

УДК 541.64.532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА С НЕКОТОРЫМИ ОЛИГОЭФИРАМИ

© 1996 г. И. Ю. Горбунова*, М. Л. Кербер*, Н. Н. Авдеев**,
А. В. Степанова*, С. И. Владимирова*

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

** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 06.06.95 г.

Методами обращенной газовой хроматографии и интерференционным микрометодом оптического клина оценена совместимость ПЭВП со сложными олигоэфирами различного строения. Показано, что совместимость ПЭВП с модификаторами оказывает существенное влияние на реологические свойства, процессы кристаллизации и плавления ПЭВП.

Для получения полимерных материалов с улучшенными свойствами широко используют модификацию крупнотоннажных промышленных полимеров малыми добавками других полимеров или олигомеров [1]. Однако механизм действия этих добавок до конца не изучен. Нет единого мнения об оптимальном фазовом составе полимерных композиционных материалов.

В литературе имеются указания на значительное повышение физико-механических свойств композиционных материалов, содержащих термодинамически несовместимые добавки [2]. В то же время некоторые характеристики заметно улучшаются при использовании совместимых с полимером модификаторов [3]. Поэтому представляло интерес исследовать влияние олигоэфиров различного строения на структуру и свойства ПЭВП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования в настоящей работе использовали ПЭВП марки 271-70. Модификаторами служили сложные олигоэфиры различных спиртов и дикарбоновых кислот – дибутиловый эфир полидиэтиленгликольадипината (ПДЭА-4), ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты (ДОС), диалкиловый эфир деканди-карбоновой кислоты и спиртов C₈–C₁₀ (ДДК), фталаты жирных спиртов (СЖ).

Исследование реологических свойств расплава ПЭВП проводили методом капиллярной вискозиметрии в интервале 170–210°C в режиме постоянных расходов на приборе МВ-2.

Совместимость ПЭВП с модифицирующими добавками оценивали интерференционным микрометодом [4], а также методом ОГХ. Анализ

проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, газ-носитель гелий. ПЭВП и его смеси с модификаторами наносили на твердый носитель – поролит фракции 0.2–0.4 мм [5]. Сорбатом служил ди-2-этилгексиловый эфир.

Степень кристалличности ϕ образцов оценивали по известной методике [6], а температуру плавления – экстраполяцией кривых зависимости ϕ от температуры к $\phi = 0$. Для выяснения механизма действия олигоэфиров определяли параметр термодинамического взаимодействия системы полимер–модификатор χ_{23} по методике Нестерова [7]. Критерием совместимости для данных систем считали величину $\chi_{23} = 0.25$ (при $\chi_{23} \leq 0.25$ компоненты системы термодинамически совместимы, а при $\chi_{23} > 0.25$ – несовместимы).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификатор, введенный в полимер, оказывает влияние на свойства материала в вязкотекучем состоянии, на процесс структурообразования и на поведение материала в процессе эксплуатации. При введении модификатора может существенно меняться скорость зародышебразования и кинетика кристаллизации полимера [8].

Для систем, содержащих ПДЭА-4, значения χ_{23} являются большими положительными величинами во всем исследуемом диапазоне температур. Это свидетельствует о полной несовместимости ПЭВП с ПДЭА-4.

Для композиций, содержащих ДОС, ДДКК и СЖ, величины χ_{23} положительные, однако достаточно небольшие, что указывает на ограниченную совместимость этих добавок с ПЭВП. Причем с повышением температуры совместимость этих олигоэфиров с полимером возрастает, вели-

чина χ_{23} уменьшается и при определенных температурах достигает 0.25. В таблице представлены температуры, при которых величина параметра термодинамического взаимодействия становится равной 0.25. В исследуемом диапазоне концентраций практически для всех систем указанные температуры не превышают температуры переработки. Это свидетельствует о том, что в процессе получения изделий переработке будет подвергаться гомофазная система.

Для изучения взаимодиффузии полимер-олигомерных смесей был использован интерференционный микрометод оптического клина, основанный на явлении многолучевой интерференции от двух поверхностей пластины полимера [4].

Были изучены интерферограммы систем ПЭВП-ДОС и ПЭВП-ДДКК при различных температурах. При 110°C идет процесс набухания ПЭ в ДОС, что выражается в появлении загибающихся интерференционных полос вблизи границы раздела фаз. При повышении температуры опыта количество таких полос увеличивается, т.е. растворимость возрастает. Рост температуры приводит к исчезновению межфазной границы раздела, т.е. к полному растворению ПЭВП в ДОС. Для системы ПЭ-ДДКК набухание начинается при 130°C, а уже при 135°C межфазная граница исчезает полностью. Это соответствует состоянию, когда интерференционные полосы олигоэфира монотонно переходят в полосы полиэтилена. Определены концентрации растворенного в ПЭ олигоэфира при фиксированных температурах и построены диаграммы состояния ПЭ-ДОС и ПЭ-ДДКК (рис. 1).

