

УДК 541.64:539.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1994 г. С. Г. Карпова*, О. А. Леднева*, Н. Ю. Николаева**, Е. Д. Лебедева**, А. А. Попов*

* Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Kosыгина, 4

** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 25.07.93 г.

Модификация ПЭНП термоэластопластами и силоксановыми добавками приводит к росту прочностных характеристик ориентированных образцов в 1.7 и 1.5 раза соответственно. Независимо от химической структуры использованных добавок наблюдаются сходные закономерности изменения физико-механических свойств модифицированного материала. На основании полученных данных о структурно-динамических параметрах сделан вывод об определяющей роли надмолекулярной структуры на свойства модифицированного ПЭ.

Для удовлетворения возрастающих требований к полимерным материалам в ряде случаев удается достичь успеха модификацией широко используемых полимеров. Одним из эффективных методов воздействия на свойства полимеров является направленное регулирование их надмолекулярной структуры путем введения в полимер добавок. В настоящее время наиболее широко используются такие полимеры, как ПП и ПЭ, поэтому особое внимание уделяется модификации именно этих материалов.

Эффективным методом регулирования структуры и свойств полиолефинов оказывается их модификация малыми добавками низкомолекулярных соединений, олигомеров или полимеров. Для полиолефинов при использовании в качестве таких добавок термоэластопластов и кремнийорганических соединений сохраняется неизменность кристаллической структуры полимера и степени его кристалличности при уменьшении дисперсии размеров сферолитных образований [1 - 6]. Отмечается [1, 2], что модификация ПЭ термопластами обеспечивает более равномерное протекание процессов перестройки сферолитной структуры в фибриллярную на более ранних стадиях деформирования. Основные структурные превращения при введении малых количеств модификаторов происходят в аморфных областях полимера и связаны с увеличением числа и уменьшением распределения по длине проходных цепей, несущих нагрузку [5]. В работе [7] показано, что добавка кремнийорганических соединений в ПЭ, локализуясь в аморфных прослойках, существенно ускоряет релаксационные процессы, облегчает перемещение надмолекулярных образований. Отмечается повышение термостабильности полиолефинов в процессе переработки [8] и в условиях окисления ориентиро-

ванных напряженных ПЭВД и ПП, модифицированных кремнийорганическими соединениями [3]. Для изделий из модифицированных полиолефинов реализуются более высокие деформационно-прочностные характеристики, повышается стойкость к растрескиванию, долговечность, снижается уровень остаточных напряжений и т.п. Известно [9], что ориентационная вытяжка оказывает стабилизирующий эффект при разного рода воздействиях, поэтому представляет большой интерес изучение свойств модифицированного материала в ориентированном состоянии. Подбор модификатора, его содержания в зависимости от природы полимера является одним из наиболее доступных и дешевых способов получения полимерного материала с изменяющимися в широком диапазоне характеристиками и свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на ПЭНП марки 158-03-020. Модификаторы – октаметилциклогексилоксан (ОМШС) и термоэластопласт (ДСТ-30Р) вводили в ПЭНП в процессе экструзии при 150°C в количествах 0.1 - 0.7 и 1 - 20% соответственно.

Изотропные пленки получали прессованием при 150°C и давлении 130 атм с быстрым охлаждением в воде. Толщина пленок 100 мкм. Полоски изотропных пленок подвергали ориентационной вытяжке до $\lambda = 4 - 5$ в условиях локального нагревания при 60°C. Степень ориентации молекулярных цепей определяли по дихроизму полосы поглощения 720 см⁻¹ как $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ по данным ИК-спектров, снятых на спектрофотометре "Specord IR-71". Степень кристалличности рассчитывали по результатам ДСК с использованием прибора ДСМ-2М.

