

Н. Е. Темникова, С. Н. Русанова, О. В. Стоянов,
А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, Р. Р. Хасбиуллин

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭТИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: сополимеры этилена, дифференциально-сканирующая калориметрия, рефрактометрия, фазовое состояние.

Исследована фазовая организация этиленовых сополимеров. Выявлено влияние звеньев малеинового ангидрида на термодинамические характеристики сополимеров. С помощью математической обработки зависимостей показателей преломления от температуры получены пики плавления, проведено их сравнение с пиками, полученными методом ДСК.

Keywords: ethylene copolymers, differential scanning calorimetry, refractometry, the phase state.

The phase organization of ethylene copolymers was studied. The effect of maleic anhydride units on the thermodynamic characteristics of the copolymers was revealed. Melting peaks were obtained with the help of mathematical processing of the refractive indices dependences from the temperature, and they were compared with the peaks, obtained by DSC.

Введение

Основное назначение сэвилена, содержащего 5-15% ВА, – пленки, листы, трубы, медицинские и фармацевтические товары. С увеличением содержания ВА он приобретает хорошую адгезию ко многим материалам, легко совмещается с различными полимерами, натуральными и синтетическими каучуками, твердыми парафинами, пластификаторами, разрушающее напряжение при растяжении, теплоустойчивость уменьшаются, а плотность, прозрачность, относительное удлинение при разрыве, адгезионные свойства увеличиваются. Сэвилен хорошо растворяется в кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах [1-4].

В начале ХХI века фирма «Arkema» начала выпуск тройных сополимеров этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом. В тройных этиленовых сополимерах винилацетат придает сополимеру мягкость, гибкость и полярность; малеиновый ангидрид – клеевые свойства, которые позволяют применять эти сополимеры в качестве адгезивов для полярных и неполярных субстратов.

Таким образом, интересным представлялось исследование фазовой организации этиленовых сополимеров, а также влияние звеньев малеинового ангидрида на термодинамические характеристики тройных сополимеров.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны: сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) марок Evatane 20-20, Evatane 28-05 и сополимер этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом (СЭВАМА) марок Orevac 9305 и Orevac 9307 производства «Arkema». Характеристики данных сополимеров приведены в таблице 1.

В качестве одного из методов исследования была выбрана рефрактометрия [5, 6].

Измерения проводились на рефрактометре ИРФ-454БМ при температурах от 20 до 130°C, с погрешностью не более $2 \cdot 10^{-4}$. Для нагрева использовали термостат, где в качестве обогревающей жидкости применяли ПДМС-100.

Таблица 1 – Характеристики сополимеров этилена

Марка СЭВА	Eva- tane 20-20	Eva- tane 28-05	Orevac 9305	Orevac 9307
Обозначение	СЭВА 20	СЭВА 27	СЭВАМА 26	СЭВАМА 13
ВА, %	19-21	27-29	26-30	12-14
МА, %	-	-	1,5	1,5
ПТР, 190°C, 5 кг, г/10мин	59,29	18,16	92,77	26,76
ρ , кг/м ³	938	950	951	939
σ_p , МПа	14	23,88	7	19,5
ϵ , %	740	800	760	760
E, МПа	31	17	7	61

Также была использована дифференциально-сканирующая калориметрия. Измерения проводили на установке Netzsch Phoenix DCS 204F1. Образцы сополимеров помещали в ячейку калориметра при комнатной температуре и охлаждали до температуры -100°C (точка начала сканирования), после чего образец подвергался нагреву до +150°C со скоростью 10град/мин. Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) была использована нами для определения температур стеклования, плавления и кристаллизации, теплот плавления и кристаллизации. По ДСК термограммам определялась степень кристалличности сополимеров. В качестве образца сравнения принимался ПЭНД со степенью кристалличности 100% и $\Delta H_{f100\%} = 293 \text{ Дж/г}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовое состояние сополимеров

О фазовом состоянии исходных сополимеров можно судить по результатам термохимических измерений. На рис. 1 и 2 представлены типичные термограммы сополимеров СЭВА20 и СЭВА27 и тройных сополимеров СЭВАМА13 и СЭВАМА26. Для сравнения на рис. 3 приведена термограмма СЭВА7 заимствованная из работы [7], полученную в тех же температурно-временных условиях сканирования.

