

УДК 541.64:547.462.3

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИВИВКОЙ НЕЙТРАЛИЗОВАННОЙ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ И СВОЙСТВА ЕГО СМЕСЕЙ С ПОЛИАМИДОМ 6

© 2004 г. Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий, Ю. М. Плескачевский

Государственное научное учреждение "Институт механики металлокомпозитных систем им. В.А. Белого
Национальной академии наук Беларусь"
246050 Гомель, ул. Кирова, 32а

Поступила в редакцию 08.08.2003 г.
Принята в печать 11.03.2004 г.

Исследована прививка итаконовой кислоты к ПЭНП методом реакционной экструзии при использовании в качестве химических нейтрализующих агентов оксидов и гидроксидов цинка и магния. Нейтрализацию карбоксильных групп проводили в полимерном расплаве непосредственно в ходе прививки кислоты, а также в заранее подготовленном функционализированном ПЭНП. Введение нейтрализующих агентов в состав исходной реакционной смеси приводит к образованию функционализированного ПЭНП с частичной или полной нейтрализацией карбоксильных групп привитой кислоты. Обнаружено повышение эффективности прививки итаконовой кислоты к макромолекулам ПЭНП при осуществлении прививки в присутствии нейтрализующих агентов. Нейтрализация привитой итаконовой кислоты способствует повышению механической прочности и ударной вязкости смесей функционализированного ПЭНП с полиамидом 6: в смесях наблюдается измельчение дисперсной фазы полиолефина и размытие зон межфазного контакта. Разрушение смесевых композитов при ударном нагружении происходит по механизму мультиплетного крейзообразования.

ВВЕДЕНИЕ

Реакционную экструзию используют для получения широкого круга полимерных продуктов [1]. В частности, ее применяют для химической модификации полимеров и сополимеров олефинов и их смесей путем прививки к макромолекулам полярных, чаще всего кислородсодержащих, ненасыщенных мономеров с целью повышения адгезионной активности, получения компатibilизаторов для полимер-полимерных систем [1–13]. Однако круг прививаемых мономеров сравнительно невелик, что обусловлено целым комплексом требований к ним, связанных со спецификой процесса реакционной экструзии [1, 2].

В ряде работ рекомендуют осуществлять прививку мономеров, содержащих в своем составе нейтрализованные карбоксильные группы [2, 12–15]. Технология прививки, как правило, двустадийна: на первой стадии осуществляют нейтрализацию карбоксильных групп мономера, на второй – собственно его прививку к макромолекулам. Однако помимо экономических издержек, использование

подобного подхода не всегда приводит к образованию привитых продуктов с требуемыми свойствами, в частности с достаточно высокой эффективностью прививки. Причиной этому могут быть сильные различия в физических свойствах и химической активности по отношению к свободнорадикальным реакциям прививки солей органических кислот по сравнению с самими кислотами или их ангидридами.

Логично полагать, что прививку карбоксильных ангидридов мономеров и нейтрализацию кислотных групп можно осуществлять одновременно, в одну стадию. Однако информация о возможности протекания в полимерном расплаве реакций нейтрализации карбоксильных групп под действием типичных нейтрализующих агентов (например, оксидов или гидроксидов металлов) крайне ограничена [2]. При этом не ясно, каким образом присутствие нейтрализующих агентов в составе реакционной смеси скажется на эффективности прививки и протекании побочных реакций.

Цель настоящей работы – анализ специфики химических превращений при прививке ненасыщенной карбоновой кислоты к ПЭ в его расплаве

E-mail: otdel5mpri@tut.by (Песецкий Степан Степанович).

в присутствии нейтрализующих агентов и сравнение структуры и свойств функционализированного различным образом ПЭ, а также его смесей с алифатическим ПА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения функционализированного ПЭНП и смесевых композиций

Объектами исследования служили ПЭНП (марка 15803-020, ГОСТ 16337-77, плотность 0.92 г/см³, температура плавления 378 К, производство Открытого акционерного общества "Новополоцк Полимир", Беларусь), ПА-б (марка 210/310, ТУ РБ 00206262.151-97, плотность 1.14 г/см³, температура плавления 492 К, производство Открытого акционерного общества "Гродно Химволокно", Беларусь). Используемая итаконовая кислота (ИТК) произведена фирмой "Chemical Division Pfizer" (USA). В качестве инициатора применяли пероксид дикумила [3, 5]. Концентрация ИТК, вводимой в ПЭНП, во всех экспериментах была постоянной и составляла 1% (здесь и далее концентрация компонентов выражается в мас. %). Нейтрализующими агентами служили химически чистые оксиды и гидроксиды цинка и магния в виде порошков со средними размерами частиц 0.6 (ZnO), 2.0 (MgO), 0.7 (Zn(OH)₂) и 1.6 мкм (Mg(OH)₂).

Реакцию прививки осуществляли в полимерном расплаве в одношнековом экструдере (диаметр шнека 25 мм, $L:D = 25$), снабженном статическим смесителем [3]; технологические параметры процесса прививки, а также методика приготовления реакционной смеси, используемой при прививке ИТК без ее нейтрализации, были аналогичны описанным в работе [3].

Нейтрализацию карбоксильных групп прививаемой ИТК осуществляли двумя способами. Первый из них представлял собой одностадийный процесс прививки с одновременной нейтрализацией. Для его реализации гранулят ПЭНП с нанесенными на него пероксидом дикумила и ИТК обрабатывали нейтрализующими агентами, а затем проводили прививку по режимам, аналогичным режимам прививки чистой кислоты. Согласно двустадийной технологии, гранулят готового функционализированного ПЭНП (или ПЭНП-п-ИТК) обрабатывали нейтрализующими агентами и затем вновь пропускали через экструзионный

реактор без изменения параметров реакционной экструзии.

Концентрацию нейтрализующих агентов определяли расчетным путем, исходя из стехиометрии реакций нейтрализации с учетом того, что при их протекании нейтрализация должна пройти частично на 70% (при этом было взято 70% от расчетного, необходимого для полной нейтрализации, количества нейтрализующего агента) и полностью с избытком нейтрализующего агента (при этом было взято 150% нейтрализующего агента от его расчетного количества).

Смесевые композиции ПА-б с функционализированным ПЭНП получали путем экструзионного совмещения механической смеси соответствующих гранулятов в одношнековом пластикаторе (диаметр шнека 45 мм, отношение $L:D = 22$) при температуре расплава в зоне выдавливания 513 К с последующими водяным охлаждением и грануляцией образовавшейся композиции. Содержание функционализированного ПЭНП в смесях составляло 15 и 30%.