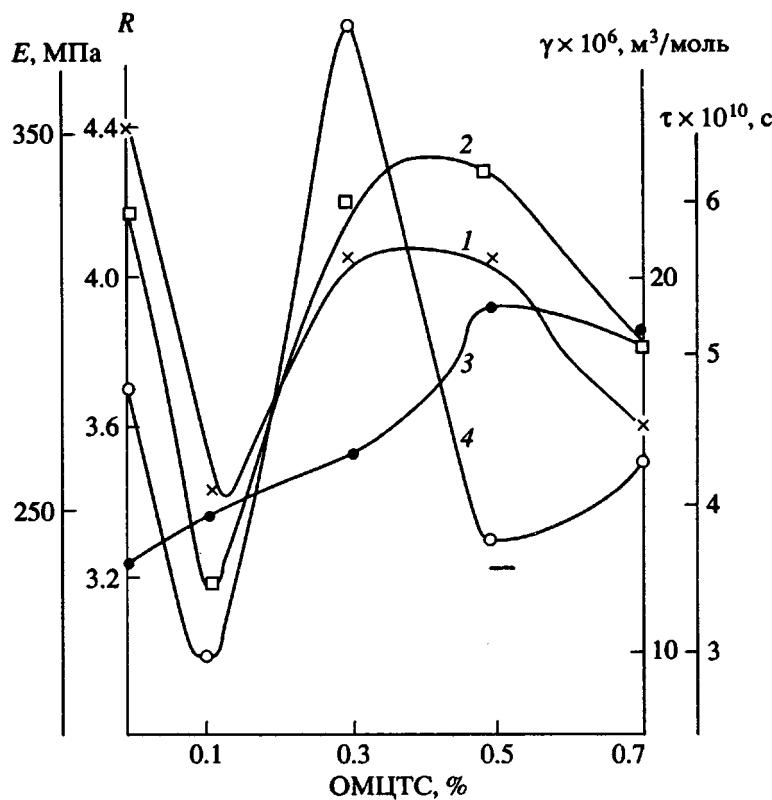


Рис. 1. Зависимости модуля упругости E (1), степени ориентации R (2), времени корреляции τ_c (3) и коэффициента γ (4) от содержания добавки ОМЦТС.

О сегментальной подвижности макроцепей в аморфных зонах полимера судили по времени корреляции вращательного движения τ_c стабильного нитроксильного радикала 2,2'-6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил (парамагнитного зонда) с помощью ЭПР-спектроскопии. Радикал вводили в изотропные пленки из паров при 20°C до концентрации 10⁻³ моль/кг. Структуру в ориентированных полимерах изучали также по характеру изменения скорости реакции от напряжения в условиях озонного окисления. При этом использовали уравнение

$$\ln D_\sigma / D_0 = \gamma \sigma / RT,$$

где γ – структурно-чувствительный коэффициент, характеризующий неравномерность распределения нагрузки по связям в полимере; σ – прикладываемое напряжение; T – температура, равная 20°C; D_σ и D_0 – степень окисления нагруженных и ненагруженных образцов, определяемая по изменению оптической плотности полосы поглощения при 1720 см⁻¹, отнесенной к оптической плотности полосы при 720 см⁻¹.

Также изучали скорость релаксации в режиме постоянной деформации ($\epsilon = 10\%$) в условиях озонного окисления (химическая релаксация) и без него (физическая релаксация), на установке, описанной в работе [10] при 40°C. По спаду напряжения в растянутых образцах определяли скорость релаксации и модуль E . Концентрацию озо-

на (5 × 10⁻⁴ моль/л) измеряли с помощью прибора АДС-4. Прочностные параметры определяли по стандартной методике на приборе "Инстрон-1122".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования кристаллической фазы показали, что степень кристалличности и температура плавления практически не изменяются при введении в ПЭВД добавок и составляют 47 - 50% и 105 - 106°C соответственно. Следовательно, основные структурно-физические различия между модифицированными и немодифицированными образцами ПЭВД связаны со структурой аморфных областей.

Наблюдается немонотонная зависимость структурно-физических характеристик ПЭВД в зависимости от содержания ОМЦТС (рис. 1). Добавление 0.1% ОМЦТС приводит к резкому снижению степени ориентации R и модуля E по сравнению с исходным ПЭВД. Такие изменения должны привести к уменьшению жесткости аморфных областей, а следовательно, и к росту молекулярной подвижности. Однако результаты измерения τ_c свидетельствуют об уменьшении молекулярной подвижности в аморфных областях. Данные работы [11] указывают на образование более мелкосферолитной структуры в присутствии

