

УДК 541(64+15): 547.39

О СТАБИЛЬНОСТИ УЗЛОВ ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ В РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ ПОЛИЭТИЛЕНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 1994 г. Л. П. Круль*, А. П. Поликарпов**, Е. И. Нарейко*

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
при Беларусском государственном университете
220080 Минск, ул. Ленинградская, 14

**Институт физико-органической химии Академии наук Беларуси
220012 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 29.06.93 г.

Методом термомеханического анализа радиационно-привитых цепочек ПЭ с акриловой кислотой в широком диапазоне температур и давлений, приложенных к образцу, выявлена лабильность трехмерной структуры, проявляющаяся на термомеханических кривых в исчезновении площадки высокоэластичности при достижении определенного критического давления. Величина этого критического давления соответствует пределу вынужденной эластичности материала при температурах, превышающих температуру плавления ПЭ. Сделан вывод о том, что узлы трехмерной структуры образованы не ковалентными углерод-углеродными химическими связями, а межмолекулярными связями между макромолекулами ПЭ и частицами микрофазы привитого полимера.

Модифицирование ПЭ методом радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) сопровождается повышением тепло- и термостойкости исходного полимера, появлением гель-фракции и другими изменениями физико-химических свойств, которые происходят обычно при формировании в ПЭ трехмерной пространственной структуры [1].

В настоящее время не существует единой точки зрения о природе узлов сетки, формирующей-

Термомеханические свойства радиационно-привитых сополимеров ПЭ с АК

ся в ПЭ при радиационной прививке АК. Наблюдаемые изменения свойств не могут быть отнесены непосредственно к радиационному сшиванию ПЭ, поскольку величина доз, используемых при прививке, на один-два порядка ниже тех, которые применяются для сшивания. Гипотеза о сенсибилизации радиационного сшивания ПЭ мономером [2 - 4] позволила разрешить возникшее логическое противоречие. В то же время результаты исследования структуры радиационно-привитых сополимеров ПЭ с АК [1] дают возможность по-другому объяснить особенности их физико-химических свойств, а именно усилением межцепочного взаимодействия в системе за счет формирования частиц микрофазы привитого полимера.

Цель настоящей работы – экспериментальное определение природы узлов трехмерной структуры в радиационно-привитых сополимерах ПЭ с АК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной цели методом термомеханического анализа (ТМА) [5] в широком диапазоне температур и давлений, приложенных к исследуемым образцам, была оценена стабильность трехмерной структуры радиационно-привитых сополимеров ПЭ с АК. Предполагалось, что ковалентные углерод-углеродные химические связи между макромолекулами ПЭ, формирующиеся вследствие сенсибилизации радиационного сшивания, окажутся, как и в обычном радиационно-сшивом ПЭ, достаточно стабильными и будут сохраняться при высоких

ΔP , %	σ , МПа	Температура, К			$\varepsilon_{\text{п.}}$, %
		плавле- ния ПЭ	течения сополи- мера	максимума на площадке высоко- эластичности	
5.6	0.05	371	633	449	15.0
5.6	0.1	378	628	473	56.0
5.6	0.2	375	625	473	65.0
5.6	0.3	371	371	–	100
16.7	0.2	371	609	432	40.3
16.7	0.6	376	626	460	93.7
16.7	1.2	374	374	–	100
22.3	0.6	375	602	428	82.8
22.3	1.2	375	604	384	97.6
22.3	2.5	373	373	–	100
32.3	0.3	373	638	421	42.0
32.3	0.6	371	613	439	71.0
32.3	1.2	373	605	422	90.5
32.3	2.5	377	377	–	100

значениях приложенного к образцу давления (до 6 МПа) [6]. В случае, если поперечные связи образованы силами межмолекулярного взаимодействия, можно было ожидать проявления лабильности трехмерной структуры, установленной ранее для ПЭ, сшитого небольшими добавками АК, пероксида дикумила и оксида кальция [7, 8].