Методика испытаний экспериментальных образцов

В качестве параметра, характеризующего выход привитого продукта, использовали эффективность прививки α – отношение количества привитого мономера к его общему количеству, введенному в полимер. Значения α , как и в работах [3–6], определяли на пленочных образцах методом абсорбционной ИК-спектроскопии (спектрофотометр М-80, фирма "Carl Zeiss", Jena), основанным на анализе содержания введенного мономера в исходном ПЭНП-п-ИТК и в нем же после экстракции этанолом при 343 К:

$$\alpha = (D_t/D_0) \times 100\%, \quad (1)$$

где D_t , D_0 – относительная оптическая плотность карбонильного поглощения (определяется как отношение оптической плотности анализируемой полосы к оптической плотности полосы поглощения внутреннего стандарта, $v_{C=C} = 4325 \text{ см}^{-1}$) после и до экстракции пленок в этаноле. При этом, с учетом данных работы [16], полагали, что коэффициент экстинкции поглощения групп $>C=O$, входящих в состав карбоксильных групп привитой и непривитой ИТК, не изменяется.

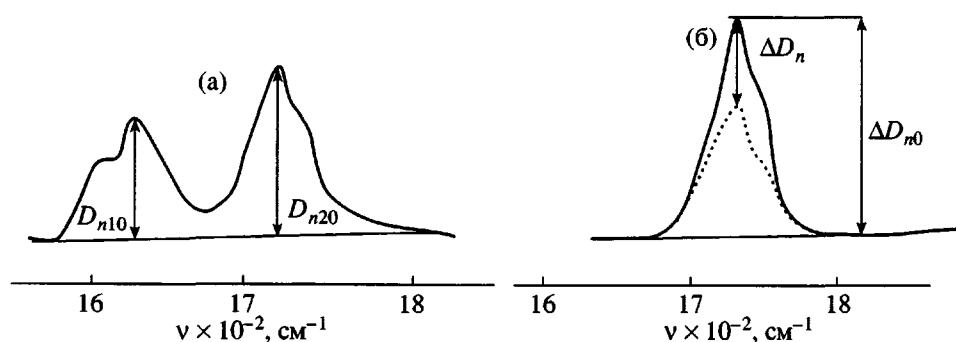


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров поглощения исходного ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺} (а) и обработанного в 30%-ном водном растворе HCl (б).

Особенность определения значений α в привитом продукте с нейтрализованными кислотными группами (ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺}) состояла в следующем. Как видно из рис. 1, ИК-спектр ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺}, в отличие от спектра ПЭНП-п-ИТК, характеризуется наличием не только полосы карбонильного поглощения карбоксигруппы при 1720 cm^{-1} , но и полосой поглощения в области $1540\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Эта полоса типична для соединений солевого типа, что является подтверждением протекания реакции нейтрализации в полимерном расплаве в условиях эксперимента. При нейтрализации карбоксильных групп наряду с появлением полосы поглощения солевых групп происходит понижение оптической плотности полосы карбонильного поглощения при 1720 cm^{-1} на некоторую величину ΔD_n (рис. 1). Для учета этих изменений при определении эффективности прививки в ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺} пленочные образцы из данного материала обрабатывали в течение 20 ч в 30%-ном водном растворе HCl при 343 К с целью полного превращения солевых групп в группы COOH. При этом в ИК-спектре ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺} полоса поглощения солевых групп исчезла, а оптическая плотность полосы карбонильного поглощения возрастила на величину ΔD_n . Прирост оптической плотности полосы карбонильного поглощения независимо от степени нейтрализации для однотипных нейтрализующих агентов был постоянен, т.е.:

$$\Delta D_n / \Delta D_{n1} = k \quad (2)$$

Зная величину k для каждого типа нейтрализующих агентов, можно на основании анализа ИК-спектров пленочных образцов исходного ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺} и ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺}, подвергнутого экстракции этанолом, определить величину α .

Оптическую плотность в пересчете на карбонильное поглощение в исходном ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺} определяли по формуле

$$D_{n0} = D_{n20} + \Delta D_n = D_{n20} + kD_{n1} \quad (3)$$

После экстракции непривитой части мономера оптическая плотность равна

$$D_{n\tau} = D_{n2\tau} + kD_{n1\tau}, \quad (4)$$

где D_{n10} , D_{n20} – относительная оптическая плотность поглощения соответственно карбоксилатных и карбоксильных групп до экстракции, а $D_{n1\tau}$, $D_{n2\tau}$ – после экстракции в этаноле (рис. 1).

Значения эффективности прививки для ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺} с учетом изложенного определяли из выражения

$$\alpha = (D_{n\tau} / D_{n0}) \times 100\% \quad (5)$$

При проведении количественных измерений с целью получения интенсивной полосы в области карбонильного (солевого) поглощения использовали специально подготовленные пленочные образцы. Они представляли собой набор прессованных пленок (толщина отдельной пленки достигала 30–40 мкм), общая толщина образца (четырех-, пятислойной пленки) составляла около 150 мкм. При такой толщине анализируемых образцов получались достаточно интенсивные и четкие полосы в областях поглощения как солевых, так и карбоксильных групп, что позволяло понизить погрешность при количественной обработке ИК-спектров.

При определении эффективности прививки подсчет ее среднего арифметического значения

производили по результатам анализа девяти образцов. При этом относительная ошибка единичного измерения не превышала 8%.

Вязкость расплавов ПЭНП и функционализированного ПЭНП, как и в работах [3–6], оценивали по показателю текучести расплава (ПТР), который определяли при температуре 463 К и нагрузке 98 Н на приборе ИИРТ-АМ (Тульское акционерное общество закрытого типа “Экодатчик”, Россия). ПТР полимерных смесей определяли при температуре 523 К и нагрузке 21.6 Н.

Термическое поведение полимерных материалов исследовали на дериватографе Q-1500 (фирма МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин и массе навески 200 мг.

Для анализа структурных переходов и изменения кристалличности использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (микрокалориметр ДСМ-3А, Институт биологического приборостроения РАН). Скорость нагревания и охлаждения составляла 16 град/мин, навеска 5 мг. Об изменении кристалличности судили по значению индекса кристалличности ΔI_k , определяемому как отношение площадей пиков кристаллизации функционализированного и исходного ПЭНП. В смесевых композициях ΔI_k находили по изменению площадей пиков кристаллизации полиамида и полиолефиновой компонент по отношению к соответствующим пикам для исходных компонентов. С целью исключения влияния тепловой предыстории образцов на структуру измерения проводили на пробах, предварительно нагретых в ячейке калориметрического блока до 463 К (для ПЭНП и функционализированного ПЭНП) и до 523 К (для смесевых материалов), терmostатированных при этих температурах в течение 60 с, и затем повторно использованных для анализа.

