

УДК 691.175.2:630.3

ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И ОКТЕНА

Ю. М. КРИВОГУЗ

*Государственное научное учреждение «Институт
механики металлополимерных систем имени В. А. Белого
Национальной академии наук Беларуси», г. Гомель*

Изучены изменения структуры и свойств сополимера этилена и октена (СЭО), модифицированного свободнорадикальной прививкой транс-этилендикарбоновой кислоты (ТЭДК) в процессе реакционной экструзии. Показано, что прививка ТЭДК к СЭО при варьировании концентрацией пероксидного инициатора P-14 (0,05–0,3 мас. %) приводит к смещению на 1–2,6 °С в низкотемпературную область пиков плавления. При этом понижается кристалличность СЭО-н-ТЭДК. Аморфная фаза СЭО-н-ТЭДК также претерпевает изменения, что проявляется в более высокой интенсивности пиков, соответствующих β- и α-релаксации, за счет снижения кристалличности СЭО-н-ТЭДК и формирования структуры с повышенной степенью разветвленности и сшивки макромолекул по сравнению с исходным СЭО. Повышение концентрации P-14 до 0,3 мас. % способствует получению СЭО-н-ТЭДК с наиболее оптимальными деформационно-прочностными характеристиками за счет наличия поперечных межмолекулярных связей и механических зацеплений, для разрушения которых требуется приложить большее напряжение, чем для разрушения исходного СЭО. Присутствие в составе СЭО привитой ТЭДК способствует росту термостойкости СЭО-н-ТЭДК по сравнению с исходным СЭО. Полученные результаты следует учитывать при создании компатибилизаторов, модификаторов ударной вязкости и других аддитивов на базе СЭО-н-ТЭДК, применяемых в смесевых полимерных композициях.

Ключевые слова: сополимер этилена и октена, функционализация, прививка, структура, свойства.

ON CHANGES IN THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE COPOLYMER OF ETHYLENE AND OCTENE DURING FUNCTIONALIZATION

U. M. KRIVOGUS

*State scientific enterprise “Institute of the mechanics
of metal-polymer systems named after V. A. Belogo
of National Academy of Sciences of Belarus”, Gomel*

Changes in the structure and properties of an ethylene-octene copolymer (EOC) that was modified by free radical grafting transethylene dicarboxylic acid (TDA) during reactive extrusion were studied. The article shows that grafting of TDA into EOC with by varying the concentration of peroxide initiator P-14 (0.05–0.3 mas. %) leads to shifting by 1–2.6 °C in low temperature area of melting peaks. This decreases the crystallinity of EOC-n-TDA. Amorphous phase of EOC-n-TDA also undergoes changes, which is manifested in a higher intensity of peaks corresponding to β- and α-relaxation by reducing crystallinity of EOC-n-TDA and the forming of with an increased degree of branching and cross-linking of macromolecules in comparison with the initial EOC. The increase of concentration of P-14 to 0.3 mas. % leads to obtaining EOC-n-TDA with the most optimal deformation and strength characteristics due to the presence of transverse intermolecular bonds and mechanical engagements. For the destruction of the latter, it is required to apply more strength, than for the destruction of initial EOC. The presence of grafted TDA in EOC leads to the increase in heat resistance of EOC-n-TDA in comparison with initial EOC. The obtained results should be taken into account when creating compatibilizers, impact toughness modifiers and other additives on the basis of EOC-n-TDA, used in mixed polymer compositions.

Keywords: copolymer of ethylene and octene, functionalization, grafting, structure, properties.

Введение

В настоящее время полимеры и сополимеры олефинов являются наиболее успешно и интенсивно развивающимися полимерами. На их долю приходится более 60 % от объема всех выпускаемых пластиков. Благодаря открытию металлоценовых катализаторов ассортимент и области применения полиолефинов (ПО) постоянно расширяются. Особое место среди ПО занимают сополимеры этилена и октена (СЭО). В промышленности СЭО получают полимеризацией в растворе в присутствии металлоценовых катализаторов по технологии, разработанной фирмой Dow. Сопolíмеры этилена и октена относятся к полиолефиновым термоэластопластам и сочетают свойства, характерные для каучука и термопластичного полимера, благодаря чему перерабатываются в расплаве на обычном экструзионном или литьевом оборудовании [1], [2].

