

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. Е. В. Горохова, И. Л. Дубникова, Ф. С. Дьячковский,  
Ю. М. Будницкий, В. Г. Крашенинников,  
М. С. Акутин

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА

Исследован процесс модификации ПЭВП путем введения малых количеств добавок силоксановых соединений в ходе синтеза полимера. Установлены общие закономерности влияния содержания и способа введения модифицирующей добавки на свойства ПЭВП в широком диапазоне ММ. Данный модификатор не оказывает влияния на активность каталитической системы, но существенно влияет на структуру и деформационное поведение материала: повышает пластичность и деформируемость ПЭ, увеличивает прочность при разрушении и ударную прочность полимера. Модификация в процессе синтеза облегчает переработку сверхвысокомолекулярного ПЭ ниже его температуры плавления.

Одним из эффективных методов воздействия на свойства кристаллических полимеров, в том числе ПЭ, является направленное регулирование их надмолекулярной структуры (НМС) введением малых количеств полимерных и олигомерных добавок [1–4]. Предложено несколько способов введения малых количеств добавок в полимер: в расплаве, диффузным методом, распылением в легколетучем растворителе на порошок полимера, в растворе полимеров, в ходе синтеза [3, 5–9]. С технологической точки зрения перспективным представляется введение модифицирующей добавки (МД) в процессе синтеза полимера, что позволяет исключить дополнительную стадию смешения добавки с полимером и приводит к более равномерному распределению модификатора в полимере [8]. Кроме того, данный метод является единственно возможным для модификации сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ), характеризующегося очень высокой вязкостью расплава.

В связи с этим в настоящей работе исследовали процесс введения МД в ходе получения ПЭВП различной ММ: влияние МД на активность катализатора, возможность регулирования содержания МД в образующемся полимере.

В качестве МД в настоящей работе использовали промежуточный продукт получения октаметилциклотетrasilоксана (ОМЦТС). В работах [1–3] было показано, что введение жидкого кремнийорганического модификатора способствует улучшению долговечности, светостабильности, некоторому повышению прочности и изменению реологических характеристик полимера. Известно также, что присутствие кремнийорганических соединений в ряде случаев приводит к модифицированию каталитической системы в процессе полимеризации [4]. Механизм действия МД на свойства полимера обсуждался в работах [1–3], однако многие аспекты этого вопроса в настоящее время остаются неясными. С целью установления общих закономерностей в работе исследовали влияние содержания и способа введения МД на свойства ПЭВП. Кроме того, поскольку важной проблемой в настоящее время является проблема перерабатываемости СВМПЭ в изделия, в работе сопоставлялось поведение модифицированного и немодифицированного СВМПЭ при переработке ниже температуры плавления.

Процесс полимеризации этилена осуществляли на установке высокого давления в среде углеводородного растворителя изогексана в присутствии комплексного металлоорганического катализатора ванадийокситрихлорид  $\text{VOCl}_3$  и диэтилалюминийхлорид  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Концентрация  $\text{VOCl}_3$  составляла 0,28 ммоль/л, мольное соотношение

ние Al:V=12–21, давление этилена 20 атм, температура полимеризации 70°. В качестве регулятора ММ использовался водород.

В качестве модифицирующей добавки использовался промежуточный продукт получения ОМЦТС, состоящий из 65% ОМЦТС и 35% линейных низкомолекулярных силоксанов. Перед использованием модификатор осушали выдерживанием над прокаленными молекулярными ситами. МД вводили на стадии формирования каталитического комплекса в растворителе совместно с металлоорганическим катализатором.

ММ полимера определяли вискозиметрическим методом. Механическое введение МД в ПЭ с  $M=1,3 \cdot 10^5$  осуществляли на лабораторном смесителе «Брабендер» при 170° в присутствии антиоксиданта – фенозана. Для определения содержания добавки в материале использовали метод ИК-спектроскопии. Оптические спектры пленочных образцов толщиной 300 мкм снимали на спектрофотометре «Вестман» в диапазоне 700–1300 см<sup>-1</sup>. Идентификацию МД проводили на частоте 1260 см<sup>-1</sup>, соответствующей деформационным колебаниям Si–C-связи. Образцы для физико-механических исследований в виде пленок толщиной 300 мкм получали прессованием при 180°, давлением 10 МПа, затем их охлаждали под давлением со скоростью 20 К/мин. Испытания на растяжение проводили на универсальной машине «Instron-1122» при комнатной температуре и относительной скорости деформации 0,67 мин<sup>-1</sup>. Сферолитную структуру полимеров изучали электронно-микроскопическим методом на сканирующем растровом электронном микроскопе JSM-35С. Исследовали сколы пленочных образцов, подвергнутых свободной рекристаллизации в термошкафу: температура плавления 170°, температура отжига 120°, продолжительность отжига 1 ч. Перед исследованиями на образец напыляли слой золота. Методом парамагнитного зонда по методике [11] определяли время корреляции, характеризующее молекулярную подвижность цепей в аморфной фазе.

