

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЛИГОСУЛЬФОКЕТОНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Шаов А.Х.*, Хараев А.М., Борукаев Т.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*ah_shaov@mail.ru

Показано значительное улучшение технологических и эксплуатационных свойств композиций на основе полиэтилена высокой плотности и олигосульфокетона.

Ключевые слова: олигосульфокетон, физико-химические свойства, полиэтилен высокой плотности.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF OLIGOSULFOKETONE ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE

Shaov A.Kh., Kharaev A.M., Borukaev T.A.

Kabardino-Balkarian State University

A significant improvement in the technological and operational properties of compositions based on high-density polyethylene and oligosulfoketone has been shown.

Keywords: oligosulfoketone, physicochemical properties, high density polyethylene.

Введение

В практике химии полимеров олигомеры часто используют при синтезе высокомолекулярных соединений для придания последним специфических свойств, что обычно невозможно в процессе гомополиконденсации. Нами предложен подход, заключающийся в использовании олигомерных материалов в качестве модификаторов и стабилизаторов [1–7] некоторых промышленных полимеров, в частности полиэтилена высокой плотности (ПЭВП).

В качестве олигомера использовали продукт высокотемпературной конденсации на основе диоксидифенилсульфона и дихлордифенилкетона с концевыми гидроксильными группами и степенью конденсации 1 (ОСК-1). Для олигомера использовали концентрацию 0,1 %. Установлено, что исследуемый олигомер улучшает физико-механические характеристики ПЭВП.

Экспериментальная часть

В качестве олигомера использовали продукт высокотемпературной конденсации на основе диоксидифенилсульфона и дихлордифенилкетона с концевыми гидроксильными группами и степенью конденсации 1 (ОСК-1).

Характер влияния олигомера на физико-механические свойства полиэтилена высокой плотности оценивали в условиях ударного испытания по методике Шарпи.

Для олигомера использовалась его десятая часть процента по массе. Установлено, что исследуемый олигомер улучшает изученные физико-механические характеристики ПЭВП [8].

Было определено влияние олигомера на плотность и степень кристалличности ПЭВП в зависимости от кратности экструзии (n).

Термическую стабильность композиций на основе ПЭВП и ароматического олигомера в дозировке 0,1 % после однократной экструзии (n=1) оценивали по результатам инфракрасной спектроскопии.

Реологические характеристики полиэтилена и композиций на его основе рассчитывали по значениям показателя текучести расплава (ПТР).

Результаты и обсуждение

Результаты определения зависимости физико-механических свойств композиций на основе ПЭВП и олигосульфокетона от степени экструзии (n) приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

Зависимость физико-механических свойств композиций на основе ПЭВП и олигомера для степени экструзии (n)

№ п/п	Композиция	n*	A _p , кДж/м ²	E, ГПа	ε _p , %	ε _{в.эл.} , %	σ _p , МПа	σ _{в.эл.} , МПа
1	ПЭВП	1	11,0	1,06	5,7	4,8	21,1	27,9
2	ПЭВП	3	11,2	0,90	6,7	4,3	23,7	27,1
3	ПЭВП	5	17,4	0,94	10,4	4,5	12,0	27,9
4	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	1	14,7	0,92	6,6	4,4	20,2	30,1
5	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	3	19,9	0,91	10,7	4,5	11,0	29,3
6	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	5	19,8	0,89	8,9	4,5	15,9	29,5

n* – степень экструзии при приготовлении композиций

Влияние олигомера на плотность и степень кристалличности полиэтилена в зависимости от степени экструзии (n) определяли флотационным методом, результаты которого приведены в *табл. 2* и на *рис. 1–2*.