Эластичные свойства СЭО обусловлены образованием в них физических сеток, роль узлов в которых играют кристаллические области полиэтиленовых участков макромолекул, объединенные проходными цепями аморфной части сополимера. Учитывая то, что СЭО обладают свойствами эластомеров, а также одной из самых низких температур стеклования, они находят не только самостоятельное применение, но и используются для модифицирования различных конструкционных термопластов с целью получения смесевых композитов, обладающих повышенной ударопрочностью, в том числе и при пониженных температурах [1], [2].

Для улучшения взаимодействия с другими полимерами и повышения уровня совместимости СЭО подвергают функционализации путем свободнорадикальной прививки к его макромолекулам ненасыщенных соединений, содержащих различные полярные группы. Хорошо известно, что функционализация ПО является эффективным методом химической модификации, который позволяет расширить их применение. Из всех возможных способов функционализации ПО наиболее экономически выгодным для практического применения считается метод свободнорадикальной прививки полярных мономеров в расплаве полимера в процессе реакционной экструзии (РЭ) [3].

В литературе [4] распространены данные о том, что прививка полярных соединений к макромолекулам ПО, протекающая по радикальному механизму, сопровождается рядом побочных реакций, приводящих к деструкции или сшиванию макромолекул. Ход побочных процессов при функционализации ПО определяется их мономерным составом. Так, для полиэтиленов характерны реакции сшивания макромолекул, пропилен, как правило, деструктирует, а при функционализации СЭО возможно протекание одновременно как деструкции, так и сшивания макромолекул [5]. Можно полагать, что протекание при функционализации ПО такого сложного комплекса химических процессов приведет к существенным структурным изменениям в конечных привитых продуктах по сравнению с исходными ПО.

В то же время следует отметить, что в открытой научной литературе опубликовано крайне мало работ, посвященных исследованиям особенностей структуры и свойств функционализированных СЭО. В связи с этим представляло интерес более подробно изучить структурные изменения, происходящие при функционализации СЭО, и, по возможности, установить их закономерности.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение изменений структуры и свойств СЭО, модифицированного свободнорадикальной прививкой транс-этилендикарбоновой кислоты (ТЭДК) в процессе РЭ.

Материалы и методы исследований

Для выполнения поставленной цели был использован СЭО производства фирмы Dow (США) (марка Engage 8452, температура стеклования $T_c = -49$ °С, показатель

текучести расплава (ПТР) при $T = 190$ °С и $P = 2,16$ кг составляет 4,0 г/10 мин). К макромолекулам СЭО прививали ТЭДК (производство фирмы «Комтекс», Россия) в присутствии пероксидного инициатора 1,3-бис-(третбутилпероксиизопрропил)бензол (торговое название «Р-14», производство фирмы Akzo Nobel (Нидерланды); концентрация активного кислорода 9,0 %). Получение СЭО с привитой ТЭДК (СЭО-п-ТЭДК) осуществляли в двухшнековом экструдере TSSK 35/40, шнеки которого снабжены специальными смесительными элементами ($D = 35$ мм, $L/D = 40$, количество независимых секций нагрева материального цилиндра – 10). Концентрация ТЭДК во всех экспериментах была постоянной и составляла 1 мас. %. Содержание инициатора Р-14 варьировало в пределах от 0,05 до 0,3 мас. %.

В качестве параметров, характеризующих ход реакций прививки и побочных процессов, использовали эффективность прививки α и ПТР. Значения α , характеризующие степень конверсии ТЭДК, определяли на пленочных образцах толщиной ≈ 40 мкм методом абсорбционной ИК-спектроскопии, основанном на анализе содержания прививаемой ТЭДК в функционализированном СЭО до и после экстрагирования (отмывки) пленок в ацетоне:

$$\alpha = (A_{\tau} / A_0) 100 \%,$$

где A_{τ} , A_0 – соответственно интегральные интенсивности карбонильного поглощения (площади полос поглощения) в интервале волновых чисел 1600–1875 см^{-1} до и после экстракции пленок при температуре 30 °С, длительность отмывки составляла 24 часа.