Морфологию материалов изучали методом РЭМ (электронный микроскоп JSM 50 Å (фирма “Jeol”, Япония)) на сколах охлажденных в жидком азоте образцов (броксы с надрезом для определения ударной вязкости), тонированных золотом.

Для изучения релаксационных свойств полимерных материалов использовали обратный крутильный маятник конструкции Института механики металлокомпозитных систем НАН Беларусь с компьютерным управлением и рабочей частотой 1 Гц, ранее примененный и описанный в работе [17]. Образцы для испытаний представляли собой пластины размером 50 × 5 × 0.5 мм; точность

контроля и поддержания температуры составляла ±0.1 К.

Показатели механических свойств смесей определяли методами растяжения и ударного разрушения по стандартным методикам на образцах, полученных литьем под давлением (термопласт-автомат ДГ3121-16П, максимальный объем впрыска 16 см³). Для нахождения ударной вязкости образцов при 233 К использовали специальную криокамеру [17]. Данные по экспериментальной оценке показателей механических и реологических свойств обрабатывали с помощью методов математической статистики на ПЭВМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние нейтрализации на прививку ИТК к ПЭНП

Из сравнения ИК-спектров ПЭНП, ПЭНП-п-ИТК и ПЭНП-п-ИТК-M⁺ (рис. 2) видно, что качественные отличия в них наблюдаются только в областях карбоксилатного и карбонильного поглощений при 1500–1760 см⁻¹. Следует отметить, что частотное положение и интенсивность полос поглощения солевых групп чувствительны к природе катиона.

Так, в ИК-спектре ПЭНП-п-ИТК-Zn⁺ в области частот 1500–1700 см⁻¹ наблюдается сложная полоса поглощения, состоящая из трех компонент с максимумами поглощения при 1540 см⁻¹ (нейтрализация ZnO) или 1550 см⁻¹ (нейтрализация Zn(OH)₂), 1610 см⁻¹ (нейтрализация ZnO) или 1600 см⁻¹ (нейтрализация Zn(OH)₂) и 1650 см⁻¹ (нейтрализация ZnO) или 1653 см⁻¹ (нейтрализация Zn(OH)₂). В ИК-спектре ПЭНП-п-ИТК-Mg⁺ в интервале частот карбоксилатного поглощения полоса расщеплена на две компоненты с максимумами при 1612 и 1645 см⁻¹ для обоих типов магнийсодержащих нейтрализующих агентов. Частотное положение полос в области карбоксилатного поглощения определяется главным образом природой катиона металла. Присутствие в ИК-спектрах ПЭНП-п-ИТК-M⁺ наряду с карбоксилатным поглощением полосы карбонильного поглощения с максимумом при 1720 см⁻¹ свидетельствует о том, что, несмотря на избыток нейтрализующих агентов, нейтрализация протекает лишь частично. Только в случае применения Zn(OH)₂ можно считать, что процесс нейтрализации прошел полностью, поскольку в ИК-спектре

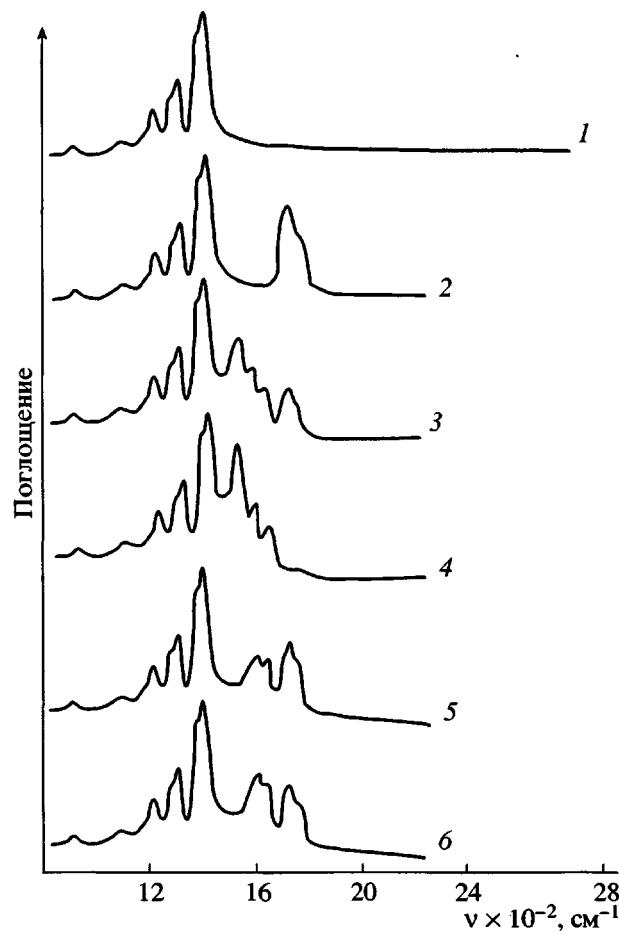


Рис. 2. ИК-спектры исходного ПЭНП (1), ПЭНП-п-ИТК (2) и ПЭНП-п-ИТК- M^+ (3–6). ПЭНП-п-ИТК- M^+ получены при 150%-ном избытке нейтрализующего агента по одностадийной технологии с использованием ZnO (3), Zn(OH)₂ (4), MgO (5), Mg(OH)₂ (6).

ПЭНП-п-ИТК- Zn^+ полоса поглощения при 1720 cm^{-1} отсутствует (рис. 2).

Интенсивность полос поглощения в областях 1500–1670 и 1700–1760 cm^{-1} зависит в основном от количества нейтрализующего агента, вводимого в реакционную систему. При увеличении его содержания поглощение в области 1500–1670 cm^{-1} возрастает и соответственно понижается в области 1700–1760 cm^{-1} (табл. 1 и 2). Очевидной причиной этому является изменение степени нейтрализации кислотных групп. Полученные данные однозначно свидетельствуют о протекании в условиях эксперимента реакций нейтрализации между нейтрализующим агентом и ИТК, привитой к макромолекулам ПЭНП.

Сложный характер полосы карбоксилатного поглощения позволяет полагать, что в составе

продуктов взаимодействия ИТК и нейтрализующего агента присутствуют как ионизированные, так и неионизированные металлокарбоксильные группы. В соответствии с работами [18, 19] более высокочастотное поглощение при 1645–1655 cm^{-1} следует отнести к валентным колебаниям $>\text{C}=\text{O}$ в металлокарбоксильных группах с координационным характером связи. Полосы при 1612–1540 cm^{-1} относят [19] к антисимметричным колебаниям ионизированных солевых групп.