Таблица 2

Влияние олигомеров на плотность и степень кристалличности ПЭВП в зависимости от кратности экструзии (n)

№ п/п	Композиция	n	d, г/см ³	б _m
1	ПЭВП	1	0,951	0,701
2	ПЭВП	3	0,954	0,720
3	ПЭВП	5	0,951	0,701
4	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	1	0,952	0,707
5	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	3	0,954	0,720
6	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	5	0,948	0,682

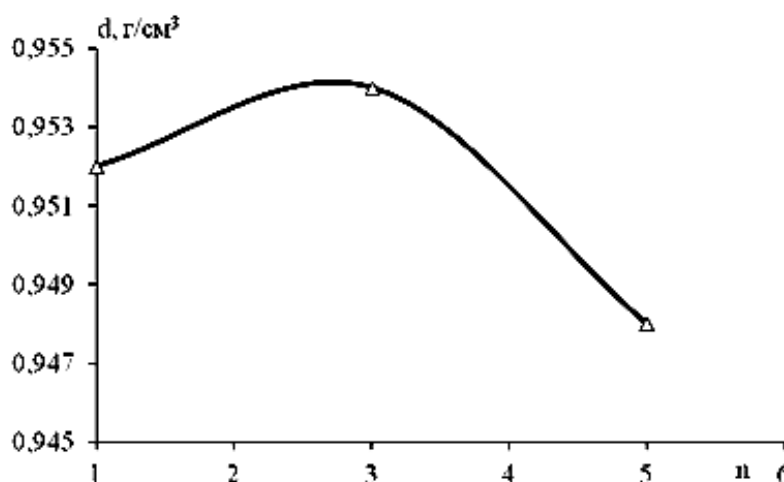


Рис. 1. Зависимость плотности (d) состава ПЭВП + 0,1 % олигомера от кратности экструдирования (n)

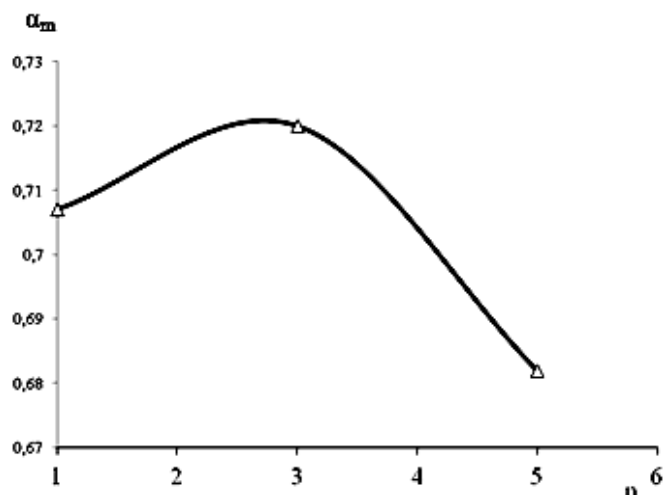


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности (α_m) от состава ПЭВП + 0,1 % олигомер от кратности экструдирования (n)

Характер влияния олигомера на физико-механические свойства ПЭВП в условиях ударного нагружения оценивали по таким характеристикам, как A_p [кДж/м²], E [ГПа], ε_p [%], σ_p [МПа], $\sigma_{в.э.}$ [МПа] и $\varepsilon_{в.э.}$ [%], значения которых рассчитываются по следующим формулам:

$$A_p = W_p/V(D-a); E = (P \times L^3)/4\delta V(D-a)^3; \varepsilon_p = [6\delta(D-a)]/L^2;$$

$$\sigma_p = 3P_p L/2V(D-a)^2; \sigma_{в.э.} = 3P_{в.э.} L/2V(D-a)^2,$$

где A_p – ударная прочность; W_p – энергия разрушения образца; V – ширина образца; D – толщина образца; a – величина надреза; P – нагрузка на начальном линейном участке диаграммы; δ – прогиб образца в его середине; L – расстояние между опорами маятника (пролет); ε_p – деформация разрушения; σ_p – разрушающее напряжение; P_p – нагрузка разрушения.