Реологическое поведение полимерных расплавов оценивали по значениям ПТР, который определяли на приборе «5 МРСА» (RAY-RAN TEST EQUIPMENT, Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645, при температуре 190 °С и при нагрузке 21,6 Н. Диаметр капилляра – 2,095 мм. Длительность выдержки материала в плавильном цилиндре – 4 мин. Значения α и ПТР исходного СЭО и СЭО с привитой ТЭДК в зависимости от концентрации Р-14 представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Показатели некоторых свойств исходного СЭО и СЭО-п-ТЭДК
в зависимости от концентрации Р-14**

Номер опыта	Концентрация Р-14, мас. %	α , %	ПТР, г/10 мин
1	–	0	4,0
2	0,05	16,0	3,6
3	0,1	26,0	3,2
4	0,2	44,0	2,7
5	0,3	46,0	2,2

Температуру плавления $T_{пл}$ и энтальпию плавления $\Delta H_{пл}$ полимерных образцов определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с помощью синхронного термоанализатора STA 449 F3Jupiter (NETZSCH, Германия), совмещенного с ИК-спектрометром Bruker (BRUKER Optics, США). Масса навески – 10 мг, скорость нагрева в среде азота – 4 °С/мин. Об изменении кристалличности судили по индексу кристалличности $I_{кр}$, определяемому как отношение площади пика плавления СЭО-п-ТЭДК к площади пика плавления исходного СЭО.

Исследования методом релаксационной спектроскопии проводили с использованием образцов в виде пластин размером $50 \times 4 \times 1$ мм. Их изготавливали на лабораторной литейной машине поршневого типа с объемом впрыска 5 см^3 при температуре расплава $240 \text{ }^\circ\text{C}$ и температуре формирующих элементов формы $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Динамические механические (релаксационные) свойства материалов изучали на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ и динамического модуля сдвига G' образцов. Испытания проводили при использовании обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси при опорной частоте 1 Гц ; точность измерений температуры составляла $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{tg } \delta - \pm 3 \%$, $G' - \pm 1 \%$.

Образцы для испытаний методом растяжения изготавливали литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (Тайвань) при температуре литья и формы 190 и $40 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Испытания при растяжении проводили по ГОСТ 11262 на универсальной испытательной машине Instron 5567 (Instron, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 и на рис. 1 приведены результаты анализа методом ДТА температуры и энтальпии плавления исходного СЭО и СЭО, модифицированного прививкой ТЭДК.

Таблица 2

Характеристика кристаллической структуры исходного СЭО и СЭО-п-ТЭДК по данным ДТА

[P-14] при получении СЭО-п-ТЭДК, мас. %	$T_{1\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{2\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	$I_{\text{кр}}$, отн. ед.
0	47,1	71,2	36,0	1,00
0,05	46,0	70,2	35,4	0,98
0,1	45,3	69,9	35,2	0,98
0,2	44,6	68,9	33,4	0,93
0,3	44,5	68,6	32,9	0,91

На термограмме нагрева исходного СЭО присутствуют два эндотермических пика плавления $T_{1\text{пл}}$ и $T_{2\text{пл}}$ с максимумами при $47,1$ и $71,2 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно (рис. 1, табл. 2).

Это обусловлено наличием в структуре СЭО двух кристаллических модификаций (низкотемпературной и высокотемпературной). Функционализация СЭО не меняет существенным образом общий вид термограмм нагрева, но приводит к смещению на $1\text{--}2,6 \text{ }^\circ\text{C}$ в низкотемпературную область как пика плавления $T_{1\text{пл}}$, так и $T_{2\text{пл}}$. При этом также понижается кристалличность СЭО-п-ТЭДК, оцениваемая по значениям $I_{\text{кр}}$. Важно отметить, что уровень смещения эндопиков плавления и снижения $I_{\text{кр}}$ для СЭО-п-ТЭДК увеличивается с ростом концентрации P-14 (рис. 1, табл. 2).