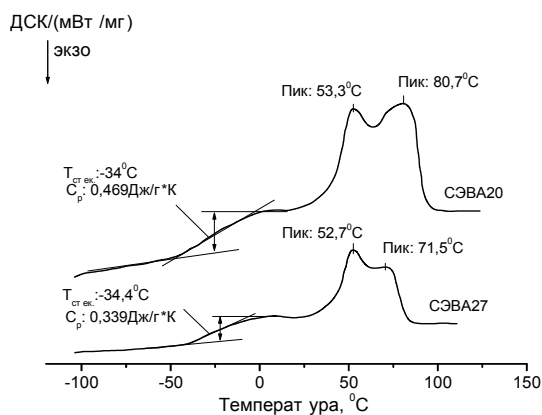


Рис. 1 - ДСК термограммы сополимеров СЭВА20 и СЭВА27

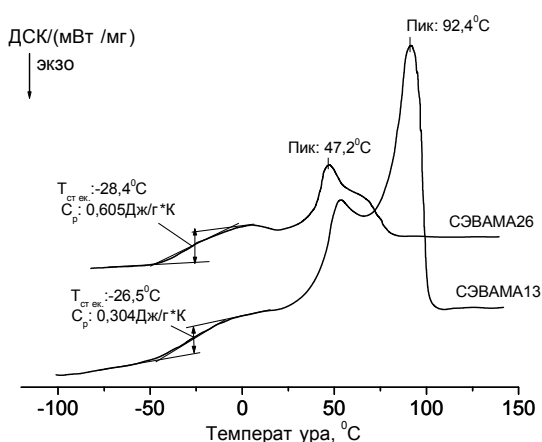


Рис. 2 - ДСК термограммы сополимеров СЭВАМА13 и СЭВАМА26

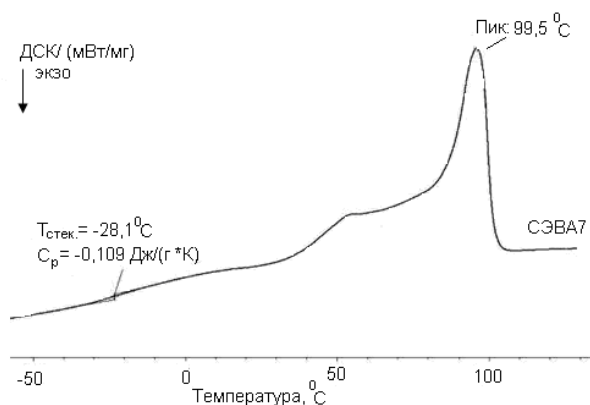


Рис. 3 - ДСК сополимера СЭВА-7 в зависимости от содержания ВА в сополимерах [3]

Все сополимеры имеют термограммы характерные для аморфно-кристаллических полимеров. В области низких температур наблюдается скачек на температурной зависимости теплоемкости, величина которого увеличивается по мере роста содержания звеньев винилацетата. При переходе от бинарных сополимеров к трехкомпонентным несколько увеличивается значение ΔC_p . Так, если для СЭВА27 $\Delta C_p = 0,339$ Дж/г·К, то для СЭВАМА26 – $\Delta C_p = 0,605$ Дж/г·К. Можно предполагать, что этот эффект свя-

зан с вкладом звеньев малеинового ангидрида в локальную подвижность сегментов аморфной фазы сополимеров.

