напряжению.

Таким образом, зная степень окисления, по формуле (1) можно определить значение коэффициента γ для каждого состава отдельно.

На рис. 1 приведено изменение степени окисления от нагрузки для смесей ПЭ с ПП для ряда исследуемых составов. Как видно, для всех исследуемых составов хорошо соблюдается зависимость, описываемая уравнением (1). Для каждого состава получается соответствующая прямая линия с определенным углом наклона, который дает значение γ . Точность определения коэффициента γ составляет 10–15 %. Каждый состав можно рассматривать как индивидуальное вещество, для которого характерно свое значение γ , отличное от значений, полученных для исходных ПЭ и ПП.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента γ от состава исследуемой смеси. Видно, что для составов с большим содержанием ПП значение γ выше, чем для чистого ПП. Это свидетельствует о том, что небольшие добавки ПЭ к ПП приводят к формированию менее регулярной структуры с неравномерным распределением нагрузки по связям. Значения γ достигают $15 \cdot 10^{-6}$ м³/моль для состава с 80 % ПП. Таким образом, небольшие добавки ПЭ к ПП приводят к формированию надмолекулярной структуры, отличной от структуры чистого ПП; образующаяся надмолекулярная структура характеризуется значительной нерегулярностью, что может прежде всего сказаться на ухудшении механических свойств данных композиций. Составам с 70 и 40 % ПП отвечают меньшие значения γ , чем чистым ПП и ПЭ, что свидетельствует о формировании более равномерной и упорядоченной структуры для этих составов.

При небольших добавках ПП к ПЭ коэффициент γ меняется незначительно – в пределах $(10–12) \cdot 10^{-6}$ м³/моль, наибольшие изменения получаются для составов с 30–40 % ПП, где коэффициент γ меняется с 12 до $7 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

Подобные изменения γ свидетельствуют о том, что, получая полимерные смеси на основе ПЭ и ПП, можно широко варьировать надмолекулярную структуру и получать модифицированные материалы, по своим свойствам превосходящие исходный ПЭ и ПП.

Наблюдаемое в работе снижение коэффициента γ для составов с 40 и 70 % ПП хорошо согласуется с данными, полученными в работе [6], в которой исследовали зависимость предела прочности смесей ПЭ и ПП от состава и было показано, что для этих же составов наблюдаются максимумы прочности. Таким образом, снижение коэффициента γ согласуется с изменением механических свойств.

Если коэффициент γ характеризует надмолекулярную структуру, то представляло интерес выяснить, как влияет заведомое изменение надмолекулярной структуры на значения коэффициента γ . Для этой цели были исследованы зависимости от нагрузки для озонного окисления сopolимеров того же состава, что и смеси полиолефинов. На рис. 3 приведены характерные прямые для исследуемых сopolимеров различных составов. Видно, что γ меняется в зависимости от состава сopolимера, наименьшее значение соответствует составу с 95,5 % ПП, а для сopolимеров, содержащих 92,9 и 89,9 % ПП, значение коэффициента γ меняется незначительно – от 5,2 до $4,7 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

Сопоставляя полученные значения γ для сopolимеров со значениями, вычисленными для смесей (рис. 3, прямые 3 и 3'), следует отметить, что для сopolимеров получены значительно меньшие значения γ .

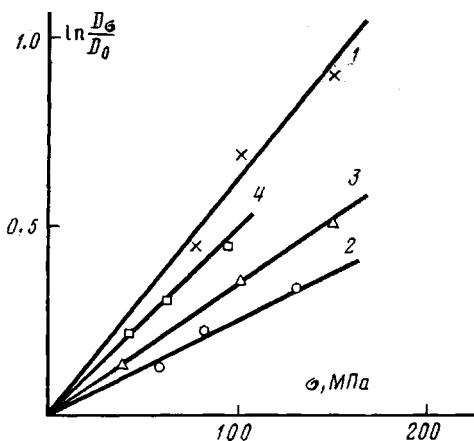


Рис. 1. Изменение степени окисления от напряжения для смесей ПЭ и ПП, содержащих 80 (1), 70 (2), 50 (3), и 20% ПП (4)