Причиной изменений в кристаллической структуре СЭО-п-ТЭДК является следующее. Реакции прививки ТЭДК и сшивки макромолекул, глубина протекания которых возрастает с увеличением количества P-14 в реакционной смеси (о чем свидетельствует рост значений α и снижение ПТР) (табл. 1), нарушают регулярность полимерной цепи сополимера и создают стерические и кинетические препятствия для упаковки макромолекул.

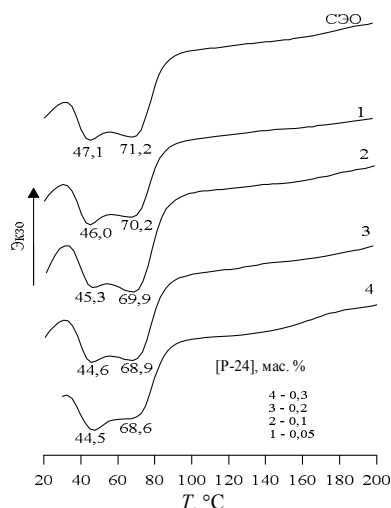


Рис. 1. Эндотермы плавления исходного СЭО и СЭО-п-ТЭДК, полученного при различных концентрациях Р-14

В работе исследованы динамические механические свойства исходного СЭО и СЭО-п-ТЭДК. Полученные температурные зависимости динамического модуля сдвига G' и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ для исследуемых материалов приведены на рис. 2.

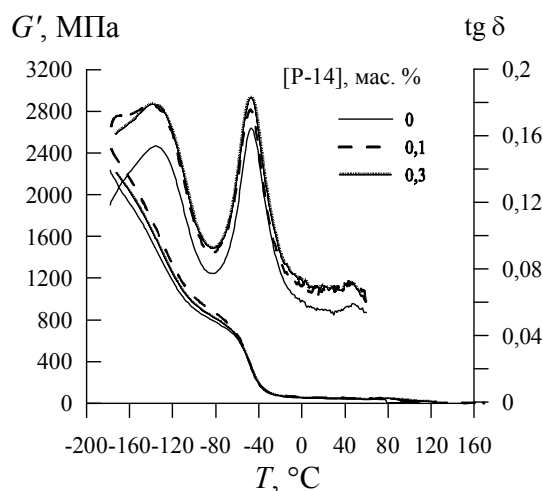


Рис. 2. Температурные зависимости G' и $\text{tg } \delta$ для исходного СЭО и СЭО-п-ТЭДК

Как видно из рис. 2, на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ СЭО имеются выраженные пики с максимумами при $T_\beta = -136$ °С (β -процесс релаксации, характеризующий размораживание подвижности в метиленовых $-\text{C}_2\text{H}_2-$ и других мелкомасштабных фрагментах макромолекул СЭО) и $T_c = -49$ °С – пик стеклования или α -релаксации (размораживание сегментальной подвижности). В случае прививки ТЭДК к СЭО на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ четко фиксируются те же пики релаксационных переходов, что и для исходного СЭО (рис. 2). Температурное положение пиков β - и α -релаксации для СЭО-п-ФК практически не отличается от исходных СЭО. В то же время модифицированные образцы СЭО-п-ТЭДК характеризуются

более высокой интенсивностью пиков T_{β} и T_c , соответствующих β - и α -релаксации, по сравнению с исходным СЭО, причем с ростом концентрации Р-14 их интенсивность возрастает (рис. 2). Это явление может быть объяснено увеличением доли аморфной фазы сополимера, участвующей в данных релаксационных переходах, за счет снижения кристалличности СЭО-п-ТЭДК и формирования более рыхлой нерегулярной структуры. Наблюдаемые изменения в аморфной структуре СЭО-п-ТЭДК также обусловлены протеканием, наряду с прививкой ТЭДК, побочных процессов, связанных с разветвлением и сшиванием макромолекул. Присутствие в СЭО-п-ТЭДК сшитых структур с повышенной жесткостью подтверждается тем, что значения G' в температурном интервале T_c для образцов СЭО-п-ТЭДК выше, чем для исходного СЭО (рис. 2).