Использовали полиэтилен высокого давления марки 10803 - 020 в виде пленки толщиной 90 мкм. Радиационную прививочную полимеризацию АК проводили методом прямого облучения в 15%-ном растворе АК в толуоле, при этом вся привитая поликарболовая кислота (ПАК) оказывалась в среднем равномерно распределенной по толщине образца [9]. Содержание привитой ПАК ΔP выражали в процентах от массы исходного ПЭ. ТМА проводили на установке для термомеханических исследований УИП-70 при скорости нагревания 0.083 град/с в воздушной среде. Давление σ , приложенное к образцу, варьировали от 0.05 до 5 МПа. Предел вынужденной эластичности σ_e привитых пленок при 393 К определяли из диаграмм растяжения, измеренных на установке УМИВ-3 (зажимная длина образца 10 мм, скорость растяжения 0.083 мм/с). Каждый результат определения величины σ_e – среднее из измерений на 3 - 10 образцах, ошибка определения не превышала 10% с надежностью 0.95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ТМА радиационно-привитых пленок ПЭ – ПАК представлены на рис. 1 и в таблице. Для всех изученных образцов характерно, что при достижении температуры, близкой к температуре плавления кристаллитов ПЭ (371 - 378 К), деформация продавливания резко возрастает. Однако если давление, приложенное к образцу, ниже критического уровня, рост деформации при дальнейшем повышении температуры прекращается, и образцы сохраняют способность сопротивляться приложенной нагрузке вплоть до 602 - 638 К. Следовательно, образцы радиационно-привитых пленок ПЭ с АК, подобно образцам радиационно-сшитого ПЭ [6], обладают повышенной теплостойкостью. Площадка высокоэластичности на термомеханических кривых проявляется в области температур от 371 - 378 К до 602 - 638 К. Высота площадки высокоэластичности, которую можно охарактеризовать величиной деформации продавливания ϵ_0 при температуре, соответствующей максимуму деформации, снижается при увеличении содержания привитой ПАК и уменьшении давления, приложенного к образцу. Наблюдаемая зависимость высоты площадки высокоэластичности от давления, приложенного к образцу, характерна для хорошо сшитых макросетчатых полимеров [5]. Снижение высоты площадки высокоэластичности с ростом содержания привитой ПАК хорошо согласуется с известными

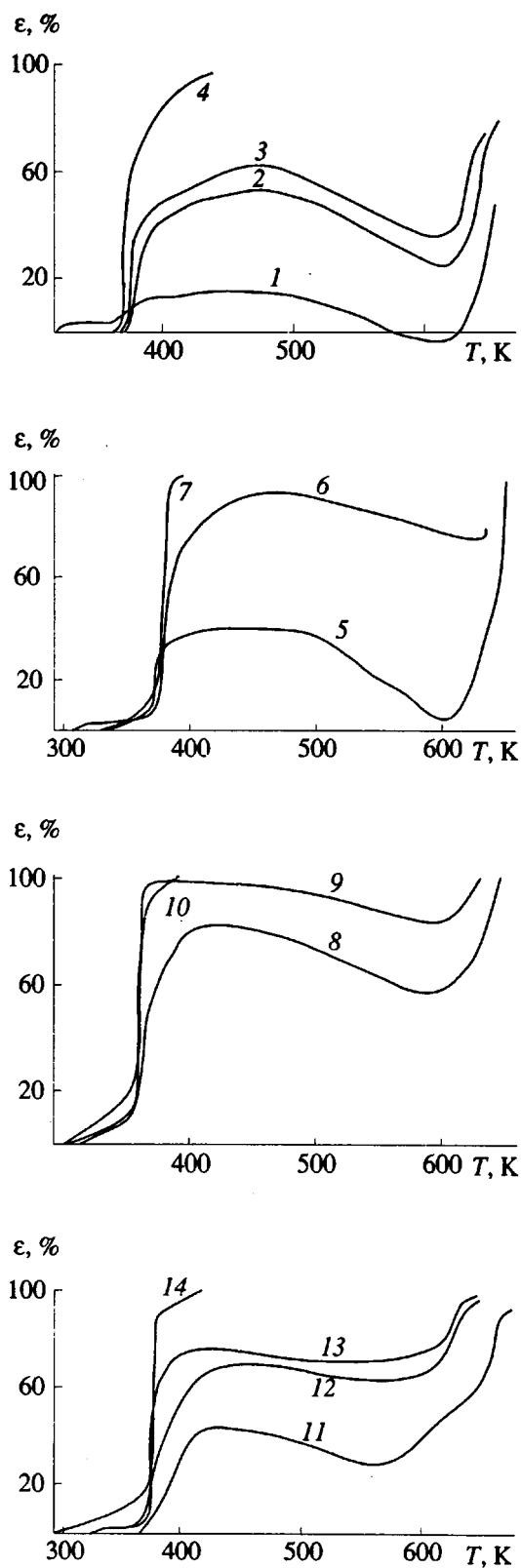


Рис. 1. Зависимость величины деформации продавливания от температуры для радиационно-привитых пленок ПЭ с $\Delta P = 5.6$ (1 - 4); 16.7 (5 - 7); 22.3 (8 - 10) и 32.3% (11 - 14). $\sigma = 0.05$ (1); 0.1 (2); 0.2 (3, 5); 0.3 (4, 11); 0.6 (6, 8, 12); 1.2 (7, 9, 13) и 2.5 МПа (10, 14).