При переработке полиэтилена в нем могут появиться ненасыщенные связи, являющиеся признаками деструктивных процессов. Метод инфракрасной спектроскопии позволяет обнаружить и количественно определить три типа кратных групп:

- 1) винилиденные $RR^I C=CH_2$ в области 888 см⁻¹;
- 2) винильные $RCH=CH_2$ в области 909 см⁻¹;
- 3) транс-виниленовые $RCH=CHR^I$ в области 965 см⁻¹.

Винилиденные группировки образуются при β -расщеплении третичных радикалов, например $RCH_2C^*(CH_2R^II)CH_2R \rightarrow RCH_2C(=CH_2)CH_2R^I + \cdot R^II$.

Винильные группы могут образовываться при распаде вторичных радикалов: $RCH_2C^*HCH_2R \rightarrow RCH_2CH=CH_2 + \cdot R^I$.

Вторичные радикалы также могут быть источниками транс-виниленовых групп согласно общей схеме: $RCHC^*H=CHR^I + \cdot R^II$.

Для количественного определения названных групп с кратной связью используют метод базовых линий.

Еще одним методом количественной оценки деструктивных процессов в ПЭ может служить число метильных групп на 100 атомов углерода ($-CH_3/100C$), определяемое также с помощью метода базовых линий в максимумах полос поглощения в области 1369 и 1378 см⁻¹ на ИКС пленочных образцах.

Содержание метильных групп может служить характеристикой молекулярной массы полиэтилена: чем больше метильных групп, тем меньше ММ, т.е. при деструктивных процессах образуются низкомолекулярные фракции, причем метильные группы могут быть не только концевыми, но и боковыми ответвлениями.

Термостабильность композиций на основе ПЭВП и ароматического олигомера (0,1 %) после экструзии (n=1) определяли по результатам ИКС-анализа [9, 10] (табл. 3).

Термостабильность композиций на основе ПЭВП и ароматического олигомера после однократной экструзии по результатам инфракрасной спектроскопии

№ п/п	Composition	М _{СО} , %	А	В	С	Д	Е
1	ПЭВП	0,16	0,019	0,231	0,030	0,280	0,255
2	ПЭВП+0,1 % ОСК-1	0,17	–	0,164	0,036	0,200	0,280

Примечание: А – (RR¹C=CH₂)/1000С; В – (RCH=CH₂)/1000С; С – (RCH=CHR¹)/1000С; Д – (ΣC=C)/1000С; Е – CH₃/100С

Показатель текучести расплава полиэтилена характеризует его вязкость. Этот показатель определяет, сколько полиэтилена при определенном давлении и заданной температуре за десять мин выдавливается через тонкий сосуд-капилляр. Чем выше этот показатель, тем полиэтилен более текучий и менее вязкий. Указанный параметр имеет важное технологическое значение для выбора способа переработки полиэтилена.

Точно так же молекулярная масса полимера влияет на его физико-химические свойства. Например, при высоких значениях молекулярной массы происходит увеличение вязкости полимеров, что значительно затрудняет их переработку.

Молекулярная масса полимера является среднестатистической величиной, которую получают на основе расчета массы макромолекул, из которых состоит полимер.

Показатель текучести расплава характеризует реологические свойства расплавов полимеров. Данную характеристику для полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе определяли на автоматическом капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-А при температуре 190 °С и нагрузках 2,16 и 21,6 кг (ГОСТ 11645-21), а по расчету – отношения проводили по формуле ПТР = (m_{ср.} × τ₀)/τ, где τ₀ – стандартное время испытания полиэтилена 600 с; τ – время истечения расплава в эксперименте; m_{ср.} – средняя трех измерений.

Значения M_w, M_n и молекулярно-массового распределения (ММР) определяли по соотношениям, специально разработанным для ПЭВП:

$$\lg M_w = \lg 129000 - 0,263 \lg IR_{2,16}^{190};$$

$$\lg \frac{M_w}{M_n} = \lg 0,0275 + 1,44 \lg \frac{IR_{21,6}^{190}}{IR_{2,16}^{190}},$$

где – значение индекса расплава при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг; – тот же параметр, но с нагрузкой 21,6 кг.