Диаграммы зависимости напряжения от деформации исходного СЭО и СЭО-п-ТЭДК представлены на рис. 3.

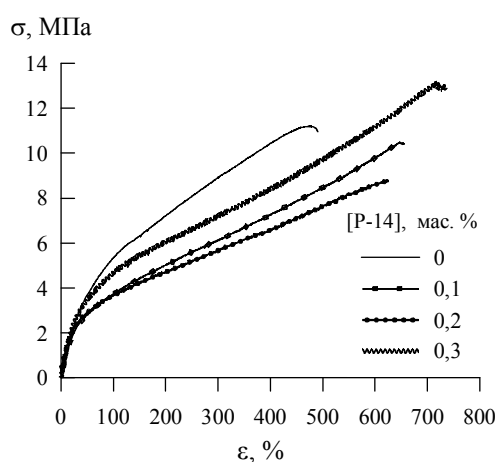


Рис. 3. Характер деформационных кривых исходного СЭО и СЭО-п-ТЭДК в зависимости от концентрации Р-14

На рис. 3 показано, что характер деформационных кривых функционализированного СЭО зависит от концентрации Р-14. При концентрации Р-14 в диапазоне 0,1–0,2 мас. % СЭО-п-ТЭДК характеризуется повышенными значениями ϵ_p и пониженной прочностью при разрыве σ_p по сравнению с исходным СЭО. Такие деформационно-прочностные свойства СЭО-п-ТЭДК обусловлены, по-видимому, особенностями структуры привитых продуктов на основе СЭО, среди которых наиболее важными являются наличие дефектов в кристаллической решетке и высокая степень разветвленности, приводящая к формированию более рыхлой неоднородной структуры и ухудшению прочностных характеристик полимера. Повышение концентрации Р-14 до 0,3 мас. % способствует получению СЭО-п-ТЭДК с наиболее оптимальными деформационно-прочностными характеристиками (рис. 3). Рост содержания пероксида Р-14 до 0,3 мас. % в реакционной смеси способствует формированию в объеме СЭО-п-ТЭДК большого количества поперечных межмолекулярных связей, а также механических зацеплений в силу разветвленности макромолекул. Для их разрушения требуется приложить большее напряжение, чем для разрушения исходного СЭО.

Данные о термостойкости исходного СЭО и СЭО-п-ФК приведены на рис. 4 и в табл. 3. Как видно из представленных данных, прививка ТЭДК к СЭО способствует повышению термостойкости СЭО-п-ТЭДК по сравнению с исходным СЭО.

Максимальных значений температура начала деструкции $T_{н.д}$ достигает при использовании Р-14 в диапазоне 0,1–0,2 мас. % (рис. 4, табл. 3). Рост термостойкости СЭО-п-ТЭДК может быть обусловлен формированием поперечных межмолекулярных связей, для разрушения которых необходимо затратить дополнительную тепловую энергию. Благодаря более высокой термостабильности СЭО-п-ТЭДК могут быть использованы при создании смесевых полимерных композиций, компаундирование, переработка и эксплуатация которых осуществляются при повышенных температурах.

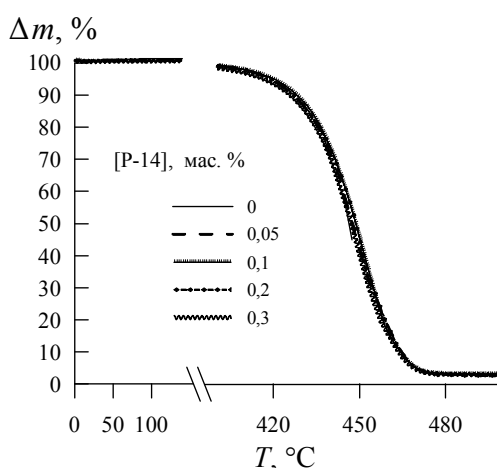


Рис. 4. Термогравиметрический анализ кривых исходного СЭО и СЭО-п-ТЭДК

Таблица 3

Данные дифференциально-термического анализа исходного СЭО и СЭО-п-ТЭДК

[Р-14] при получении СЭО-п-ТЭДК, мас. %	$T_{н.д}$, °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{о.д}$, °C
0,00	415,0	416,0	425,3	446,6	467,4
0,05	416,1	418,8	426,9	447,5	470,8
0,10	417,6	420,0	428,2	448,7	469,5
0,20	418,1	419,0	427,2	448,8	470,9
0,30	416,0	416,6	425,8	447,0	469,9

Примечание. $T_{н.д}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{о.д}$ – соответственно температура начала деструкции, потери 5, 10, 50 % массы и окончания деструкции.

