

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. Н. И. Машуков, Г. П. Гладышев, Г. В. Козлов

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СМЕСЬЮ Fe И FeO**

Исследовано модифицирующее влияние микродобавок высокодисперсной смеси Fe и FeO на физико-механические свойства ПЭВП. Значительное улучшение ряда важнейших физико-механических свойств обусловлено увеличением плотности флуктуационной сетки молекуллярных зацеплений в результате введения смеси Fe и FeO в матрицу полимера. Сделано заключение о преимущественном магнитном характере взаимодействия частиц Fe и FeO с матрицей полимера.

Одним из направлений стабилизации полимеров является нецепное ингибирование термоокислительной деструкции высокодисперсным металлом в нуль-валентном состоянии и его оксидами низшей валентности — активными акцепторами кислорода [1]. Использование для стабилизации ПЭВП в качестве такого акцептора высокодисперсной смеси Fe/FeO(Z) показало его высокую эффективность при ~ 465 К и выше [2]. Вместе с тем было отмечено модифицирующее влияние Z на ПЭВП, в результате чего наблюдалось значительное изменение физико-механических свойств композиций ПЭВП+Z, причем эти изменения имели две особенности. Во-первых, они достигались при относительно небольших концентрациях Z (порядка 0,01–0,20 вес. %), во-вторых, имели ярко выраженный экстремальный характер. Таблица иллюстрирует эти изменения свойств композиций ПЭВП+Z на примере ударной вязкости A_p , коэффициента газопроницаемости P и стойкости к растрескиванию в агрессивных средах τ_{50} соответственно. Совершенно очевидно, что столь существенные изменения указанных (и ряда других [3]) свойств предполагают соответствующие структурные изменения в композициях ПЭВП+Z по сравнению с исходным ПЭВП. Исходя из этого структурные изменения, обусловленные введением Z в ПЭВП, исследовали классическими методами изучения аморфно-кристаллических полимеров: ДСК, широко- и малоугловой рентгенографией, ИК-спектроскопией. Определенные результаты дали также механические испытания, магнитные измерения и реологические исследования.

На рис. 1 показаны зависимости энталпий плавления ΔH и температуры плавления $T_{\text{пл}}$, определенных методами ДСК, от содержания c_Z в

Ударная вязкость A_p , стойкость к растрескиванию τ_{50} и коэффициент газопроницаемости по азоту P_{N_2} для композиций ПЭВП+Z [3]

Содержание Z в композициях ПЭВП+Z, вес. %	A_p , кДж/м ²	τ_{50} , ч	$P_{N_2} \cdot 10^{-17}$, (моль/м)/(м ² ·с·Па)
0	12,0	10	2,70
0,01	17,3	36	—
0,05	37,4	250	0,16
0,10	12,0	38	—
0,50	13,0	—	—
1,0	19,5	39	1,70

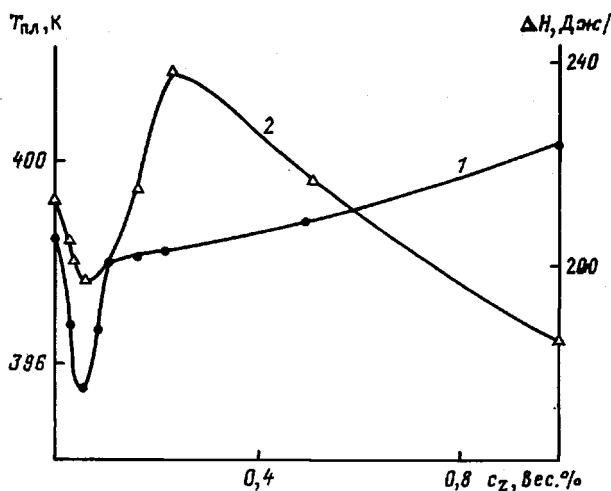


Рис. 1. Зависимость энталпии плавления ΔH (1) и температуры плавления $T_{\text{пл}}$ (2) от c_Z в композициях ПЭВП+Z [8]

исследуемых композициях. Как можно видеть, экстремальному изменению свойств, показанному в таблице, соответствуют минимальные значения ΔH и $T_{\text{пл}}$ при $c_Z=0,05$ вес. %. Это наблюдение предполагает уменьшение размеров кристаллитов при указанном содержании Z [4, 5].