При исследовании процесса полимеризации этилена в присутствии МД установлено, что введение МД в реакционную смесь практически не влияет на характер кинетики процесса и активность катализатора. В табл. 1 приведены данные по выходу полимера и ММ образующегося ПЭВП в зависимости от концентрации МД. Как видно, активность катализатора, характеризующаяся выходом полимера, и ММ характеристики полимера не зависят от концентрации добавки в растворителе. Полученные результаты указывают на то, что используемая МД не влияет на природу формирующихся активных центров.

При осуществлении процесса полимеризации в присутствии МД после выделения полимера часть добавки остается в растворителе. В связи с этим возникает вопрос о возможности регулирования концентрации модификатора в образующемся полимере и степени полезного использования модификатора. Этот вопрос ранее не исследовали. На рис. 1 приведена зависимость содержания добавки в полимере от исходной концентрации модификатора в реакционной зоне. Как было показано, содержание добавки в полимере не зависит от ММ и выхода образующегося полимера и определяется лишь исходной концентрацией МД в растворителе. В то же время процент полезного использования МД (при одной и той же концентрации МД в растворителе) возрастает с увеличением выхода полимера. Так, при росте выхода от 30 до 85 г достигали увеличения полезного использования МД от 15 до 50%.

При последовательной отмывке полимера растворителями содержа-

Таблица 1

Влияние условий процесса полимеризации на ММ и выход ПЭ

M · 10 <sup>5</sup>	Концентрация МД в растворителе, г/л	Содержание водорода, об. %	Продолжительность полимеризации, ч	Выход ПЭ, г
ПЭВП				
1,3	0	10	2,5	83
1,3	3,5	10	2,5	85
1,3	6,5	10	2,5	70
СВМПЭ				
15	0	2	1,5	50
15	4,2	2	1,5	47
25	0	0,5	1	23
25	2	0,5	1	22

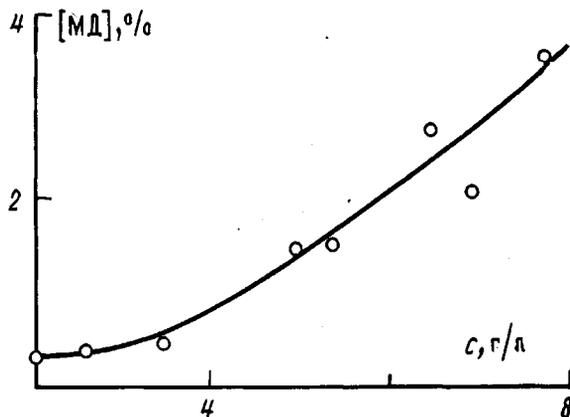


Рис. 1. Зависимость содержания добавки в ПЭ от концентрации в реакционной смеси

ние добавки в ПЭ уменьшается. Это указывает на то, что данный модификатор химически не связан с полимером.

Было проведено исследование общих закономерностей влияния содержания МД (в диапазоне от 0,95 до 4%) и способа модификации (в процессе синтеза или путем механического смешения в расплаве) на физико-механические свойства полимеров различной ММ. Из анализа деформационных кривых при растяжении определяли значения модуля упругости  $E$ , напряжения текучести  $\sigma_t$ , относительную деформацию при напряжении текучести  $\epsilon_t$ , относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$  и разрушающее напряжение  $\sigma_p$  и  $\sigma_p^{ист}$ , а для ПЭВП с  $M=1,3 \cdot 10^5$  — относительную деформацию в области шейки  $\epsilon_{ш}$  и истинное напряжение в шейке  $\sigma_{ш}^{ист}$  (при растяжении СВМПЭ образование шейки визуально не наблюдали). Для расчета  $\sigma_p^{ист}$ ,  $\epsilon_{ш}$ ,  $\sigma_{ш}^{ист}$  измеряли площадь поперечного сечения предельно вытянутых образцов и образцов в области шейки. Полученные данные представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Как видно из табл. 2, значение  $E$  полимеров при модификации остается практически неизменным. С увеличением содержания модифи-

Таблица 2

Влияние способа введения и содержания модификатора на физико-механические свойства материала