Очевидно также, что интенсивность полос в областях карбонильного и карбоксилатного поглощений может служить критерием нейтрализующей активности нейтрализующего агента. Из сравнения оптических плотностей полос поглощения в карбоксилатной области образцов ПЭНП-п-ИТК- M^+ , полученных при одинаковых расчетных концентрациях нейтрализующих агентов, в порядке убывания нейтрализующей активности их следует расположить в ряд $\text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{ZnO} > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{MgO}$ (табл. 1 и 2). Несмотря на то, что магнийсодержащие нейтрализующие агенты должны быть более химически активными с точки зрения известных представлений о кинетике кислотно-основных взаимодействий [20], чем цинкодержащие нейтрализующие агенты, из данных нашего эксперимента видно, что степень нейтрализации в их присутствии ниже (меньше значения D' соответствующих составов (табл. 1 и 2)). Одной из причин этому, вероятно, может быть более высокий средний размер частиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgO по сравнению с частицами оксида и гидроксида цинка. Кроме того, ионы Zn^{2+} в отличие от Mg^{2+} потенциально более способны к координационному взаимодействию с карбокси-ионами ИТК, что, видимо, существенно для случая реакции, протекающей в полимерном расплаве, а не в водной среде.

Наиболее вероятно, что кислотно-основное взаимодействие реализуется в момент, когда кислота находится в расплаве (температура плавления ИТК составляет 443 К). При этом расплав ПЭ скорее всего выполняет роль инертной среды, в которой происходит диспергирование реагентов.

При одновременном (одностадийном) осуществлении прививки ИТК и ее нейтрализации заметно увеличивается эффективность прививки (табл. 2). Этот эффект характерен для всех типов использованных нейтрализующих агентов, и его возможными причинами могут быть повышенная реакционная способность солей ИТК в реакциях

прививки, протекающих по свободнорадикальному механизму, а также активация под действием нейтрализующих агентов распада пероксидного инициатора. Подобный эффект наблюдали авторы работы [15] при прививке к полиэтилену Na-соли малеиновой кислоты. Отличия в величинах эффективности прививки при использовании различных нейтрализующих агентов невелики, хотя нетрудно видеть, что несколько более высокие значения α характерны для систем, в которых использован ZnO (табл. 2).

При проведении прививки и нейтрализации в две стадии также несколько повышается величина α в ПЭНП-п-ИТК- M^+ по сравнению с ПЭНП-п-ИТК (табл. 1). Так как полный распад пероксидного инициатора происходит преимущественно на стадии получения ПЭНП-п-ИТК [3], можно предположить, что дополнительная прививка ИТК на стадии нейтрализации обусловлена меха-ноактивацией образования макрорадикалов ПЭ· и их взаимодействием с непрореагировавшим на первой стадии мономером [3, 5].

Изменения ПТР функционализированного ПЭНП под влиянием нейтрализующих агентов разных типов (табл. 1 и 2), как правило, невелики и зависят от метода получения полимерных образцов, а также концентрации нейтрализующих агентов и пероксида дикумила. Двустадийный процесс нейтрализации приводит к образованию ПЭНП-п-ИТК- M^+ с более высоким, а одностадийный, наоборот, с более низким ПТР по сравнению с ПЭНП-п-ИТК.

Можно полагать, что в случае двустадийного процесса нейтрализации рост ПТР вызывается механодеструкцией макромолекул, а возникшие при этом макрорадикалы, как уже отмечено, инициируют дополнительную прививку ИТК к макромолекулам, повышая ее эффективность.

В случае одностадийного процесса распад пероксида происходит в присутствии нейтрализующих агентов, которые могут активировать этот процесс. В результате роста концентрации активных радикалов увеличиваются как эффективность прививки ИТК к макромолекулам, так и вероятность образования межмолекулярных сшивок, что подтверждается понижением показателя текучести расплава ПЭНП-п-ИТК- M^+ по сравнению с ПЭНП-п-ИТК (табл. 2).

Причинами изменения ПТР расплава ПЭНП-п-ИТК- M^+ может быть не только влияние нейт-

Таблица 1. Влияние нейтрализации карбоксильных групп итаконовой кислоты на эффективность прививки и ПТР функционализированного ПЭНП (двустадийный процесс нейтрализации)

Опыт, №	Нейтрализующий агент	α , %	D' , отн. ед.	ПТР, г/10 мин
1	-	65	-	15.5
2	-	87	-	4.7
3	MgO	78 80	0.12 0.15	18.5 17.6
4	ZnO	81 83	0.36 0.42	18.3 19.0
5	Mg(OH) ₂	79 81	0.10 0.19	18.4 16.4
6	Zn(OH) ₂	76 78	0.38 0.79	19.0 16.4
7	MgO	90 94	-	10.1 9.0
8	ZnO	90 91	-	6.1 9.3
9	Mg(OH) ₂	88 91	-	8.2 7.5
10	Zn(OH) ₂	90 93	0.36 0.70	7.0 5.8

Примечание. Опыты 1 и 2 – ПЭНП-п-ИТК без нейтрализации. Количество пероксида дикумила, использованного для прививки, 0.15% (опыты 1, 3–6) и 0.3% (опыты 2, 7–10). Для опытов 3–10 (в табл. 2 – опытов 4–11, в табл. 3 – опытов 4–7) в числителе приведены значения показателей при использовании нейтрализующих агентов в количестве 70% от необходимого для полной нейтрализации карбоксильных групп привитой ИТК, в знаменателе – 150%. D' – относительная оптическая плотность максимума карбоксилатного поглощения.

ализующих агентов на степень сшивания макромолекул при прививке; возможно также формирование межмолекулярных ассоциатов за счет наличия в структуре полимера привитых ионногенных групп [21], или влияние непрореагировавших оксидов и гидроксидов металлов на реологическое поведение расплава.

Глубина протекания процессов нейтрализации в значительной степени зависит также от технологии их осуществления. В случае одностадийного процесса (нейтрализация одновременно с прививкой) нейтрализующий эффект оказывается выше, что следует из сопоставления соответствующих значений D' карбоксилатного поглощения (табл. 1 и 2), чем в случае двустадийного процесса (нейтрализация готового ПЭНП-п-ИТК). Главной причиной этого является, вероятно, улучшение молекулярно-

Таблица 2. Влияние нейтрализации карбоксильных групп ИТК на свойства функционализированного ПЭНП (одностадийный процесс нейтрализации)