Данные электронной микроскопии подтверждают этот вывод. На рис. 2 показаны электронные микрофотографии образцов исходного ПЭВП и композиций ПЭВП+Z, подвергнутых химическому травлению [6], которые наглядно иллюстрируют изменение морфологии исследуемых образцов. Исходный ПЭВП имеет достаточно крупные ламеллярные кристаллиты с большим разбросом их размеров. Кроме того, в исходном ПЭВП наблюдается образование более крупных морфологических элементов типа кольцевых сферолитов. При введении в ПЭВП только 0,01 вес. % Z кольцевые структуры исчезают, а при дальнейшем увеличении содержания Z в композициях наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, величина которых становится наименьшей в композиции ПЭВП+Z, содержащей 0,05 вес. % Z.

Поскольку свойства расплава ПЭВП и его композиций с Z взаимосвязаны с морфологией материала, образующейся в процессе кристаллизации, был измерен показатель текучести расплава (ПТР) для указанных полимеров. Зависимость ПТР от содержания Z приведена на рис. 3: наблюдается минимальное значение ПТР для композиций ПЭВП+Z, содержащей 0,05 вес. % Z. Как было показано в работах [7, 8], это увеличение вязкости расплава композиций ПЭВП+Z по сравнению с исходным ПЭВП следует отнести за счет увеличения плотности V_s флюктуационной сетки молекулярных зацеплений, обусловленной введением Z. Согласно существующим в настоящее время концепциям процесса кристаллизации ПЭ [9, 10], увеличение количества узлов молекулярных зацеплений, отторгаемых из кристаллизующихся областей во время кристаллизации, приводит к уменьшению непрерывности этого процесса и к соответствующему уменьшению размеров кристаллитов.

Еще одна структурная особенность композиции ПЭВП+Z, содержащей 0,05 вес. % Z, показана с помощью широкоугловой рентгенографии. Изучение зависимости доли ориентированных кристаллитов L от c_Z показало, что L существенно изменяется с вариацией c_Z [8].

[Z], вес. %	0	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20	0,50	1,0
L, %	25	27	44	36	25	24	27	25

Как видно, это изменение также носит экстремальный характер. Если для исходного ПЭВП $L \approx 25\%$, то при $c_Z=0,05$ вес. % $L \approx 44\%$. Предполагается, что изменение L обусловлено увеличением вязкости расплава (рис. 3), которое определяет рост сдвиговых напряжений в процессе пе-

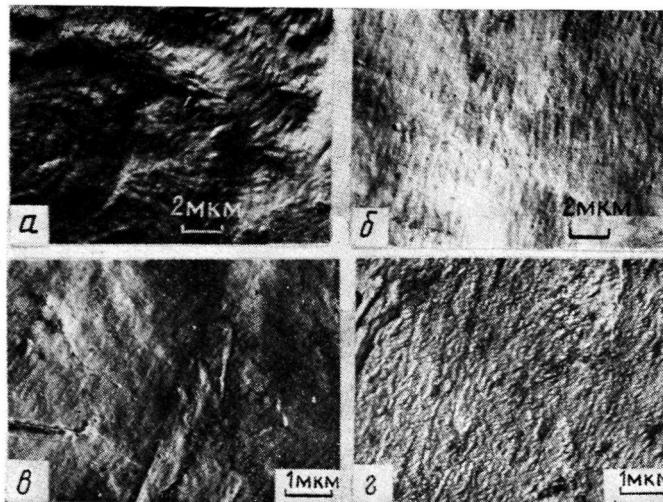


Рис. 2. Электронные микрофотографии химически обработанных поверхностей исходного ПЭВП (а) и композиций ПЭВП+
+Z с содержанием Z: 0,01 (б); 0,05 (в); 0,1 вес.% (г)