M · 10 <sup>-5</sup>	Содержание добавки в ПЭ, %	E, МПа	МПа		$\epsilon_{ш}, \%$	$\epsilon_p, \%$	$\epsilon_{упр}, \%$	Степень кристалличности, %
			$\sigma_{ш}^{ист}$	$\sigma_p^{ист}$				
Введение МД в процессе синтеза								
15	0	950	—	194	—	617	—	55
15	0,05	990	—	200	—	617	—	55
15	0,2	1000	—	210	—	648	—	54
15	2	950	—	210	—	650	—	56
15	3,5	830	—	220	—	707	—	55
1,3	0	1300	105	300	330	800	470	64
1,3	0,18	1300	96	310	320	960	640	64
1,3	1,5	1150	84	450	320	1140	820	63
Введение МД механическим смешением								
1,3	0	1300	113	180	400	700	300	64
1,3	0,1	1300	104	190	460	780	420	64
1,3	1,5	1300	92	200	480	850	460	64
1,3	4	1260	85	250	500	860	470	64

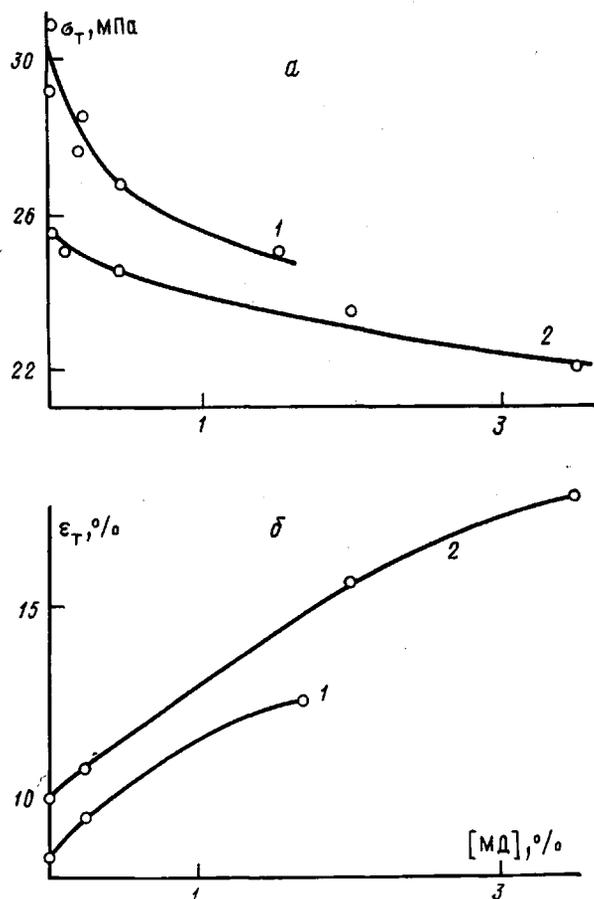


Рис. 2. Зависимость  $\sigma_t$  (а) и  $\varepsilon_t$  (б) от содержания модификатора в ПЭВП (1) и в СВМПЭ (2)

катора возрастают деформационные свойства материала  $\varepsilon_t$ ,  $\varepsilon_p$ , снижается  $\sigma_t$  и повышается прочность. При этом наблюдаемые закономерности являлись общими и не зависели от ММ полимера и способа введения МД.

Снижение  $\sigma_t$  и  $\sigma_{ш}^{уст}$  свидетельствует о том, что модификатор облегчает начало развития процесса макроскопического течения и снижает напряжение распространения шейки. Следовательно, процесс перестройки исходной НМС под нагрузкой, приводящей к формированию шейки в модифицированном материале, происходит легче. При этом следует отметить, что количественные зависимости  $\varepsilon_t$ ,  $\sigma_t$  и  $\sigma_{ш}^{уст}$  от содержания добавки практически не зависят от способа введения модификатора (рис. 2, табл. 2).

Модификатор повышает способность материала к высоким пластическим деформациям и увеличивает предельные характеристики полимерного материала  $\varepsilon_p$  и  $\sigma_p$ . При этом  $\varepsilon_{ш}$  не изменяется и возрастание предельных деформаций обусловлено увеличением области деформационного упрочнения при растяжении  $\varepsilon_{упр}$ , определяемой как разность между  $\varepsilon_p$  и  $\varepsilon_{ш}$  (табл. 2). Увеличение области деформационного упрочнения с увеличением содержания модификатора приводит к росту значений  $\sigma_p^{уст}$  (табл. 2). Более существенное увеличение предельных прочностных и деформационных свойств наблюдается в случае полимеров, модифицированных в процессе синтеза (табл. 2). Различие предельных характеристик модифицированных двумя способами материалов может быть

обусловлено различным характером распределения МД в полимере, связанным с исходным фазовым состоянием модификатора в процессе смешения. Так, в расплаве МД, как термодинамически не совместимая с полимером, может образовывать крупные ассоциаты или отдельную фазу; тогда как в процессе синтеза МД находится в растворителе в виде индивидуальных молекул или небольших ассоциатов, что должно приводить к более гомогенному распределению МД в полимере и, как следствие, к более однородному протеканию процесса деформирования.