Опыт, №	Нейтрализующий агент	α , %	D' , отн. ед.	ПТР, г/10 мин	ΔI_k , отн. ед.	T_o , К	$T_{n.d.}$, К
1	—	—	—	16.2	1	468	658
2	—	65	—	15.5	0.82	455	655
3	—	87	—	4.7	0.78	453	650
4	MgO	76	0.13	14.5	—	471	658
		79	0.19	13.7		465	653
5	ZnO	79	0.39	11.5	0.65	473	663
		84	0.51	9.6	0.72	473	663
6	Mg(OH) ₂	78	0.12	13.1	1.2	468	659
		82	0.34	11.3	0.81	471	653
7	Zn(OH) ₂	79	0.40	13.0	0.83	463	670
		82	0.96	9.1	0.87	460	653
8	MgO	91	0.08	3.2	—	—	—
		96	0.10	4.4			
9	ZnO	96	0.28	4.6	0.78	—	—
		96	0.38	3.0	0.77		
10	Mg(OH) ₂	94	0.08	3.2	0.66	—	—
		96	0.20	2.5	0.66		
11	Zn(OH) ₂	93	0.36	4.1	0.75	—	—
		95	0.84	3.8	0.76		

Примечание. Опыт 1 – исходных ПЭНП, опыт 2, 3 – ПЭНП-п-ИТК без нейтрализации. Количество пероксида дикумила, использованного для прививки, 0.15% (опыты 2, 4–7) и 0.3% (опыты 3, 8–11). ΔI_k , T_o , $T_{n.d.}$ – соответственно индекс кристалличности (по данным ДСК), значения температур начала окисления и начала деструкции (по данным ТГА).

го контакта между нейтрализующим агентом и ИТК при прививке по одностадийной технологии: в этом случае порошкообразные нейтрализующие агенты и ИТК вначале тщательно смешивают между собой, а затем вводят в ПЭНП. В случае же двустадийной технологии порошкообразные нетрализующие агенты диспергируются в расплаве ПЭНП-п-ИТК, который при наличии химических сшивок, а также межмолекулярных ассоциатов обладает повышенной вязкостью по сравнению с расплавом исходного ПЭНП. Эффективность диспергирования частиц нейтрализующего агента в подобном расплаве, а значит и образование молекулярного контакта с привитой ИТК, должны быть значительно хуже, чем в случае одностадийного процесса. Следует отметить, что при двустадийном процессе нейтрализации ПЭНП-п-ИТК, полученного при повышенной концентрации пероксида дикумила (0.3%), достигается высокая вязкость расплава функционализированного ПЭНП (табл. 1), а поглощение в области 1500–1670 cm^{-1} в ИК-спектрах этих образцов наблюдается

лишь при использовании в качестве нейтрализующего агента гидроокиси цинка. В случае применения других нейтрализующих агентов образование солевых соединений методом ИК-спектроскопии вообще не фиксировалось (табл. 1). Поэтому при проведении термического и структурного анализов мы использовали только образцы, полученные по одностадийной технологии.

Термостабильность расплава, структура и релаксационные свойства функционализированного ПЭНП

Из данных ДСК следует, что прививка ИТК к макромолекулам ПЭНП приводит к незначительному смещению его пиков плавления и кристаллизации в высокотемпературную область. При этом также понижается кристалличность ПЭНП-п-ИТК, оцениваемая по значениям ΔI_k полимера (ΔI_k для функционализированного ПЭНП, полученного с использованием 0.15% ПДК, и функционализированного ПЭНП с 0.3% пероксида дику-

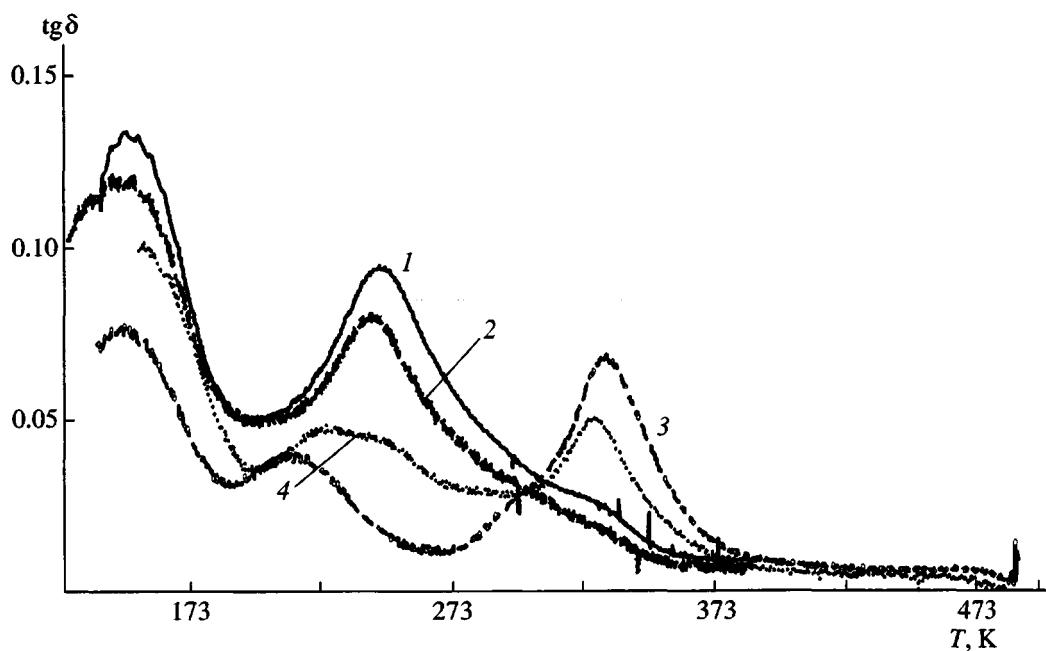


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь ПЭНП (1), ПЭНП-п-ИТК^{-Mg⁺} (2), ПА-6 (3) и смеси ПА-6-ПЭНП-п-ИТК^{-Mg⁺} (30%) (4).

мила равны соответственно 0.82 и 0.78) (табл. 2). Причиной наблюдаемых изменений является то, что прививка ИТК, а также сопутствующая прививке сшивка макромолекул нарушают регулярность полимерной цепи и создают стерические и кинетические препятствия для упаковки макромолекул [3, 4].

При нейтрализации карбоксильных групп привитой ИТК температурные положения пиков плавления и кристаллизации изменяются несущественно по сравнению с ПЭНП-п-ИТК. Кристалличность образцов ПЭНП-п-ИТК^{-Mg⁺} также сохраняется на уровне исходного функционализированного ПЭНП (табл. 2) – значения ΔI_k в большинстве случаев изменяются в пределах 0.66–0.87 (в исходных ПЭНП-п-ИТК 0.78–0.82).

По данным дериватографии нейтрализация привитых карбоксильных групп способствует повышению стойкости к термоокислению функционализированного ПЭНП (табл. 2). Максимальные значения температур начала окисления T_o достигаются при использовании в качестве нейтрализующего агента ZnO и Mg(OH)₂.

Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ПЭНП-п-ИТК^{-Mg⁺} (рис. 3, кривая 2) аналогична таковой для исходного ПЭНП (рис. 3, кривая 1). Спектр последнего характеризуется двумя максимумами (при 148 и 246 К): мак-

симум при 148 К обусловлен размораживанием подвижности групп $-\text{CH}_2-$ основной цепи и боковых ответвлений (β -релаксация в соответствии с работой [22]). Второй температурный максимум при 246 К связан с появлением сегментальной подвижности в аморфных областях ПЭНП (α -процесс) [22]. Химическое модифицирование ПЭНП прививкой ИТК приводит к незначительному смещению обоих пиков в область более низких температур.

Свойства смесей функционализированного ПЭНП с ПА-6

Ранее [10, 11, 23] было показано, что ПЭНП, функционализированный прививкой кислородсодержащих мономеров, в том числе и итаконовой кислоты, является эффективным модификатором алифатических полиамидов. Представляло интерес провести сравнительные исследования структуры и свойств смесей ПА-6 с ПЭНП, функционализированным прививкой ИТК и ее солевых форм.

Одной из важных особенностей изучаемых материалов является то, что смеси ПА-6 – (ПЭНП-п-ИТК^{-Mg⁺}) характеризуются более низкой вязкостью расплава, чем ПА-6 – (ПЭНП-п-ИТК). ПТР первых при концентрации функционализированного полиэтилена 15% в 1.4–1.6 раз, а при содер-

Таблица 3. Некоторые свойства смесей ПА-6 с функционализированным ПЭНП

Опыт, №	Нейтрализующий агент	σ_t , МПа	$*\varepsilon_p$, %	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²			ПТР, г/10 мин
				о.н	п.н	о.н (233 К)	
1*	—	60 ± 4	240 ± 16	7 ± 0.5	4 ± 0.3	3 ± 2.0	8.2
2**	—	52 ± 3	210 ± 15	22 ± 1.5	18 ± 1.2	18 ± 1.2	2.5
3**	—	42 ± 1	255 ± 16	28 ± 1.4	43 ± 2	—	0.8
4	ZnO	64 ± 4 57 ± 3	249 ± 17 240 ± 16	17 ± 1.2 17 ± 1	22 ± 1.3 20 ± 1.2	7.3 ± 0.5 6.6 ± 0.4	3.5 4.1
5	Mg(OH) ₂	55 ± 3 58 ± 3	167 ± 11 240 ± 15	17 ± 1 21 ± 1.3	22 ± 1.2 24 ± 1.3	7.7 ± 0.4 7.2 ± 0.4	3.1 4.1
6	ZnO	43 ± 2.8 48 ± 3	148 ± 10 217 ± 11	23 ± 1.3 30 ± 1.4	26 ± 1.4 39 ± 1.6	9.8 ± 0.5 15.1 ± 0.7	2.6 1.6
7	Mg(OH) ₂	49 ± 3 46 ± 2.7	218 ± 11 214 ± 12	34 ± 1.5 43 ± 2	57 ± 3 52 ± 3	15.0 ± 0.6 13.8 ± 0.6	2.3 1.6

Примечание. Содержание функционализированного ПЭНП в смеси с ПА-6 15% (опыты 2, 4, 5) и 30% (опыты 3, 6, 7). σ_t – верхний предел текучести при растяжении, ε_p – относительное удлинение при разрыве; о.н., п.н., о.н (233 К) – ударная вязкость по Шарпи соответственно на образцах с острым и прямоугольным надрезами при 296 К и при 233 К.

* Исходный ПА-6.

** Исходный функционализированный ПЭНП до нейтрализации.

жании 30% в 2.0–3.2 раза превышает ПТР последних (табл. 3).

Данный эффект не вполне понятен и свидетельствует о том, что логарифмическое правило аддитивности, часто применяемое для оценки индекса текучести расплавов полимерных смесей по сумме вязкостей отдельных компонентов с учетом их концентрации [23], не применимо для исследуемых смесей. Ведь при использованной в этой серии экспериментов одностадийной технологии прививки и нейтрализации показатель текучести расплава ПЭНП-п-ИТК^{–M⁺ ниже, чем ПЭНП-п-ИТК (табл. 2). Поэтому следует полагать, что основной причиной повышения текучести расплавов смесей ПА-6 с солевыми формами функционализированного ПЭНП по сравнению с ПА-6 – (ПЭНП-п-ИТК) является влияние нейтрализующего агента на интенсивность межфазных взаимодействий в полимерных смесях. Видимо, блокирование нейтрализующим агентом карбоксильных групп в привитой ИТК, а возможно, частично и амидных групп, приводит к снижению энергии межфазного взаимодействия в расплавах смесей, что неизбежно должно сопровождаться падением их вязкости [23].}

Из анализа морфологии смесевых композиций следует, что она существенно отлична для смесей ПА-6 с исходным и функционализированным

ПЭНП (рис. 4). Видно, что все смеси двухфазны. Смеси ПА-6 – ПЭНП отличаются тем, что дисперсная фаза ПЭНП в них агрегируется в каплевидные частицы размером до 5–8 мкм с гладкой поверхностью (рис. 4а, 4б). Подобная структура характерна для смесевых систем с выраженной несовместимостью полимерных компонентов и слабой межфазной адгезией [10, 11, 23]. При смешении ПА-6 с функционализированным ПЭНП наблюдается сильное (до 0.5 мкм) измельчение дисперсной фазы полиолефина, отдельные частицы которого трудно различимы вследствие размыивания зон межфазного контакта (рис. 4в–4з). При этом существенных отличий в морфологии смесей, полученных с использованием ПЭНП-п-ИТК или ПЭНП-п-ИТК^{–M⁺, не наблюдается. Следовательно, нейтрализация карбоксильных групп привитой ИТК не приводит к формированию в смесях на базе ПА-6 морфологии неблагоприятной с точки зрения влияния на физико-механические свойства.}

Как следует из табл. 3, фактически, все смеси ПА-6 – (ПЭНП-п-ИТК^{–M⁺) характеризуются заметно более высоким уровнем верхнего предела текучести при растяжении по сравнению со смесями ПА-6 – (ПЭНП-п-ИТК). Однако уровень их ударной вязкости сильно зависит от типа и концентрации применяемого нейтрализующего агента. По данным ДСК, кристалличность компонен-}