Наиболее существенные изменения претерпевают термограммы в зоне пика плавления кристаллической фазы. Если для СЭВА7 наблюдается широкий асимметричный пик плавления $T_{пл} = 100^\circ\text{C}$, $\Delta T_{пл} = 60^\circ\text{C}$, то при переходе к СЭВА20 и СЭВА27 $T_{пл} = 70-80^\circ\text{C}$, а $\Delta T_{пл} = 60-80^\circ\text{C}$. Для тройных сополимеров близкого интегрального состава (СЭВАМА26) $T_{пл} = 47^\circ\text{C}$, а $\Delta T_{пл} = 60^\circ\text{C}$.

Эти результаты позволяют сделать вывод, что дисперсия размеров кристаллитов, сказывающаяся, главным образом, на ширине пика плавления примерно равна для всех сополимеров. Об этом свидетельствует близость термограмм плавления СЭВА14 и СЭВАМА13. Особый интерес представляет поведение пика плавления кристаллической фазы. Для бинарных линейных сополимеров увеличение содержания винилацетата в цепи до 20% сопровождается появлением второго, низкотемпературного, пика плавления. Так, для сополимеров, начиная с СЭВА20, температура низкотемпературного пика плавления локализована в области $40-50^\circ\text{C}$. Для СЭВА28, СЭВА40 и СЭВАМА26 высокотемпературные пики плавления вырождаются. Тем не менее, все исследованные сополимеры можно отнести к частично-кристаллическим сополимерам, в которых присутствуют дефектные кристаллиты различных размеров.

Общая тенденция изменения фазовых и физических состояний бинарных и трехкомпонентных сополимеров этилена, винилацетата и малеинового ангидрида представлена на рис. 4. На диаграмме нанесены линии ликвидуса, концентрационной зависимости температуры стеклования и обозначены концентрационные области различного конформационного состояния макромолекул (согласно литературным данным [7]). Видно, что сополимеры с

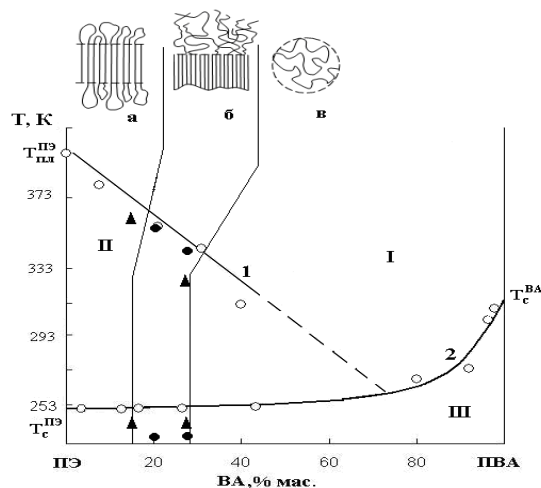


Рис. 4 - Диаграмма фазового состояния СЭВА и СЭВАМА и схематическое изображение морфологического перехода «складка (а) – бахромчатая мицелла; (б) – клубок; (в): ● – температуры стеклования и плавления для СЭВА; ▲ – температуры стеклования и плавления для СЭВАМА [7]

малым содержанием винилацетатных групп образуют кристаллиты со складчатой конформацией. Сердечники кристаллитов, очевидно, построены из последовательностей звеньев этилена, а проходные цепи в аморфной фазе образуют сополимерные фрагменты цепей. Для сополимеров с большим содержанием винилацетатных групп (больше 20%) кристаллиты представляют собой бахромчатые мицеллы, центральная часть которых также образована из последовательностей звеньев этилена, а аморфная фаза состоит из сополимерных фрагментов вытянутой конформации. Такая организация аморфно-кристаллической фазы образует структурно-морфологические участки, обозначенные в работах Привалко [8] как структуры «паркетного типа». Наконец, в области большого содержания винилацетатных звеньев сополимеры относятся к числу аморфных, а конформация цепей – Гауссов клубок.

Принципиальное значение имеет тот факт, что фигуративные точки трехкомпонентных сополимеров практически близки к фазовым характеристикам бинарных сополимеров. Это означает, что звенья малеинового ангидрида, также как звенья винилацетата, локализуются в аморфной фазе. Т.е. аморфная фаза обогащена звеньями малеинового ангидрида по сравнению с брутто-составом сополимера. Поэтому температуры стеклования трехкомпонентных сополимеров (характеристика только аморфной фазы) лежат ниже температур стеклования СЭВА того же интегрального состава.