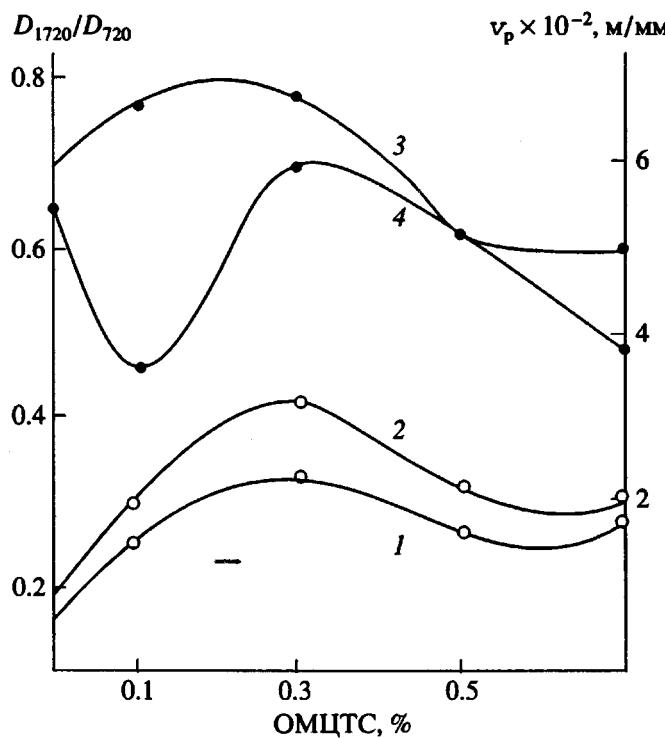


Рис. 2. Зависимости степени окисления образцов от содержания ОМЦС для ненагруженных (1) и нагруженных (2) полимеров, а также скорости релаксации напряжений при озонном воздействии (3) и без него (4).

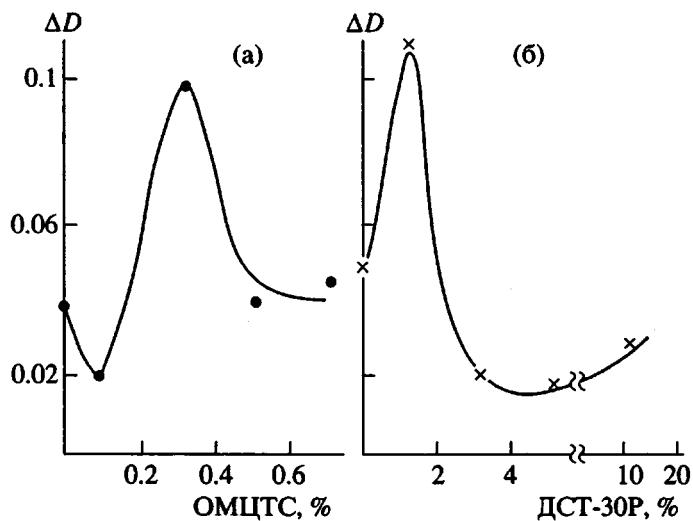


Рис. 3. Зависимость разности степени окисления в нагруженном и ненагруженном состоянии от содержания ОМЦС (а) и ДСТ-30Р (б).

добавок ОМЦС и рост связанности между сферолитами, следовательно, и на более высокое содержание проходных цепей в аморфных областях. Тогда можно полагать, что повышение τ_c обусловлено уменьшением свободного объема в аморфной области по сравнению с чистым ПЭ из-за увеличения количества цепей в аморфной фазе. Важно отметить, что по многочисленным данным [12, 13] структура ориентированного со-

стояния во многом определяется исходной сферолитной структурой. Параметр γ , характеризующий равномерность распределения нагрузки по связям, указывает, что нагрузка в полимере с 0.1% ОМЦС распределена более равномерно, чем в чистом ПЭВД.