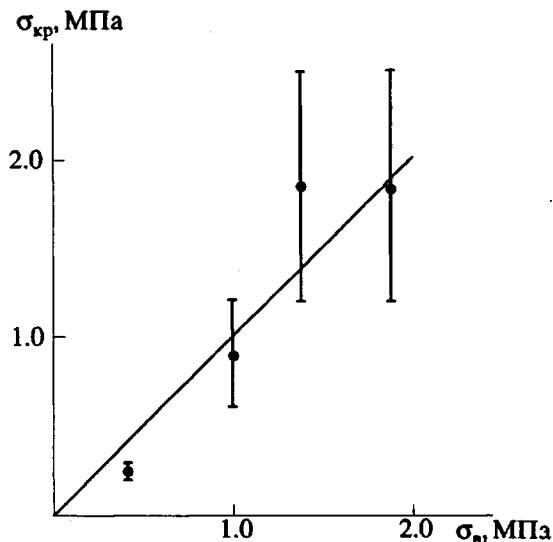


Рис. 2. Корреляционная зависимость между величинами σ_b и σ_{kp} .

зависимостями теплостойкости радиационно-привитых пленок от содержания привитого полимера [1, 10].

При увеличении давления, приложенного к образцу, до определенного критического значения σ_{kp} происходит существенная трансформация термомеханической кривой, заключающаяся в исчезновении площадки высокоэластичности. Другими словами, трехмерная структура, обеспечивающая проявление повышенной теплостойкости привитого сополимера при давлениях, меньших критического, разрушается при определенном давлении. Следовательно, для радиационно-привитых сополимеров ПЭ с АК в процессе ТМА при определенных значениях давления, приложенного к образцу, обнаруживается лабильность трехмерной структуры.

Величина критического давления оказывается тем более высокой, чем выше содержание привитой ПАК. Так, если для образца, содержащего ПАК в количестве 5.6% от массы ПЭ, лабильность трехмерной структуры обнаруживается при давлении 0.2 - 0.3 МПа, то к образцу, содержащему 32.3% ПАК, необходимо приложить давление 1.2 - 2.5 МПа.

Сопоставление значений критического давления, которое необходимо приложить к образцам для достижения лабильности трехмерной структуры, и величин предела вынужденной эластичности образцов при температурах, превышающих температуру плавления ПЭ, позволяет обнаружить четкую корреляцию между ними (рис. 2). Можно

заключить, что для обнаружения лабильности узлов пространственной структуры в радиационно-привитых пленках ПЭ - ПАК, давление, приложенное к образцу, должно превышать предел вынужденной эластичности при температурах выше температуры плавления ПЭ. В выполненных ранее исследованиях термомеханических свойств радиационно-привитых сополимеров ПЭ - ПАК [1, 9 - 12] это условие не соблюдалось, что не позволило выявить лабильность узлов пространственной структуры материала.

Установленная в настоящей работе лабильность узлов пространственной структуры в радиационно-привитых сополимерах ПЭ с АК дает основание утверждать, что пространственная структура формируется не вследствие образования ковалентных углерод-углеродных химических связей, а силами межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, причиной изменения физико-химических свойств ПЭ в результате прививки АК является формирование частиц микрофазы привитого полимера, снижающих подвижность макромолекул полимера матрицы за счет образования сетки межмолекулярных связей, а не сенсибилизация радиационного сшивания ПЭ мономером.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Университетское, 1986.
- Cambell D., Charlesby A.A. // Chem. zvesti. 1972. V. 26. № 3. P. 250.
- Singer K., Joshi M., Silverman J. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. № 7. P. 387.
- Jaworska E., Kobiela S. // Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 16. № 4. P. 329.
- Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Химия, 1979.
- Круль Л.П., Поликарпов А.П., Матусевич Ю.И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1991. № 6. С. 100.
- Круль Л.П., Матусевич Ю.И., Бражникова Л.Ю. Рефераты докладов и сообщений XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1989. № 2. С. 87.
- Поликарпов А.П., Круль Л.П. // Докл. АН БССР. 1990. Т. 34. № 7. С. 627.
- Поликарпов А.П., Круль Л.П., Осипенко И.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1013.
- Поликарпов А.П., Осипенко И.Ф. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 3. С. 70.
- Кондратович Е.И., Круль Л.П., Поликарпов А.П., Осипенко И.Ф. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. 1987. № 3. С. 99.
- Затикян Л.Л., Часовников И.А., Кабанов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 565.

Stability of Junctions of Three-Dimensional Structure in Radiation-Grafted Copolymers of Polyethylene with Acrylic Acid

L. P. Krul^{*}, A. P. Polikarpov^{**}, and E. I. Nareiko^{*}

**Research Institute of Physical Chemistry, Belarussian State University, ul. Leningradskaya 14,
Minsk, 220080 Belarus'*

***Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences, ul. Surganova 13,
Minsk, 220012 Belarus'*

Abstract – Polyethylene films radiation-grafted with acrylic acid were studied by means of thermomechanical analysis in a wide range of temperatures and pressures. The three-dimensional structure of the films was found to be labile as evidenced by disappearance of the rubbery region in thermomechanical curves at a certain critical pressure. The magnitude of critical pressure was shown to correspond to the yield point of the material at temperatures above the melting point of PE. The junctions of the three-dimensional structure were concluded to be associated not with covalent carbon–carbon bonds, but with intermolecular bonds between the macromolecules of PE and particles of the microphase of the grafted copolymer.