По тепловым эффектам плавления и теплоте плавления полиэтилена со степенью кристалличности 100 % [9] были рассчитаны степени кристалличности бинарных и тройных сополимеров. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Температуры стеклования (T_c) и плавления ($T_{пл}$) сополимеров

	СЭВ А20	СЭВ А27	СЭВА МА13	СЭВА МА26
Содержание ВА, %	19-21	27-29	12-14	26-30
$T_{пл}$, °C	80,7*	71,5*	92,4	47,2
T_c , °C	-34,6	-34,4	-26,5	-28,6
Кристалличность	22	17	28,13	13

* - максимальный пик плавления.

Можно видеть, что степень кристалличности достигает минимального значения – 13% – для тройного сополимера СЭВАМА26.

Таким образом, при введении в состав сополимеров звеньев малеинового ангидрида, при равном содержании звеньев винилацетата, наблюдается общая тенденция изменения термодинамических характеристик сополимеров: снижение температуры плавления, рост температуры стеклования, снижение степени кристалличности и изменение конформационного состояния цепей от складчатой конформации к клубкообразной конформации.

В заключение этого раздела отметим, что особый интерес представляет возможность образования сетки физических связей кристаллитов. Если предположить (в рамках теории перколяции), что бахромчатые мицеллы можно отнести к сильно асимметричным «частицам», то 13 % кристалличности достаточно для образования бесконечного кластера.

Рефрактометрические исследования сополимеров

На рис. 5 и 6 представлены температурные зависимости показателя преломления $n_D(T)$ для двойных и тройных сополимеров.

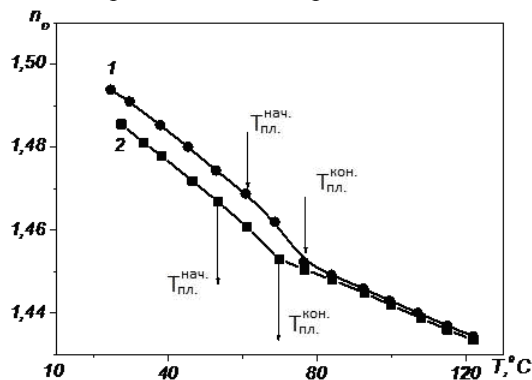


Рис. 5 – Температурная зависимость показателя преломления сополимеров: 1 – СЭВА20, 2 – СЭВА27

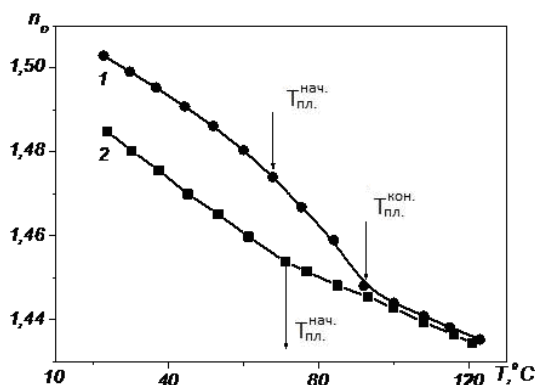


Рис. 6 – Температурная зависимость показателя преломления сополимеров: 1 – СЭВАМА13, 2 – СЭВАМА26

Можно видеть, что для частично кристаллических сополимеров зависимости $n_D(T)$ однотипны. Они состоят из трех линейных участков, характеризующихся различными углами наклона – температурными коэффициентами показателя преломления (dn/dT). Для всех сополимеров минимальные значения, как показателя преломления, так и их температурных коэффициентов наблюдаются для области расплавов сополимеров, а максимальные – для области плавления полимеров. При этом наблюдаются достаточно высокие значения показателей преломления, в том числе и для области ниже температуры плавления.

Таким образом, выше описанное можно свести в таблицу 3, в которой отражены интервалы плавления сополимеров.