Заключение

Исследованы изменения структуры и свойств СЭО, вызванные свободнорадикальной прививкой ТЭДК к его макромолекулам в процессе РЭ. Показано, что прививка ТЭДК к СЭО при варьировании концентрацией пероксида Р-14 (0,05–0,3 мас. %) приводит к смещению на 1–2,6 °C в низкотемпературную область как пика плавления $T_{пл}$, так и $T_{2пл}$. При этом также понижается кристалличность СЭО-п-ТЭДК. Изменения в кристаллической структуре объясняются нарушением регулярности полимерной цепи

СЭО-п-ТЭДК и возникновением стерических и кинетических препятствий для упаковки макромолекул вследствие протекания, наряду с прививкой ТЭДК, побочных реакций сшивки и разветвления макромолекул сополимера.

Показано, что свободнорадикальная прививка ТЭДК к макромолекулам СЭО приводит к изменениям аморфной фазы СЭО-п-ТЭДК, что проявляется в более высокой интенсивности пиков T_{β} и T_c , соответствующих β - и α -релаксации, по сравнению с исходным СЭО. Это явление объясняется увеличением доли аморфной фазы сополимера, участвующей в данных релаксационных переходах, за счет снижения кристалличности СЭО-п-ТЭДК и формирования более гетерогенной структуры с повышенной степенью разветвленности и сшивки макромолекул. Наличие сшитых структур способствует росту жесткости СЭО-п-ТЭДК, что подтверждается более высокими значениями G' в температурном интервале ниже T_c для образцов СЭО-п-ТЭДК по сравнению с исходным СЭО.

Установлено, что характер деформационных кривых СЭО-п-ТЭДК зависит от концентрации Р-14. Повышение концентрации Р-14 до 0,3 мас. % способствует получению СЭО-п-ТЭДК с наиболее оптимальными деформационно-прочностными характеристиками, что обусловлено наличием поперечных межмолекулярных связей и механических зацеплений в силу разветвленности макромолекул, для разрушения которых требуется приложить большее напряжение, чем для разрушения исходного СЭО.

Установлено, что присутствие в составе СЭО привитой ТЭДК приводит к росту термостойкости СЭО-п-ТЭДК по сравнению с исходным СЭО за счет формирования поперечных межмолекулярных связей в структуре СЭО-п-ТЭДК, деструкция которых требует дополнительных затрат тепловой энергии. Полученные результаты следует учитывать при создании на базе СЭО-п-ТЭДК компатибилизаторов, модификаторов ударной вязкости и других аддитивов, применяемых в смесевых полимерных композициях, компаундирование, переработка и эксплуатация которых осуществляются при повышенных температурах.

Литература

1. Холден, Д. Термоэластопласты / Д. Холден, Х. Р. Крихельдорф, Р. П. Куирк. – СПб. : Профессия, 2011. – 720 с.
2. McLennaghan, A. Ethylene-1-octene Polyolefin Elastomers/ A. McLennaghan, C. H. Geneva // Kautschuk Gummi Kunststoffe. – 2001. – Vol. 10. – P. 540–545.
3. Chung, T. C. Functionalization of Polyolefins / T. C. (Mike) Chung. – San Diego : Academic press, 2002. – 274 p.
4. Moad, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion / G. Moad // Progress in Polymer Science. – 1999. – Vol. 24. – P. 81–142.
5. Premphop, K. Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto Elastomeric Ethylene-Octene Copolymer by Reactive Extrusion / K. Premphop, S. Chaleafimthitipa // Polym. Eng. and Sci. – 2001. – Vol. 41. – No. 11. – P. 1978–1986.

Получено 22.07.2020 г.