О повышении пластических свойств модифицированного полимера свидетельствуют также данные, полученные при испытании образцов на ударную прочность. Ударная прочность по Изоду при комнатной температуре для образцов с надрезом в случае немодифицированного ПЭВП с  $M=1,3 \cdot 10^5$  составляет 16 кДж/м<sup>2</sup>, в то время как образцы, содержащие 1,5% модификатора, в тех же условиях не разрушаются.

Известно, что механические свойства кристаллических полимеров в первую очередь определяются исходной НМС. Исследование сферолитной структуры полимеров показало, что в присутствии модификатора формируется менее четко выраженная сферолитная структура; границы между сферолитами размыты, возрастает связанность между сферолитами. При этом следует отметить, что средний размер сферолитов в модифицированном ПЭ уменьшается, что отмечается также в работах [7, 8]. Подобная структура подразумевает, что прочность межсферолитных границ мало отличается от прочности самих сферолитов.

Известно, что разрыв неориентированных образцов в условиях, исключающих реализацию высоких пластических деформаций (низкие температуры и высокие скорости нагружения), как правило, происходит по границам сферолитных образований [12]. Наблюдаемое повышение ударной прочности в случае модифицированного полимера свидетельствует о том, что распространение магистральной трещины затруднено, тогда как в случае немодифицированного полимера трещина распространяется по ослабленным межсферолитным границам. Таким образом, введение модификатора позволяет получить материал с менее дефектной НМС. В работе [10] показано, что подобный эффект изменения НМС — размывание межсферолитных областей и соответственно возрастание ударной вязкости — достигается путем изменения химической структуры полимера при переходе от ПЭВП к линейному ПЭНП и к ПЭНП. Однако такая химическая модификация ПЭ сопровождается существенным уменьшением степени кристалличности и жесткости полимера.

Как видно из данных табл. 2, введение модификатора не влияет на содержание кристаллической фазы в образующемся полимере (по данным ИК-спектроскопии). В работе [3] показано, что при модификации малыми количествами добавки параметры кристаллической структуры не изменяются. По-видимому, в процессе кристаллизации модификатор вытесняется в неупорядоченные области и может влиять на взаимное расположение сегментов макромолекул в этих областях.

Методом парамагнитного зонда<sup>1</sup> показано, что введение модификатора в ПЭ различной ММ существенно увеличивает подвижность зонда. Так, при модифицировании ПЭ с  $M=1,3 \cdot 10^5$  время корреляции снижается от  $6,4 \cdot 10^{-4}$  до  $4,8 \cdot 10^{-4}$  с; для образцов СВМПЭ время корреляции уменьшается от  $6 \cdot 10^{-4}$  до  $3,3 \cdot 10^{-4}$  с. Поскольку нитроксильный радикал диффундирует в первую очередь в неупорядоченную область полимера, увеличение подвижности зонда свидетельствует о более рыхлой упаковке макромолекул в неупорядоченной области в случае модифицированного материала и, как следствие, об их более высокой подвижности.

Известно, что морфологические особенности исходного неориентированного материала проявляются в ходе перестройки НМС под нагрузкой, существенно влияя на деформационное поведение полимера [12].

Наблюдаемый характер изменения сферолитной структуры ПЭ под

<sup>1</sup> Испытания проведены в лаборатории стабилизации полимеров ИХФ АН СССР С. Г. Карповой, А. А. Поповым.

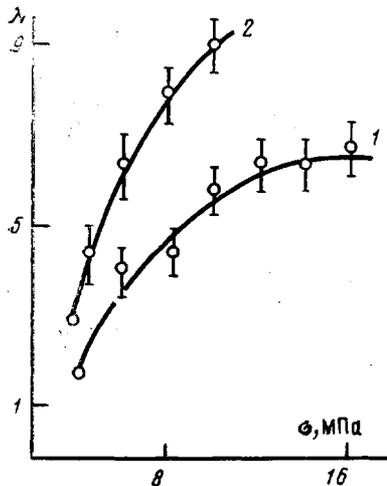


Рис. 3. Зависимость кратности вытяжки  $\lambda$  от приложенного ориентирующего напряжения  $\sigma$  при  $110^\circ$  для немодифицированного СВМПЭ (1) и модифицированного (2)