Как было показано скорость релаксации ПЭ с 0.1% ОМЦС более низкая, чем чистого ПЭ. Это может быть связано как с процессами доориентации

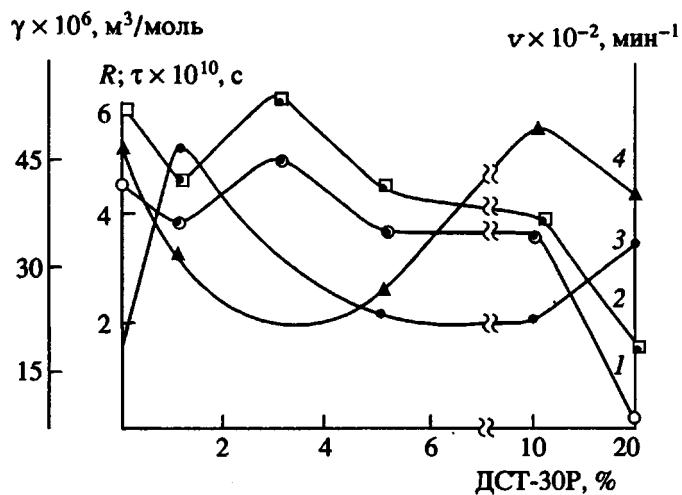


Рис. 4. Зависимости степени ориентации R (1), времени корреляции τ_c (2), коэффициента γ (3) и скорости физической релаксации (4) от содержания ДСТ-30Р.

цепей при деформации, так и с увеличением числа молекулярных зацеплений вследствие роста доли цепей, как предполагалось ранее в аморфных областях.

Из литературных данных [9] известно, что скорость окисления чистого ПЭ в нагруженном состоянии значительно больше, чем в ненагруженном. Результаты исследований показали, что при добавлении 0.1% ОМЦТС наблюдается уменьшение стабильности материала при озоновом воздействии (рис. 2). Однако растяжение такого материала приводит не к столь значительному росту скорости окисления, как это наблюдается для чистого ПЭ (рис. 3). Это, по-видимому, обусловлено более низким содержанием предельно выпрямленных цепей в модифицированном ПЭ.

При введении в ПЭ 0.3% ОМЦТС наблюдается значительное повышение ориентации цепей, модуля упругости E и τ_c , что свидетельствует об улучшении организации цепей в аморфных областях. По-видимому, в этом случае добавка играет двойную роль: способствует образованию структуры с более высоким содержанием цепей в аморфных областях (как уже обсуждалось ранее), а также облегчаются процессы ориентации цепей. Наиболее высокое значение коэффициента γ для данных образцов указывает на не-

равномерность распределения нагрузки подерживающим нагрузку цепям, т.е. в этом материале имеет место широкое распределение длин проходных цепей. Можно ожидать, что в таком материале процессы механодеструкции будут протекать более интенсивно, с чем, по-видимому, связана наиболее высокая скорость физической релаксации (рис. 2). Несмотря на сравнительно высокую ориентацию цепей и низкую молекулярную подвижность, в этом случае наблюдается самая низкая стабильность к озоновому воздействию (в рассматриваемом диапазоне добавок). Наиболее высокая скорость химической релаксации свидетельствует об интенсивных процессах химической деструкции, что также связано с неравномерностью распределения нагрузки по цепям.

Наиболее высокими прочностными характеристиками обладает материал, содержащий 0.5% ОМЦТС (таблица). Видно, что для неориентированных образцов σ_p возрастает на 20% и для ориентированных в 2 раза. Анализ структурно-динамических параметров показывает, что такие параметры как степень ориентации и модуль упругости E мало отличаются от значений для исходного ПЭ. Поэтому рост σ_p нельзя объяснить более совершенной организацией цепей по сравнению с чистым ПЭ. Правда, сравнительно низкое значение коэффициента γ указывает на более

Прочностные характеристики исследованных материалов

Материал	$\sigma_p, \text{МПа}$		$\epsilon_p, \%$	
	неориентированный	ориентированный	неориентированный	ориентированный
ПЭНП	8.4	60	450	95
ПЭНП + 0.5% ОМЦТС	10.2	109	600	50
ПЭНП + 3% ДСТ-30Р	9.2	88	630	60

равномерное распределение нагрузки по цепям, т.е. различие длин цепей, держащих нагрузку, не-высоко. Однако можно полагать, что основная причина значительного увеличения σ_p обусловле-на, как уже отмечалось ранее, увеличением доли проходных цепей в аморфных областях и их срав-нительно хорошей организацией в модифициро-ванном ПЭНП с 0.5% ОМЦТС. Последнее под-тврждается высоким значением τ_c . Начиная с этого содержания модификатора, наблюдается рост стабильности при озонном воздействии, а также уменьшается скорость физической и хими-ческой релаксации, что, по-видимому, свидетель-ствует о снижении интенсивности процессов ме-хано- и химической деструкции. Более высокое содержание добавки в ПЭНП приводит к ухудше-нию всех рассмотренных параметров.