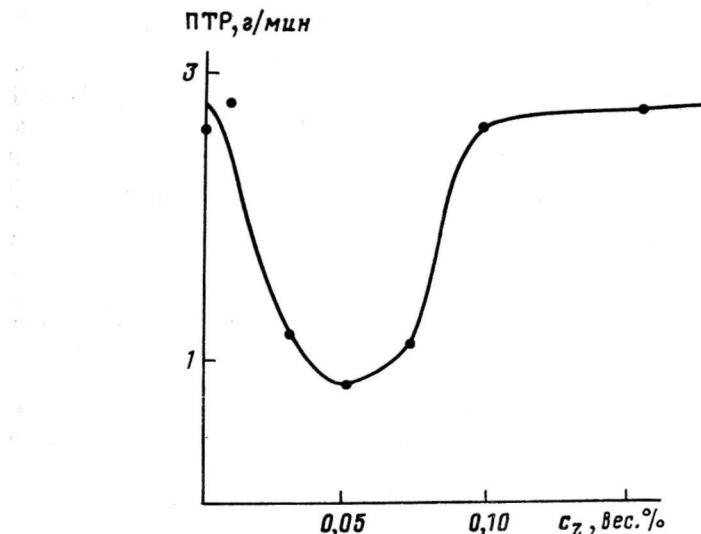


Рис. 3. Зависимость величины ПТР от c_Z в композициях
ПЭВП+Z [15]

реработки полимера литьем под давлением и ориентацию кристаллитов.

Анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов с различным содержанием Z (рис. 4) показал, что наиболее сильное рассеяние — в образцах, характеризуемых большей долей ориентированных кристаллитов. Для композиции ПЭВП+Z, содержащей 0,05 вес. % Z, интенсивность малоуглового рассеяния максимальна, кривая наиболее симметрична и имеет наибольшую полуширину. Все эти факты говорят в пользу того, что образцы этой композиции обладают наиболее совершенной (регулярной) морфологией с минимальной дисперсией как в размерах большого периода, так и в размерах кристаллических и аморфных областей. Эти наблюдения согласуются с данными электронной микроскопии (рис. 2). Такая однородная структура является результатом ориентационной кристаллизации в образцах композиции ПЭВП+Z, содержащей 0,05 вес. % Z.

Завершая рассмотрение изменений кристаллической морфологии композиций ПЭВП+Z, следует отметить, что данные ДСК, ИК-спектроско-

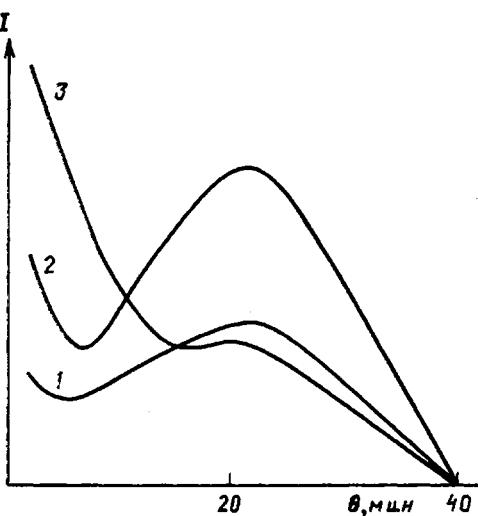


Рис. 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния, снятые вдоль направления литья, для исходного ПЭВП (1) и композиций ПЭВП+Z с содержанием Z 0,05 (2) и 1,0 вес.% (3) [8]