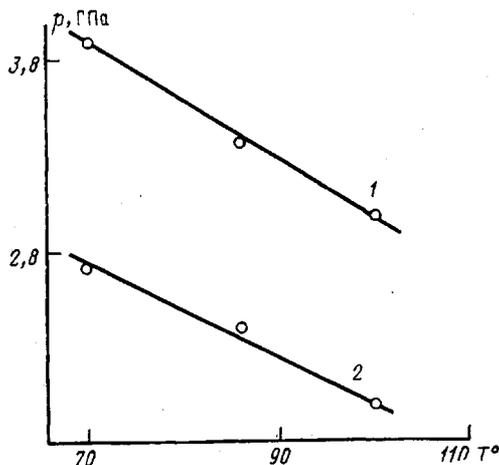


Рис. 4. Зависимость давления экструзии  $p$  от температуры для немодифицированного СВМПЭ (1) и модифицированного (2)

действием модификатора (сглаживание межсферолитных границ и формирование мелкосферолитной структуры) приводит к повышению пластичности и снижению  $\sigma_r$  при растяжении. Это в совокупности с увеличением подвижности макромолекул в аморфных областях, ответственных за процесс деформационного упрочнения должно облегчить деформируемость модифицированного материала при переработке методом ориентационной вытяжки.

Как видно из полученных в работе данных, при ориентации методом зонной вытяжки (температура ориентации  $110^\circ$ ) по методике, приведенной в работе [13], модифицированный СВМПЭ характеризуется большими значениями степени вытяжки во всем диапазоне ориентирующих напряжений, чем немодифицированный СВМПЭ (рис. 3).

При переработке образцов методом твердофазной экструзии в температурном диапазоне  $70-110^\circ$  модифицирование позволяет снизить давление экструзии в 1,5 раза (рис. 4). Наблюдаемые закономерности, связаны, по-видимому, с тем, что, с одной стороны, введение модификатора облегчает процесс пластического течения (рис. 3), а с другой — несколько уменьшает коэффициент трения<sup>2</sup> (от 0,15 до 0,12).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованная кремнийорганическая МД может быть введена в полимер в ходе синтеза без потери активности катализатора. Общей закономерностью при модификации различными способами является повышение пластичности, облегчение деформируемости и повышение прочности материала при растяжении. В плане возрастания предельных характеристик  $\epsilon_r$  и  $\sigma_r$  более эффективным является введение модификатора в процессе синтеза полимера.

При переработке методом ориентационной вытяжки и твердофазной экструзии на основании полученных результатов представляется перспективным использовать модифицированный в процессе синтеза СВМПЭ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кербер М. Л. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. С. 144.
2. Акутин М. С., Свиридова Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 419.
3. Кербер М. Л., Лебедева Е. Д., Акутин М. С. // Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов. Л., 1986. С. 139.

<sup>2</sup> Определение коэффициента трения проведено в лаборатории полимеров ЦИТО им. Н. Н. Приорова А. В. Сянжукиным и Н. С. Гаврюшенко.

4. Заявка 61-213207 Япония, 1985.
5. Мясникова Л. И., Емельянов Д. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 938.
6. Гуль Е. В., Булгаков В. Я. // Пласт. массы. 1981. № 9. С. 20.
7. Иванов Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен. М., 1974. С. 207.
8. Козлова В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984.
9. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М., Булгаков В. Я. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 134.
10. Лаптева Н. Е., Папков В. С. // Пласт. массы. 1988. № 2. С. 26.
11. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М., 1973. С. 408.
12. Гани Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Будтов В. П., Мясников Г. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 329.
13. Гани Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Будтов В. П., Мясников Г. Д., Понзарева Е. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1658.

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

Поступила в редакцию  
24.04.90

**Ye. V. Gorokhova, I. L. Dubnikova, F. S. D'yachkovskii,  
Yu. M. Budnitskii, V. G. Krasheninnikov, M. S. Akutin**

**MODIFICATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE  
IN THE COURSE OF ITS SYNTHESIS**

**Summary**

Modification of HDPE by introducing of small amounts of siloxane compounds additives in the course of synthesis of the polymer has been studied. General regularities of influence of content and of the method of introducing of the modifying additive on properties of HDPE in the wide range of MM are determined. The modifier is shown not to affect the activity of the catalytic system, but it affects the structure and strain behavior of the material increasing plasticity, strain capacity, tensile and impact strength of PE. Modification in the course of synthesis facilitates the treatment of superhigh-molecular PE below its melting point.