Схожие закономерности наблюдаются для ПЭНП, модифицированного добавкой ДСТ-30Р. Степень кристалличности и температура плав-ления мало изменяются и составляют 40 - 48% и 103 - 104°C соответственно. При введении 1% до-бавки в ПЭ происходит уменьшение ориентации и резко возрастает коэффициент γ . Эти данные свидетельствуют о том, что в таком материале формируется менее плотная структура с более неравномерным распределением нагрузки по це-пям, чем в чистом ПЭНП. Как и следовало ожи-дать, стабильность к озонному воздействию тако-го полимера уменьшается (рис. 4).

При добавлении 3% ДСТ в ПЭНП получается материал с наиболее высокими прочностными ха-рактеристиками (таблица). В таком случае на-блюдается сравнительно высокая ориентация це-пей и низкое значение коэффициента γ . Это сви-детельствует о более равномерном распределении нагрузки по цепям, чем в исходном ПЭНП. Однако, как и в случае модификации ПЭ добавкой ОМЦТС, полагаем, что основным фактором, вли-яющим на упрочнение полимера, является рост количества цепей в аморфных областях еще на стадии формирования сферолитной структуры, так как приведенные выше параметры для моди-фицированных полимеров мало отличаются от их значений в чистом ПЭНП (за исключением γ). Значительное уменьшение скорости физической релаксации при добавлении ДСТ до 3% его со-

держания в полимере также можно объяснить увеличением числа молекулярных зацеплений из-за роста количества цепей в аморфной фазе. Более высокое содержание добавки ДСТ ухуд-шает все приведенные структурно-динамичес-кие параметры.

Таким образом, исследования модифициро-ванных полимеров показали, что малые добавки различной химической структуры приводят к уп-рочнению полимерного материала и к улучше-нию ряда структурно-динамических параметров, причем для каждого вида добавки существует своя оптимальная концентрация.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кербер М.Л., Лебедева Е.Д., Гладилин М.П. // Сб. тр. ОНПО "Пластполимер". Л., 1986. С. 139.
2. Лебедева Е.Д., Кербер М.Л., Огрень Д.П. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1988. № 151. С. 126.
3. Николаева Н.Ю., Лебедева Е.Д., Ливанова Н.М. // Пласт. массы. 1992. № 4. С. 17.
4. Акутин М.С., Кербер М.Л., Лебедева Е.Д. // Пласт. массы. 1992. № 4. С. 20.
5. Сойреф Д.А., Зубов Ю.А., Акутин М.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 1. С. 144.
6. Соголова Т.И., Акутин М.С., Цванкин Д.Я. // Вы-сокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2505.
7. Свиридова Е.А., Слонимский Г.Л., Акутин М.С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 388.
8. Ахорторр И.В., Салина З.И., Марьин А.П. // Пласт. массы. 1991. № 4. С. 7.
9. Попов А.А., Рапонорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисле-ние ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. С. 221.
10. Попов А.А., Блинов Н.Н., Крисюк Б.Э., Ка-ропова С.Г., Неверов А.Н., Заиков Г.Е. // Высоко-молек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1510.
11. Горохова Е.В., Дубникова И.Л., Дьячковский Ф.С., Будницкий Ю.М., Крашенинников В.Г., Аку-тин М.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 450.
12. Марухин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 238.
13. Марухин В.А., Мясникова Л.П., Викторова Н.Л. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1302.

Physicochemical Properties of Modified Polyethylene

S. G. Karpova*, O. A. Ledneva*, N. Yu. Nikolaeva**,
E. D. Lebedeva**, and A. A. Popov*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Mendeleev University of Chemical Engineering,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract – Modification of LDPE with thermoplastics and siloxane additives was shown to be accompanied by an increase in strength properties of oriented samples by a factor of 1.7 and 1.5, respectively. Independently of the chemical structure of the additives used, similar trends in changes of physicochemical properties of the modified materials were observed. The experimental data on structural and dynamic parameters allowed the conclusion on a predominant effect of supermolecular structure on the properties of modified PE.