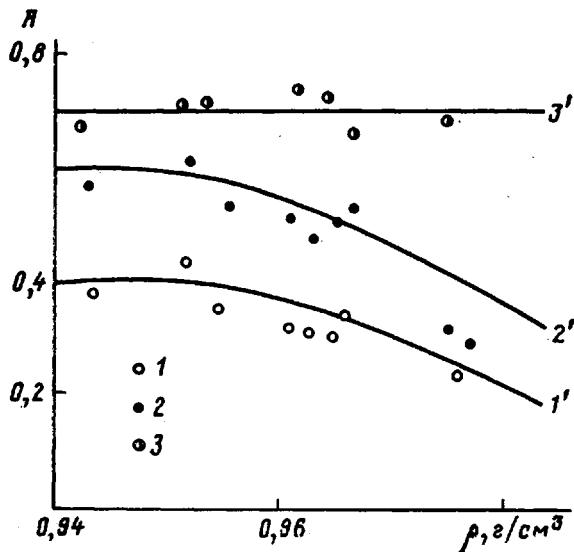


Рис. 5. Зависимость отношений коэффициентов экстинкции полос ИК-поглощения A от плотности ρ образцов композиций ПЭВП+Z: 1, 1' – l_{1303}/l_{1352} ; 2, 2' – l_{1303}/l_{1368} ; 3, 3' – l_{1352}/l_{1388} ; 1–3 – данные настоящей работы; 1'–3' – данные работы [12]

ции, рентгенографии и измерений плотности показали отсутствие существенных изменений степени кристалличности ($1-\lambda$) для исследуемых образцов, хотя абсолютные величины ($1-\lambda$), определенные методами ДСК, оказались наименьшими в указанной серии измерений [8].

Для выяснения различий в морфологии некристаллических областей композиций ПЭВП+Z по сравнению с исходным ПЭВП полезно проследить изменение отношений интенсивностей (или коэффициентов экстинкции) полос ИК-поглощения 1303, 1352 и 1368 cm^{-1} , используя полученные в работах [11, 12] результаты. На рис. 5 показано изменение отношений коэффициентов экстинкции l_{1303}/l_{1352} , l_{1303}/l_{1368} в зависимости от плотности ρ композиций ПЭВП+Z. На этом же рисунке приведены аналогичные данные работы [12] для серии линейных ПЭ. Нетрудно видеть хорошее соответствие обоих наборов данных, хотя для композиций ПЭВП+Z уменьшение отношений l_{1303}/l_{1352} и l_{1303}/l_{1368} по мере роста Z выражено более ярко [8, 13].

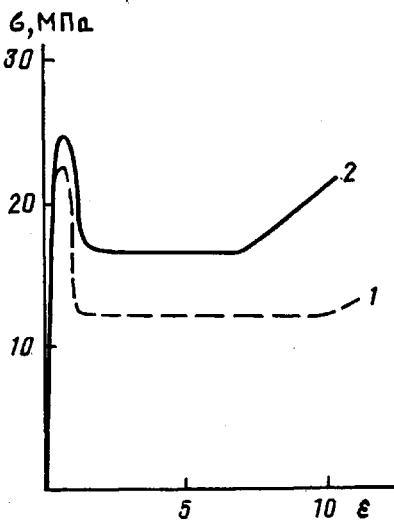


Рис. 6

Рис. 6. Кривые напряжение – деформация $\sigma - \epsilon$ для исходного ПЭВП (1) и композиции ПЭВП+Z, содержащей 0,05 вес.% Z (2) [8]

Рис. 7. Зависимость общего магнитного момента M от напряженности внешнего магнитного поля H для композиций ПЭВП+Z, содержащих 0,01 (1) и 0,20 вес.% Z (2)