Таблица 3 – Температуры плавления, определенные разными методами

Сополи- мер	$T_{\text{нач.пл.}}, ^\circ\text{C}$ Рефрак- томет- рия/ДСК	$T_{\text{кон.пл.}}, ^\circ\text{C}$ Рефрак- томет- рия/ДСК	Интервал плавления Рефрактоме- трия/ДСК
СЭВА20	60/42	84/90	24/48
СЭВА27	54/48	70/80	16/32
СЭВАМА13	60/50	92/100	32/50
СЭВАМА26	75/40	75/80	0/40

Обработка рефрактометрических данных в области интервала плавления позволяет получить характеристики плавления, сопоставимые с данными ДСК анализа.

Рассмотрим этапы обработки показателя преломления от температуры на примере СЭВАМА13.

На первом этапе обработки зависимости показателя преломления от температуры построены линейные зависимости на участках, соответствующих частично кристаллическому и аморфному состояниям полимера. Изменение показателя преломления в области плавления зависит как от температурных коэффициентов аморфной и частично-кристаллической фаз, так и от доли расплавившихся кристаллитов. Экстраполированные значения показателя преломления аморфной фазы дают нам рефрактометрическую характеристику чисто аморфного состояния. Экстраполированные значения температурной зависимости показателя преломления частично кристаллической структуры дают нам рефрактометрическую характеристику кристаллического состояния. Расположенная между экстраполированными значениями точка показателя преломления определяется количеством расплавленных кристаллитов при данной температуре. Результаты такого анализа показаны на рис. 7.

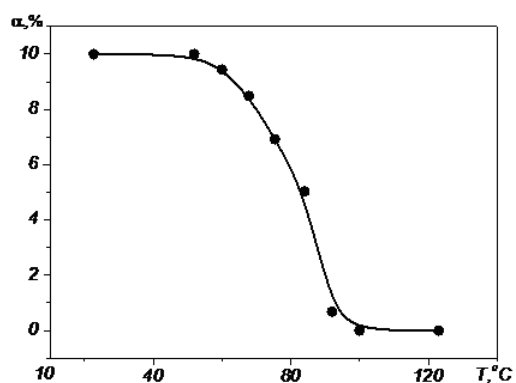


Рис. 7 – Зависимость степени кристалличности от температуры для СЭВАМА13

Затем, если взять численную производную от степени кристалличности по температуре, то полученная величина по физическому смыслу будет характеризовать долю расплавившихся кристаллитов

при данной температуре. Эта характеристика сопоставима с получаемым в ДСК исследовании пиком плавления, который по физическому смыслу соответствует доле энергии поглощенной веществом для плавления кристаллитов при каждой температуре. Сравнение полученных характеристик показано на рис. 8. Как видно из рисунка между кривыми наблюдается хорошее качественное согласие.

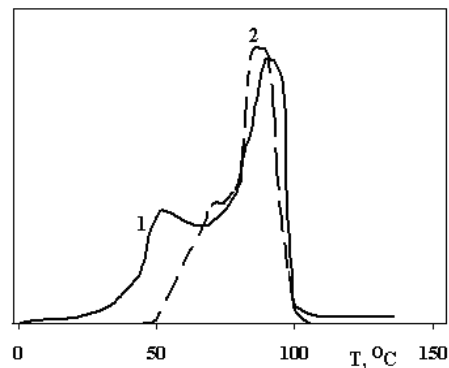


Рис. 8 – Сравнение дисперсии температуры плавления кристаллитов СЭВАМА-13, полученной методами ДСК (1) и рефрактометрии (2)

Аналогичной обработке подвергались зависимости показателя преломления от температуры для всех остальных сополимеров (рис.9).