Из диаграммы можно определить величину верхней критической температуры совместимости, выше которой компоненты полностью совместимы. Для ПЭВП-ДОС величина ВКТС составляет 150°C, а для ПЭВП-ДДКК – 135°C.

Введение модификатора в полимер может существенно влиять на его вязкость, скорость зародышеобразования и кинетику кристаллизации.

В литературе нет единого мнения о влиянии модификаторов на кинетику кристаллизации полимеров. Введение больших количеств добавок приводит к экранированию растущих сферолитов. По мнению авторов работы [9], введение несовместимых модификаторов ускоряет процесс кристаллизации или не влияет на него, совместимых – замедляет.

Представляло интерес исследовать влияние олигоэфиров на кинетику кристаллизации ПЭ при различных скоростях охлаждения. Образцы нагревали до 200°C, затем быстро охлаждали до 80 или 108°C, и определяли зависимость ϕ от времени выдержки при этих температурах. Введение 3% ПДЭА-4 приводит к повышению, ДДКК – к понижению скорости кристаллизации.

Температуры, при которых параметр взаимодействия полимер-модификатор равен 0.25

Модификатор	Содержание модификатора в композиции, %	Температура (°C), при которой $\chi_{23} = 0.25$
ДОС	3	80
	5	140
	10	190
ДДКК	3	100
	5	127
	10	164
СЖ	3	145
	5	197
	10	220

Процесс плавления в работе изучали по температурной зависимости степени кристалличности модифицированного ПЭВП. На рис. 2 представлена зависимость степени кристалличности от температуры. На температурной зависимости в области 122–128°C наблюдается ступенька, что свидетельствует о неоднородном распределении сферолитов по размерам. Температура конца плавления чистого ПЭВП соответствует 130°C.

Введение 5% ПДЭА-4 практически не влияет на величину ϕ , при этом температура конца плавления меняется незначительно (от 130 до 132°C). Аналогичная температурная зависимость характерна для ПЭВП, модифицированного 3% ПДЭА-4. Введение в ПЭВП 10% ПДЭА-4 приводит к снижению начальной степени кристалличности, а также к повышению температуры конца плавления до 134°C. Для всех композиций, содержащих

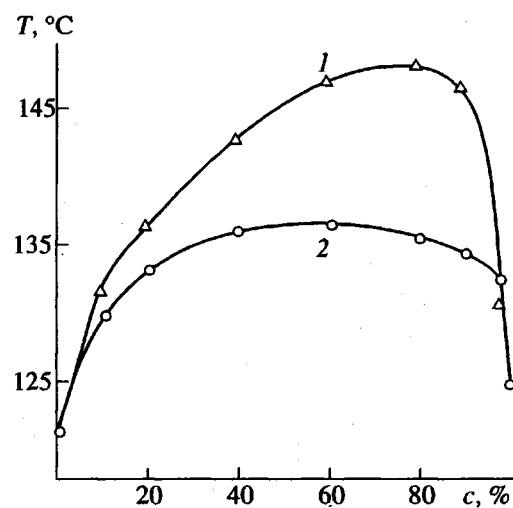


Рис. 1. Диаграммы фазового состояния систем ПЭВП-ДОС (1) и ПЭВП-ДДКК (2).

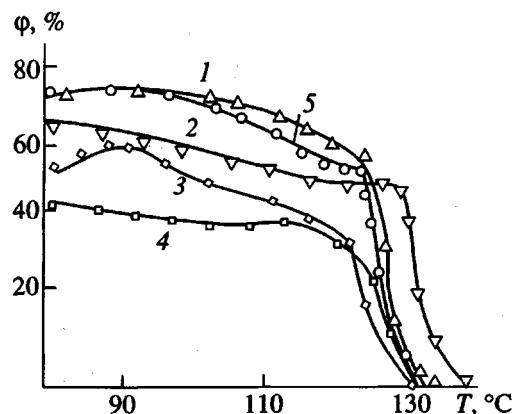


Рис. 2. Температурная зависимость степени кристалличности композиций ПЭВП с 5% ПДЭА-4 (1), ДОС (2), ДДКК (3) и СЖ (4); 5 – без модификатора.

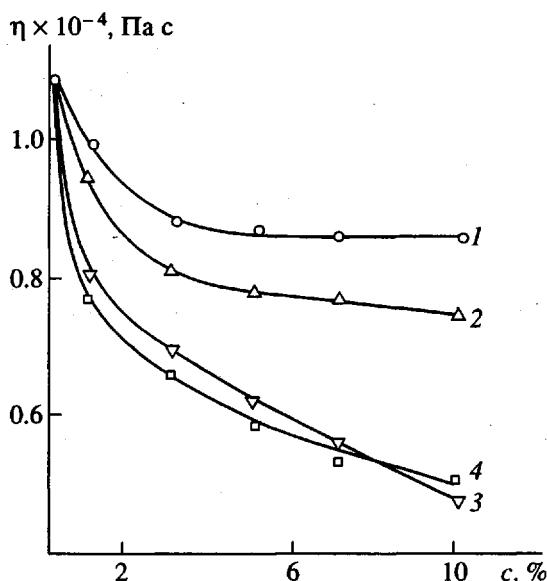


Рис. 3. Зависимость вязкости расплава ПЭВП при 190°C от содержания ПДЭА-4 (1), ДОС (2), ДДКК (3) и СЖ (4).