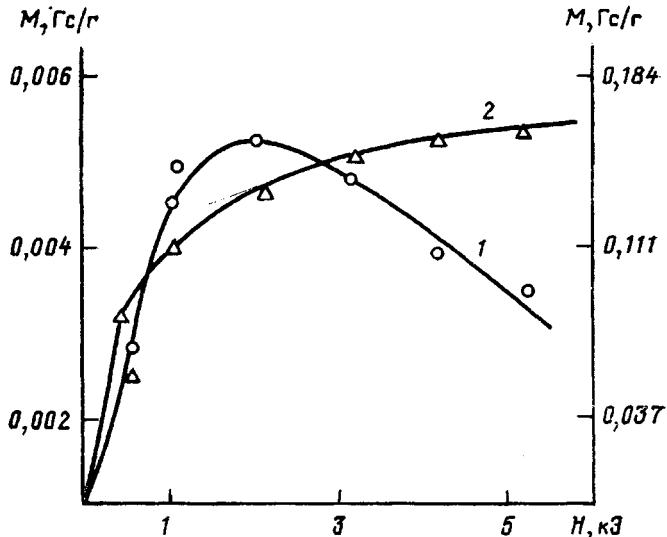


Рис. 7

В работе [12] были оценены также отношения l_{1303}/l_{1352} и l_{1303}/l_{1368} для расплава парафинов и обнаружено их равенство соответствующим отношениям для ПЭ с плотностью $<0,960$ г/см³. Это позволило сделать вывод, что единицы цепей в гомо-конформациях этих образцов (с $\rho \leq 0,960$ г/см³) обладают такой же структурой (распределением последовательностей), как и в исходном расплаве при этой же температуре. Уменьшение рассматриваемых отношений по мере роста ρ для $\rho > 0,960$ г/см³ они приписали большей упорядоченности распределения единиц в гомо-конформациях. По существу аналогичное объяснение наблюдаемых на рис. 5 зависимостей дано в работе [11], где предполагается, что увеличение степени кристалличности приводит к более плотной упаковке кристаллитов и, как следствие, к ограничению набора возможных конфигураций, которые могут быть реализованы в некристаллических областях. Например, по мере уменьшения расстояния между кристаллитами цепи в некристаллических областях вынуждены ориентироваться более параллельно поверхностям кристаллитов (так называемый барьерный эффект).

Кривые напряжение – деформация ($\sigma - \epsilon$) для исходного ПЭВП и композиции ПЭВП+Z, содержащей 0,05 вес.% Z, показаны на рис. 6. Сравнивая эти кривые с кривыми $\sigma - \epsilon$ для ПЭ, полученными в работе [14],

можно видеть, что изменения такие же, как если бы они были обусловлены ростом V_a вследствие увеличения ММ. Наиболее характерными изменениями являются уменьшение коэффициента вытяжки и усиление деформационного упрочнения [8], а также увеличение предела вынужденной эластичности σ_b [15] для композиций ПЭВП+Z по сравнению с исходным ПЭВП.

Таким образом, приведенные выше результаты экспериментальных исследований позволяют сделать следующие выводы. Введение небольших количеств Z (до 0,10 вес.%) в аморфно-кристаллический ПЭВП приводит к существенным структурным изменениям, влекущим за собой значительное изменение физико-механических свойств композиций ПЭВП+Z. Результаты реологических и механических испытаний предполагают, что отправным пунктом структурных изменений является увеличение плотности V_a флюктуационной сетки молекулярных зацеплений в расплаве ПЭВП. Это явление определяет появление двух важных структурных эффектов. Во-первых, существенный рост вязкости расплава приводит к увеличению сдвиговых напряжений в процессе переработки композиций ПЭВП+Z и к ориентационной кристаллизации. В свою очередь это приводит к тому, что морфология композиции ПЭВП+Z, содержащей 0,05 вес.% Z, представляет собой набор ламелярных кристаллитов с небольшой дисперсией их размеров. Во-вторых, изменение V_a приводит к изменению размеров ламелярных кристаллитов и толщины некристаллических слоев между ними. Это сопровождается изменением конформационного состояния последовательностей цепей в некристаллических областях. Второй эффект является основным, поскольку качественно идентичное изменение свойств наблюдалось и в образцах композиций ПЭВП+Z, полученных прессованием.