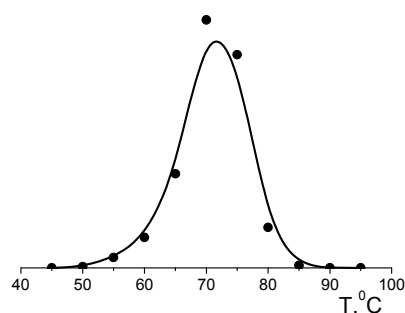


Рис. 9 – Пики плавления сополимеров, полученные при математической обработке зависимостей показателя преломления от температуры СЭВА20

Пики плавления, полученные путем математической обработки зависимостей показателей преломления, практически совпадают с пиками плавления, полученными методом ДСК. Смещение максимумов плавления связано с динамикой нагрева образцов. Отсутствие вторых пиков на рис. 9 объясняется малой чувствительностью метода рефрактометрии.

Анализ процессов кристаллизации и плавления двойного сополимера этилена с винилацетатом и тройного сополимера этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом показал, что при одинаковом содержании звеньев винилацетата в сополимерах температуры плавления в тройном сополимере отличается от температуры плавления двойного сополимера.

Выводы

При сравнении температур плавления тройных сополимеров СЭВАМА13 и СЭВАМА26 при равном содержании малеинового ангидрида ($\approx 1,5\%$), можно отметить, что более низкое содержание винилацетатных звеньев приводит к увеличению степени кристалличности сополимера, тем самым повышая температуру плавления. Это нашло отражение как в данных, полученных методом рефрактометрии, так и в данных, полученных методом ДСК.

При сравнении температур плавления СЭВА20 и СЭВА27 следует отметить, что температура плавления также снижается при увеличении винилацетатных групп в сополимере. Как и в случае СЭВАМА увеличение температуры плавления при снижении винилацетатных групп может быть объяснено увеличением степени кристалличности сополимера.

Сравнение значений показателя преломления СЭВАМА показывает, что изменение содержания ВА групп оказывает определенное влияние на оптические свойства и в частности на n_D . С увеличением содержания винилацетатных групп в сополимере этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом показатель преломления снижается. Снижение показателя преломления при температуре ниже температуры плавления свидетельствует об уменьшении степени кристалличности сополимера. С увеличени-

ем содержания винилацетатных звеньев степень кристалличности сополимера уменьшается.

Литература

1. Коршак В.В. Технология пластических масс / В.В. Коршак. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
2. Тертерян Р.А. Исследование радикальной сополимеризации этилена с винилацетатом / Р.А. Тертерян, А.И. Динцес, М.В. Рысаков. – М.: Нефтехимия, 1965. – С.340-346.
3. Тертерян Р.А. Совместная полимеризация этилена с винилацетатом / Р.А. Тертерян, А.И. Динцес, М.В. Рысаков. – М.: Нефтехимия, 1963. – С.719-724.
4. Тертерян Р.А. Непрерывный процесс сополимеризации этилена с винилацетатом / Р.А. Тертерян, А.П. Голосов, Ф.И. Бунтов // Пластич.массы. – 1971. – №5. – С. 8-10
5. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии/ Иоффе Б.В. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.
6. Сперанская Т.А., Оптические свойства полимеров/ Т.А.Сперанская, Л.И.Тарутина - Л.: Химия, 1976. – 136 с.
7. Гладких Ю.Ю. Деформационно-прочностные и адгезионные свойства сополимеров этилена и винилацетата: дис. ... канд. хим. наук / Ю.Ю.Гладких. – М., 2012. – 156 с.
8. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров/ В.П.Привалко. – Л.: Химия, 1986. – 240 с.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул: в 3 т. Т.3/ Б.Вундерлих. – М.: Мир, 1984. – 488 с.

© **Н. Е. Темникова** – асс. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **С. Н. Русанова** – к.т.н. доц. той же кафедры; **О. В. Стоянов** – д.т.н. зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **А. Е. Чалых** – д.х.н. зав. лаб. структурно-морфологических исследований ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН; **В. К. Герасимов** – д.х.н. вед. науч. сотр.к лаб. структурно-морфологических исследований ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН; **Р. Р. Хасбиуллин** – к.х.н. науч. сотр. той же лаборатории.