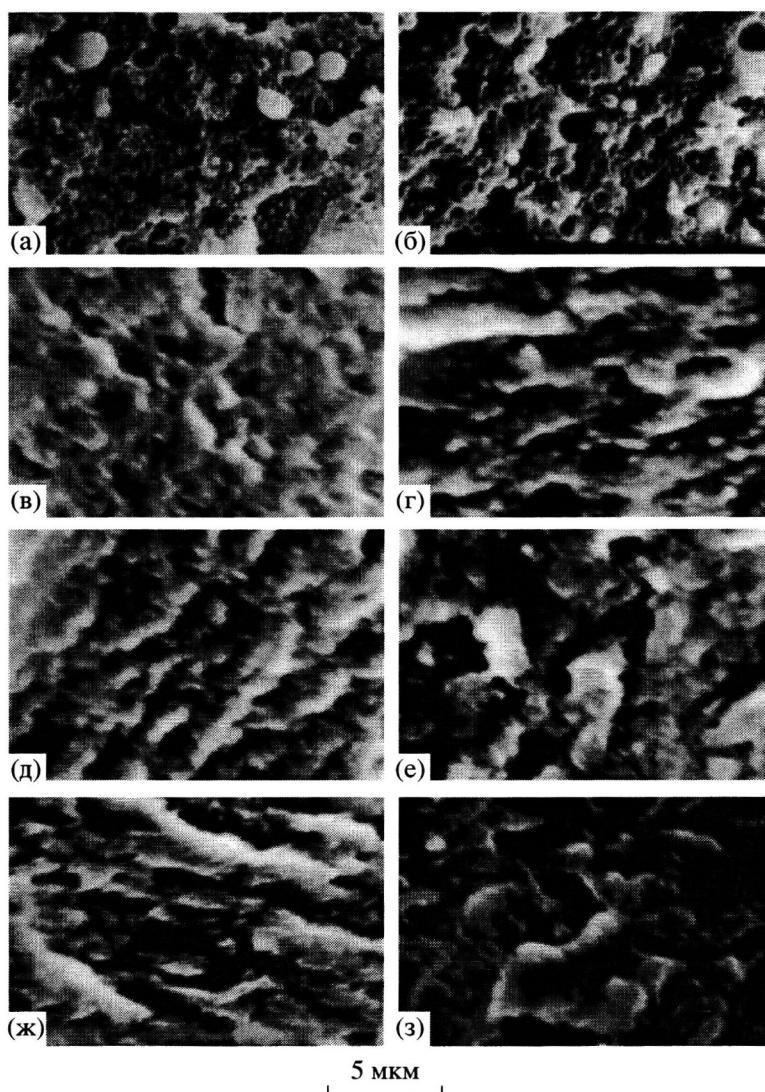


Рис. 4. РЭМ-изображения морфологии смесей ПА-6 с исходным и функционализированным ПЭНП. Содержание добавок ПЭНП или функционализированного ПЭНП 15% (а, в, д, ж) и 30% (б, г, е, з). а, б – ПЭНП; в, г – ПЭНП-п-ИТК; д, е – ПЭНП-п-ИТК^{-Zn⁺}; ж, з – ПЭНП-п-ИТК^{-Mg⁺}.

тов в смесях, оцениваемая по значению индекса кристалличности, изменяется следующим образом: для полiamидной фазы ΔI_k в смесях ПА-6 – (ПЭНП-п-ИТК) равен 1.38, а в смеси ПА-6 – (ПЭНП-п-ИТК^{-M⁺}) он изменяется в пределах 1.2–1.4; для полиолефиновой фазы такие изменения составляют соответственно 0.3–0.38 и 0.24–0.5. Следовательно, нейтрализация не приводит к существенным изменениям кристалличности полимерных компонентов в смесях. В связи с этим можно предположить, что возможной причиной повышения σ_t смесей, полученных с использованием солевых форм функционализированного ПЭНП, является влияние добавок нейтрализующих агентов на качество смешения компонентов

в расплаве и, следовательно, степень гетерогенности смеси, а также на интенсивность межфазных взаимодействий в них.

Из ДСК-анализа следует также, что значения температур плавления компонентов мало зависят от их соотношения в смесях. Так, $T_{пл}$ полiamидной фазы в смесях примерно одинакова для всех составов (491–493 К) и близка к $T_{пл}$ исходного ПА-6 (491 К). В то же время температура кристаллизации этой фазы (453–458 К) выше, чем в случае чистого ПА-6 (437 К). Температуры плавления (375–376 К) и кристаллизации (360–362 К) полиолефиновой фазы различаются в меньшей степени.

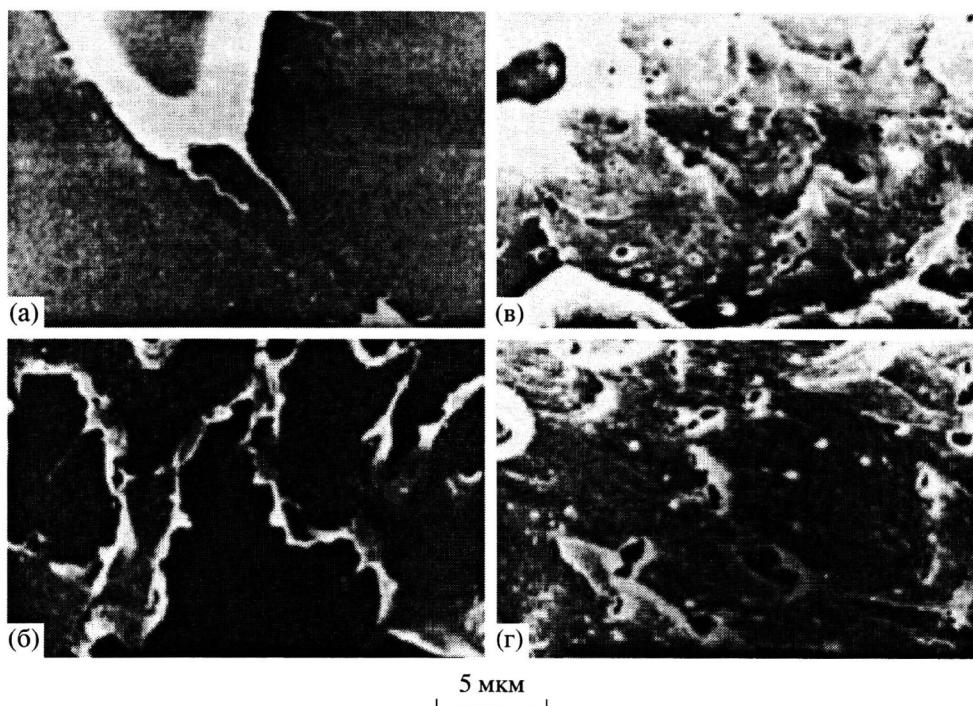


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхностей, полученных при ударном разрушении при 296 К образцов ПА-6 (а), ПА-6 – ПЭНП-п-ИТК⁻Mg⁺ (б), ПА-6 – ПЭНП (в), ПА-6 – ПЭНП-п-ИТК (г). Содержание функционализированного ПЭНП в смесях 30% (б, в, г).