Можно предположить, что наиболее вероятным происхождением сил, обуславливающих увеличение плотности V_a флюктуационной сетки молекулярных зацеплений при введении Z в ПЭВП, является либо адгезионное за счет короткодействующих ван-дер-ваальсовых сил, либо дальнодействующее магнитное взаимодействие Z с матрицей полимера. Поскольку частицы вводимого модификатора являются ферромагнитными и обладают очень высокой удельной поверхностью, обе возможности допустимы в равной степени. Однако введение в ПЭВП дисперсного магнитного порошка, обладающего высокой коэрцитивной силой при низкой удельной поверхности, показало, что величина ММ участка цепи между зацеплениями M_a уменьшилась от 771 ± 45 г/моль для исходного ПЭВП до 688 ± 27 г/моль для композиции. Статистически значимое уменьшение M_a в последнем случае говорит в пользу магнитного происхождения сил, приводящих к повышению плотности сетки молекулярных зацеплений [7].

Другим аргументом в пользу этого вывода является сравнение действия идентичных количеств Z и высокодисперсной меди, вводимых по одинаковой технологии, на ПС и ПЭВП. В отличие от Z, действие которого описано выше, введение дисперсной меди практически не изменяет физико-механических свойств материала. Оба модификатора (Z и Cu) обладают высокой удельной поверхностью, но в отличие от Z Cu является диамагнетиком.

Для дальнейшей проверки этого предположения были выполнены две серии экспериментов. Первая из них заключается в измерении общего магнитного момента M как функции напряженности внешнего магнитного поля H для ряда композиций ПЭВП+Z. Измерения были выполнены на магнитометре MAGNET B-E15 «Bruker» при 295 К.

На рис. 7 показаны кривые намагничивания (общий магнитный момент M как функция напряженности H внешнего магнитного поля) для композиций, содержащих 0,01 и 0,20 вес.% Z. Эти кривые позволяют оценивать общую магнитную восприимчивость χ образцов следующим образом [16]:

$$\chi = M/H \quad (1)$$

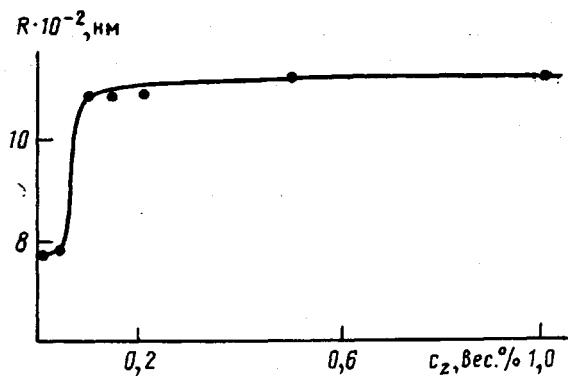


Рис. 8. Зависимость размера частиц R от c_Z в композициях ПЭВП+Z [8]

Ниже приведены значения χ , нормализованные по содержанию Z в композициях ПЭВП+Z, χ_n .

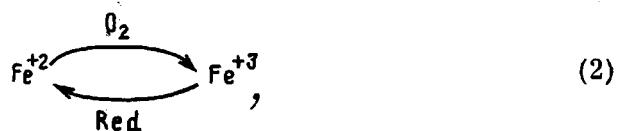
[Z], вес.%	0,01	0,05	0,20	1,0	12,0
χ_n , Гс/г	0,30	0,23	0,18	0,14	0,17

Эти данные, а также рис. 7 позволяют сделать ряд выводов. Так, композиция ПЭВП+Z, содержащая 0,05 вес.% Z, имеет зависимость $M=f(H)$, по внешнему виду аналогичную кривой 1 на рис. 7, а композиции, содержащие 1,0 и 12,0 вес.% Z, — кривой 2 на этом же рисунке. Зависимости $M=f(H)$ для композиций ПЭВП+Z, содержащих 0,01 и 0,05 вес.% Z, характеризуются отрицательным градиентом за точкой насыщения, что предполагает значительное увеличение в них по сравнению с другими композициями диамагнитного вклада (по абсолютной величине) в общий магнитный момент [16]. Как известно [17], одной из причин такого увеличения может быть рост числа электронов проводимости или, иначе говоря, относительное увеличение доли свободного железа в смеси Fe и FeO, вводимой в полимерную матрицу.