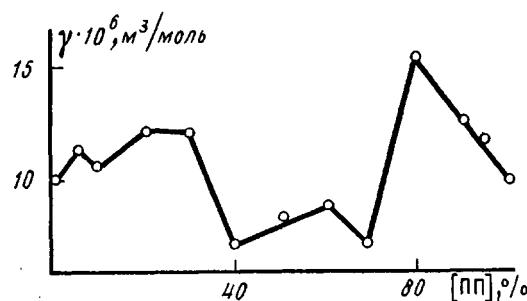


Рис. 2. Зависимость коэффициента γ от содержания ПП в смеси

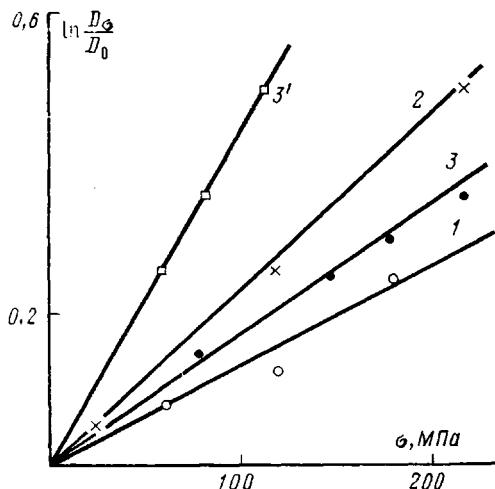


Рис. 3. Зависимость степени окисления от напряжения для сополимеров различных составов, содержащих 9,5 (1), 92,9 (2) и 89,9% ПП (3), а также для смеси того же состава, что и сополимер с 90% ПП (3')

Таким образом, любое изменение надмолекулярной структуры, задаваемое либо составом смеси, либо варьированием условий синтеза, приводит к изменению коэффициента γ в уравнении (1). Это свидетельствует о том, что этот коэффициент γ является структурно-чувствительным и

может рассматриваться как параметр, характеризующий надмолекулярную структуру. По сравнению со смесями сополимеры имеют более регулярную структуру, что характеризуется значительно меньшими γ . Этого можно ожидать, так как чередование звеньев ПЭ и ПП в смеси, полученной в процессе химической реакции на определенном катализаторе, более равномерно, чем при простом перемешивании в экструдере смесей гомополимеров. Таким образом, зависимость, связывающая кинетику химических реакций полимеров с напряжением и описываемая уравнением (1), может быть использована для оценки надмолекулярной структуры.

Коэффициент γ имеет преимущество перед аналогичным коэффициентом в уравнении Журкова: $\tau/\tau_0 = \exp(U - q\sigma)/PT$. Так, при измерении долговечности величина q является интегральной, так как в процессе проведения этих опытов в полимерном образце происходят необратимые изменения (перестройка структуры, накопление дефектов). Поэтому параметр q зависит не только от исходной надмолекулярной структуры, но и от всего последующего процесса ее изменения, роста дефектности и др. В противоположность этому коэффициент γ можно получить за гораздо более короткое время при выдержке образцов под нагрузкой по сравнению со временем до разрыва. Это время зависит главным образом от чувствительности методики измерения кинетических параметров. Так, при определении концентрации функциональных групп, накапливающихся в процессе реакции в нагруженном и ненагруженном образцах, минимальное время эксперимента определяется надежным измерением разности этих концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титова Н. М., Попов В. М., Малинский Ю. М., Годовский Ю. К. // Композиционные материалы. 1982. № 12. С. 11.
2. Попов А. А., Руссак А. В., Леднева О. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1836.
3. Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. // Завод. лаб. 1963. Т. 29. № 10. С. 994.
4. Попов А. А., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных напряженных полимеров. М., 1987. С. 197.
5. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Карпова С. Г., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1510.
6. Blinov N. N., Popov A. A., Butusov A. B., Neverov A. N., Zaikov G. E. // Polymer Degrad. and Stab. 1988. V. 22. № 3. P. 7.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
22.03.90