Двухфазный характер смесей подтверждается данными релаксационной спектрометрии (рис. 3). Независимо от типа функционализированного ПЭНП, а также типа и концентрации нейтрализующих агентов, температура стеклования аморфной фазы ПА-6 в смесях практически не изменяется и составляет 328–331 К. Однако температура β -перехода $T_\beta = 213$ К для чистого ПА-6 в смесях с функционализированным ПЭНП смещается в высокотемпературную область, и пик β -релаксации ПА-6 сближается с пиком стеклования функционализированного ПЭНП (рис. 3, кривая 4). Степень смещения T_β для ПА-6 зависит от концентрации функционализированного ПЭНП в смеси и типа использованного нейтрализующего агента. Для концентрации полиолефина 15% это смещение составляет 4–8 К, а для 30% – 12–24 К, причем более заметный сдвиг характерен для смесей, полученных без использования нейтрализующих агентов. Очевидной причиной этому являются межфазные взаимодействия в смесях, реализуемые, видимо, с участием сегментов, входящих в состав макромолекул полиолефинового компонента, и более мелкомасштабных структурных единиц, ответственных за β -релаксацию в ПА-6.

Структурно-морфологические особенности смесей, несомненно, определяют их поведение

при ударном нагружении. Важно отметить, что при содержании функционализированного ПЭНП 30% достигается уровень ударной вязкости, характерный для промышленных ударопрочных материалов [11]. Наиболее ударопрочные смеси ПА-6 – (ПЭНП-п-ИТК⁻M⁺) получены с использованием Mg(OH)₂ (табл. 3). Вся поверхность разрушения подобных образцов характеризуется поблением вследствие мультиплетного крейзообразования и наличия на ней множества мелких пор, образующихся при крейзинге (рис. 5б). В отличие от смесей с функционализированным ПЭНП исходный ПА-6, как и его смеси с ПЭНП, обладающие низкой ударной вязкостью [23], при ударном воздействии разрушаются полухрупко. Поверхность разрушения образцов при этом является гладкой или имеет вид складок вследствие развития пластического течения (рис. 5а, 5в).

Поскольку уровень ударной вязкости смесевых композиций определяется в значительной мере степенью микрогетерогенности их фазовой структуры [11, 17, 23], наиболее вероятно, что главной причиной различия в уровне ударной вязкости смесей, полученных при использовании разных типов функционализированного ПЭНП (табл. 3), является влияние добавок нейтрализую-

ших агентов на структуру межфазных слоев, которая, видимо, определяется как межфазной адгезией в смесях, так и структурными эффектами, обусловленными зародышеобразующим действием частиц нейтрализующих агентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reactive Extrusion: Principles and Practice / Ed. by Xanthos M., Munich: Hanser Publ., 1992.
2. Moad G. // Progr. Polym. Sci. 1999. V. 24. № 1. P. 81.
3. Pesetskii S.S., Jurkowski B., Krivoguz Y.M., Urbanicz R. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. № 8. P. 1493.
4. Jurkowski B., Pesetskii S.S., Olkhov Y.A., Krivoguz Y.M., Kelar K. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 71. № 11. P. 1771.
5. Плесецкий С.С., Кривогуз Ю.М., Ющенко А.П. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1364.
6. Pesetskii S.S., Jurkowski B., Krivoguz Y.M., Kelar K. // Polymer. 2001. V. 42. № 2. P. 469.
7. Pesetskii S.S., Jurkowski B., Krivoguz Y.M., Olkhov Y.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 14. P. 3439.
8. Yazdami-Pedram M., Vega H. // Macromol. Rapid. Commun. 1996. V. 17. № 8. P. 577.
9. Yazdami-Pedram M., Herrera M., Quijada R. // World. Polym. Congr. IUPAC MACRO 2000. Warsaw, 2000. P. 341.
10. Плесецкий С.С., Богославский А.А. // Материалы. Технологии. Инструменты. 1999. № 2. С. 27.
11. Piecsei S.S., Jurkowski B. // Konferencja naukowa "Polyamidy-99". Gorzo'w, Poland, 1999. S. 158.
12. Willis J.M., Favis B.D. // Polym. Eng Sci. 1988. V. 28. № 21. P. 1416.
13. Баранов А.О., Комова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 972.
14. Yu J., He J. // Polymer. 2000. V. 41. № 3. P. 891.
15. Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д., Волков В.П., Артемьева Н.Ю., Егорова Н.А., Никольская В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 798.
16. Fodor Z.S., Iring M., Tüdös F., Kelen T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 10. P. 2539.
17. Pesetskii S.S., Jurkowski B., Storozhuk I.P., Koval V.N. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 73. № 10. P. 1823.
18. Bellamy L.G. The Infrared Spectra of Complex Molecules. New York: Wiley, 1975.
19. Буслов Д.К., Королик Е.В., Жбанков Р.Г., Башмаков И.А., Капуцкий Ф.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 5. С. 836.
20. Мискиджян С.П., Гарновский А.Д. Введение в современную теорию кислот и оснований. Киев: Вища школа, 1979.
21. Зеленецкий А.Н., Волков В.П., Сизова М.Д., Дубникова И.Л., Егорова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1055.
22. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М: Химия, 1992.
23. Padwa A.R. // Polym. Eng Sci. 1992. V. 32. № 22. P. 1703.

Functionalization of Polyethylene by Grafting with Neutralized Itaconic Acid and the Properties of Its Blends with Polyamide-6

Yu. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii, and Yu. M. Peskachevskii

Belyi Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems, National Academy of Sciences of Belarus,
ul. Kirova 32a, Gomel, 246050 Belarus

Abstract—The grafting of itaconic acid to low-density polyethylene by the method of reactive extrusion is studied. Zinc and magnesium oxides and hydroxides are used as the chemical neutralizing agents. Neutralization of carboxyl groups takes place directly in the polymer melt during acid grafting or in functionalized low-density polyethylene prepared earlier. The addition of neutralizing agents to the initial reaction mixture leads to the formation of functionalized low-density polyethylene with partial or complete neutralization of carboxyl groups of the grafted acid. When the grafting takes place in the presence of neutralizing agents, the efficiency of the itaconic acid grafting to macromolecules of low-density polyethylene is found to increase. Neutralization of the grafted itaconic acid contributes to an increase in the mechanical and impact strengths of blends composed of functionalized low-density polyethylene and polyamide-6: the blends display a reduction in the particle dimensions in the dispersed phase of the polyolefin and blurring of the interfacial contact zones. The fracture of blended composites under impact loading takes place according to the multiple crazing mechanism.