Из приведенных выше данных следует, что по мере увеличения содержания Z величина χ_n для композиций ПЭВП+Z сначала существенно повышается, а затем (при $c_Z \geq 0,20$ вес.%) достигает асимптотических значений [8].

На рис. 8 приведена зависимость среднего размера частиц R от величины c_Z . Вновь наблюдается аномальное поведение для композиций с содержанием Z 0,01 и 0,05 вес.%, для которых величины R существенно ниже, чем для остальных рассматриваемых композиций. Это предполагает более высокое относительное содержание в указанных композициях частиц Fe, поскольку их размеры меньше размеров частиц FeO [8].

Изложенные выше результаты позволяют предложить следующую трактовку экспериментально наблюдаемого экстремума физико-механических свойств композиций ПЭВП+Z, который связан с увеличением V_a , аналогично предложенной для однофазных металлополимеров [18, 19]. При введении Z в ПЭВП по технологии, описанной в работе [2], происходит восстановление железа из его окисленных форм по известной схеме [8]



где Red — восстановитель, в качестве которого могут выступать продукты окисления ПЭВП с гидроксильными, карбонильными группами, а также подвижный водород. В пользу такого предположения свидетельствуют увеличение диамагнитного вклада, уменьшение размеров частиц Z и более высокие значения χ_n для композиций с 0,01 и 0,05 вес.% Z. Часть фрак-

ции Z вследствие большой дисперсии размеров частиц Z может попасть в интервал размеров, определяющих появление суперпарамагнитных доменов [20], и, естественно, чем меньше средний размер частиц R , тем большая их доля может стать суперпарамагнитными доменами. Используемая в работах [18, 19] технология введения металлов в полимеры предполагает значительно меньшие размеры частиц Z и отсутствие его оксидов. Тем не менее общая тенденция в поведении однофазных металло полимеров и композиций ПЭВП+ Z , несомненно, существует. В частности, общим свойством их является существенное снижение показателя текучести расплава.

Таким образом, можно предположить следующую картину образования экстремума свойств для композиций ПЭВП+ Z . При введении в ПЭВП относительно небольших количеств Z ($c_Z \leq 0,10$ вес. %) происходит интенсивное восстановление Fe из его оксидов согласно реакции (2), образуется относительно большая доля мелких частиц Fe (суперпарамагнитных доменов), которые увеличивают плотность сетки молекулярных зацеплений. До $c_Z \approx 0,10$ вес. % рост плотности молекулярных зацеплений происходит просто вследствие увеличения количества Z . При $c_Z \approx 0,10$ вес. % восстановительные возможности полимерной матрицы исчерпываются и практически сохраняется дисперсионный состав Z с преобладающим содержанием более крупных частиц с большей долей FeO, которые, хотя и обладают большой коэрцитивной силой, не могут образовать суперпарамагнитных доменов вследствие чисто размерных ограничений, поэтому не модифицируют сетку молекулярных зацеплений, а значит, и не влияют на свойства.