Полученные результаты представлены на рис. 3 и в табл. 4–5:

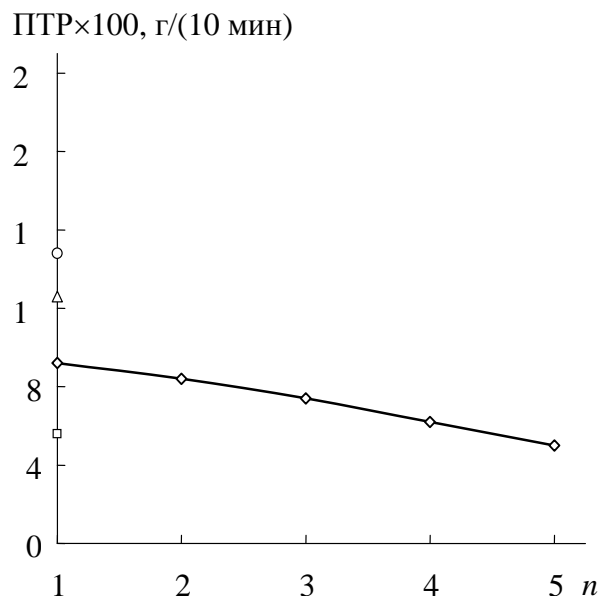


Рис. 3. Зависимость величины индекса расплава от кратности экструдирования n изученных составов на основе ПЭВП с содержанием 0,1 % ОСК-1

Таблица 4

Влияние олигомера на ПТР ПЭВП при многократной экструзии

№ п/п	Композиция	ПТР (n=1), г/10 мин	ПТР (n=3), г/10 мин	ПТР (n=5), г/10 мин
1	ПЭВП	0,019	0,014	0,015
2	ПЭВП + 0,1 % Ирганокс-1010	0,081	0,084	0,071
3	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	0,094	0,070	0,050

Таблица 5

Влияние олигомера на молекулярно-массовое распределение ПЭВП при многократной (1–5) экструзии

№ п/п	Композиция	$M_w/M_n (10^{-3})$, n=1	$M_w/M_n (10^{-3})$, n=3	$M_w/M_n (10^{-3})$, n=5
1	ПЭВП	303/4,9	224/5,2	214/5,5
2	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	240/9,8	257/4,9	282/2,8

Заключение

Установлено, что исследуемый олигомер улучшает физико-механические характеристики ПЭВП.

Библиография

1. Энциклопедия полимеров: в 3 т / под ред. В.А. Каргин. М.: Сов. энц., 1972. 1224 с.
2. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
3. Павлова С.-С.А., Журавлева И.В., Топчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983. 120 с.
4. Эмануэль Н.М. Задачи фундаментальных исследований по стабилизации полимеров // Вестник АН СССР. 1969. № 7. С. 41–47.
5. Андреев А.П., Галенко Н.В. Способ определения эффективности стабилизаторов полимеров // Пласт. массы. 1968. № 12. С. 63–64.
6. UCC FLID BED HDPE. Training Manual Fundamentals and Products for USSR. 1979. 936 p.
7. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 368 с.
8. Borodulin A.S., Nelyub V.A., Shaov A.Kh., Kalinnikov A.N., Kharaev A.M., Khasbulatova Z.S., Bazheva R.Ch., Vorukaev T.A. Study of low-molecular weight polyetheretherketones in relation to high-density polyethylene // International Journal of Pharmaceutical Research. 2020. V. 12, N 3. P. 2323–2328.
9. Silverstain R., Bolsters G., Morill T. Spectrometric identification of organic compounds. Moscow: Pease. 1977. 592 p.
10. Гольденберг А.Л. К расчету адиабатической электронной пушки МЦР // Журнал прикладной спектроскопии. 1973. Т. 19, № 3. С. 510–515.