жащих ПДЭА-4, наличие "ступеньки" не характерно.

Введение ДОС вызывает монотонное понижение степени кристалличности композиции с увеличением концентрации олигоэфира.

При совмещении ПЭВП с ДДКК начальная степень кристалличности при 70°C понижается при увеличении концентрации олигоэфира более значительно, чем у композиций, содержащих ПДЭА-4 и ДОС. Однако изменение ϕ от температуры немонотонно, максимальное значение степени кристалличности ПЭВП 5 и 10% ДДКК соответствует температурам 94 и 100°C. Вероятно, для этих систем характерно протекание процесса

рекристаллизации. Температура конца плавления ПЭВП, модифицированного ДДКК, меняется незначительно.

Наибольшее влияние на степень кристалличности ПЭВП оказывает олигоэфир СЖ: чем выше его концентрация, тем ниже степень кристалличности.

Были сняты кривые течения исходного и модифицированного ПЭВП. При введении олигоэфиров наблюдается смещение кривых в область больших скоростей сдвига, что объясняется снижением вязкости расплава.

Как было показано, при температурах выше 190°C все модификаторы (за исключением ПДЭА-4) совместимы с ПЭ. Поэтому при введении в расплав полимера низковязкой олигомерной добавки вязкость монотонно уменьшается при увеличении содержания олигоэфира. Однако это справедливо только для совместимых систем. Вязкость ПЭВП-ПДЭА-4 заметно уменьшается при концентрации олигоэфира до 3%, а при дальнейшем возрастании доли ПДЭА-4 практически не меняется (рис. 3).

По температурной зависимости вязкости расплава композиций были рассчитаны энергии активации вязкого течения ПЭВП с 5% модификаторов. Из приведенных ниже данных видно, что энергия активации вязкого течения ПЭ при введении олигоэфиров уменьшается независимо от их совместимости с полиэтиленом.

Модификатор	Нет	ПДЭА-4	ДОС	СЖ
E_a , кДж/моль	29.2	23.1	21.1	23.5

Как известно, даже при температурах, значительно превышающих температуру плавления, для полимеров характерно наличие агрегатов, и в зависимости от совместимости модификатора с полимером меняется механизм их взаимодействия в расплаве.

По мнению Липатова [10], микрорасслоение системы на фазы отдельных компонентов приводит к появлению избыточного свободного объема, который локализуется в межфазных областях. На начальной стадии расслоения (малое содержание модификатора) наблюдается понижение вязкости расплава полимера, причем между значениями параметра термодинамического взаимодействия и вязкости наблюдается однозначная зависимость. При увеличении содержания ПДЭА-4 выше 3%, вероятно, происходит агрегация частиц дисперсной фазы, поэтому не наблюдается дальнейшего увеличения свободного объема и понижения вязкости. Механизм действия совместимых модификаторов иной, вязкость падает в результате уменьшения взаимодействия молекул полимера при введении олигоэфира,

причем понижение вязкости пропорционально количеству низковязкой добавки.

Таким образом, показано, что совместимость полимера и модификатора оказывает существенное влияние на свойства полимера ввязкотекучем состоянии, процессы кристаллизации и плавления и, следовательно, на эксплуатационные характеристики полимера, обусловленные особенностями структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
2. Акутин М.С., Кербер М.Л., Лебедева Е.Д., Кравченко Т.П. // Пласт. массы. 1992. № 4. С. 20.
3. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы классификации полимеров. М.: Химия, 1982.
4. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования. М.: Химия, 1979.
5. Барашков О.К., Барштейн Р.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 686.
6. Березкин В.Г., Алишоев В.Р., Немировская И.Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Химия, 1972.
7. Несторов А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988.
8. Горбунова И.Ю., Барашков О.К., Подорожко Е.А., Кербер М.Л. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 58.
9. Нечитайло Н.А., Санин П.И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1491.
10. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. С. 260.

Rheological Properties and Compatibility between Polyethylene and Some Oligoesters

I. Yu. Gorbunova*, M. L. Kerber*, N. N. Avdeev**, A. V. Stepanova*, and S. I. Vladimirova*

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

** Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—Compatibility between HDPE and various oligoesters was studied by inverse gas chromatography and optical wedge interference microscopy. Compatibility between HDPE and modifying agents was shown to have a marked effect on the rheological properties as well as on the crystallization and melting of the modified HDPE.