Нужно отметить, что в настоящее время существуют две концепции сетки молекулярных зацеплений. Одна из них предполагает контакт макромолекул по схеме веревочных петель [21], другая — образование узлов молекулярных зацеплений коллинеарными сегментами разных макромолекул [22]. Изложенные выше результаты предполагают, что частицы Z инициируют в некристаллических областях ПЭВП зацепления второго типа (кластеры [22]), поскольку магнитное поле, действующее на расплав ПЭ, способствует упорядочению [23], и можно ожидать, что локальные магнитные поля суперпарамагнитных частиц будут способствовать образованию областей локального порядка — кластеров. С этой позиции легко объяснимо увеличение τ_{50} и уменьшение P_{N_2} для композиций ПЭВП+ Z (таблица), поскольку увеличение количества молекулярных зацеплений первого типа должно привести к противоположному эффекту вследствие разрыхления структуры [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гладышев Г. П., Машуков Н. И., Микитаев А. К., Ельцин С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 62.
- Гладышев Г. П., Машуков Н. И., Ельцин С. А., Микитаев А. К., Васнецова О. А., Овчаренко Е. Н. Физико-химические свойства полистилена, стабилизированного ингибиторами «нечешного» типа. Черноголовка, 1985. 16 с.
- Машуков Н. И., Васнецова О. А., Козлов Г. В., Кешева А. Б. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1990. № 5. С. 38.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М., 1984. 634 с.
- Mandelkern L. // Polymer Engng Sci. 1967. V. 7. № 10. P. 234.
- Olley R. H., Bassett D. C. // Polymer. 1982. V. 23. № 11. P. 1707.
- Машуков Н. И., Сердюк В. Д., Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Овчаренко Е. Б., Гладышев Г. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 8. С. 1915.
- Машуков Н. И., Сердюк В. Д., Козлов Г. В., Овчаренко Е. Н., Гладышев Г. П., Водахов А. Б. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода. М., 1990. 64 с.
- Seguela R., Rietsch F. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. № 2. P. 415.
- Seguela R., Rietsch F. // Polymer. 1986. V. 27. № 5. P. 703.
- Wedgewood A. R., Seferis G. C. // Pure and Appl. Chem. 1983. V. 55. № 5. P. 873.
- Okada T., Mandelkern L. // J. Polymer Sci. A-2. 1967. V. 5. № 2. P. 239.
- Машуков Н. И., Гладышев Г. П., Козлов Г. В., Микитаев А. К. // Тез. докл. VI Всесоюз. координац. совещ. по спектроскопии полимеров. Минск, 1989. С. 81.
- Popli R., Mandelkern L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 3. P. 441.
- Машуков Н. И., Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Овчаренко Е. Н., Гладышев Г. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 2143.

16. Gones T. E., Butler W. F., Ogden T. R., Gottfredson D. M., Gullikson E. M. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 5. P. 3338.
17. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. М., 1964.
18. Кособудский И. Д., Кашина Л. В., Губин С. П., Петраковский Г. А., Пискорский В. П., Смирская Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 689.
19. Пискорский В. П., Петраковский Г. А., Кособудский И. Д., Губин С. П., Баюков О. А. // Магнитные и резонансные свойства магнитных материалов. Красноярск, 1980. С. 17.
20. Пискорский В. П., Липанов А. М., Балоусов В. А. // ЖВХО им. Д. И. Медедеева. 1987. Т. 32. № 1. С. 47.
21. Баргенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л., 1990.
22. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Михайлов А. К., Липатов Ю. С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
23. Белый В. А., Снежков В. В., Безруков С. В., Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пичук Л. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 355.
24. Privalko V. P., Lipatov Y. S. // Makromolek. Chem. 1974. В. 175. № 2. С. 641.

Кабардино-Балкарский
государственный университет

Поступила в редакцию
25.12.90

N. I. Mashukov, G. P. Gladyshev, G. V. Kozlov

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH DENSITY
POLYETHYLENE MODIFIED WITH HIGH-DISPERSED BLEND
OF Fe WITH FeO**

S u m m a r y

The modifying action of microadditives of the high-dispersed blend of Fe with FeO on physico-mechanical properties of HDPE has been studied. The essential improving of some important physico-mechanical properties is related with increase of the density of the fluctuational network of molecular entanglements as a result of introducing of the Fe/FeO blend into the polymer matrix. The predominant magnetic character of the interaction of Fe and FeO particles with the polymer matrix is concluded.