

УДК 678.655:539.213.536.63

Теплофізичні властивості функціоналізованих кополімерів етилену з вінілацетатом і їх композитів з гумовою крихтою

В.Д. Мишак, О.М. Сірик, В.В. Давиденко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160. Україна

Досліджено теплофізичні властивості кополімерів етилену з вінілацетатом (КЕВА) залежно від вмісту ВА-ланок і ступеня їх функціоналізації методом амінолізу та відповідних їм гумонаповнених композитів. Встановлено, що теплофізичні характеристики – температури сидування та початку розкладання КЕВА і їх композитів з ГК залежать як від вмісту ВА-ланок, так і від ступеня їх функціоналізації гідроксильними групами. Показано, що всі досліджувані полімери мають високу термостабільність (280 °С), а термодеструкція вихідних і функціоналізованих КЕВА та їх композитів з ГК є ступінчастим процесом. Встановлено, що КЕВА – двофазна система, яка включає аморфну і кристалічну фазу ПЕ та аморфну фазу ВА. Функціоналізація кополімерів ОН-групами приводить до зростання і перерозподілу сітки водневих зв'язків, яка впливає на процес кристалізації фази ПЕ, що спричиняє зростання ступеня кристалічності на 4–5 %. Наповнення як вихідних, так і функціоналізованих КЕВА за допомогою ГК не приводить до істотних змін теплофізичних характеристик і відносного ступеня кристалічності композитів.

Ключові слова: кополімер етилену з вінілацетатом, севілен, термогравіметричний аналіз, диференційно-скануюча калориметрія, втрата маси, температура склування, кооперативний рух.

Вступ.

Вирішення проблеми використання вторинної полімерної сировини для створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) залишається важливим завданням сьогодення [1–4]. Одним зі шляхів вирішення цього завдання є використання модифікуючих добавок для покращення властивостей композиційних матеріалів. Перспективним напрямом є використання компатибілізаторів (ПК), які дають змогу регулювати властивості ПКМ на основі вторинної полімерної сировини [5–7].

Зокрема, все ширшого застосування як ПК набувають гетерополімерні функціональні матеріали – кополімери, які широко використовуються для регулювання властивостей дисперсних систем [8–10], покращення сумісності компонентів полімерних сумішей [11–14], як матриці – зв'язуючі композиційних матеріалів [15–17] та ін. Використання кополімерів як ПК пов'язано з можливістю регулювання їхніх структури і властивостей в процесі синтезу за рахунок зміни хімічної природи функціональних груп, їх вмісту, розподілу по ланцюгу, довжини ланок полімерних компонентів та ін.

У роботах [18–20] було показано шляхи отримання функціоналізованих кополімерів етилену з вінілацетатом методом омилення та амінолізу.

Введення функціональних груп (гідроксильних) у

вінілацетатні ланки КЕВА дає змогу використовувати їх безпосередньо як функціоналізовану матрицю при створенні ПКМ, або як компатибілізатори для полімерних сумішей, чи при отриманні ПКМ на основі вторинних термопластів і еластомерів.

Проведені структурні дослідження [21] методом ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу та ДСК вихідних і функціоналізованих КЕВА та їх композицій з гумовою крихтою (ГК) показали, що вміст вінілацетатних ланок (ВА) і функціональних – ОН груп впливає на структуроутворення і їхні фізико-хімічні властивості.

Створення ПКМ на основі вторинних полімерних і еластомерних відходів відкриває широкі можливості використання їх у різних галузях економіки, тому стає важливим дослідження їхніх теплофізичних характеристик, оскільки ПКМ чутливі до зміни структурних характеристик матеріалів залежно від складу. Отже, метою роботи було вивчення теплофізичних властивостей вихідних і функціоналізованих КЕВА та їх композитів з ГК залежно від вмісту ВА ланок, функціональних гідроксильних груп і ГК.

Об'єкти і методи дослідження.

В роботі використані кополімери етилену з вінілацетатом марок КЕВА 113 06 (ТУ 05-1636-81) вміст ВА-ланок 13%, Еватан 28150 і 4055 („Атофіна”,

Таблиця 1. Об'єкти дослідження

№ п/п	Склад	Вміст ВА-ланок у КЕВА, %	Вміст ОН-груп у КЕВА, %	Вміст ГК у композиті, % мас.
1	Севілен 11306 вих.	13,00	-	-
2	Севілен 11306 функц.	9,27	0,738	-
3	Еватан 28150 вих.	28,00	-	-
4	Еватан 28150 функц.	20,97	1,389	-
5	Еватан 4055 вих.	40,00	-	-
6	Еватан 4055 функц.	32,49	1,484	-
7	Севілен 11306вих. +50% ГК	13,00	-	50
8	Севілен 11306 функц. + 50% ГК	9,27	0,738	50
9	Еватан 28150вих. +50% ГК	28,00	-	50
10	Еватан 28150функц. +50% ГК	20,97	1,389	50
11	Еватан 4055вих. +50% ГК	40,00	-	50
12	Еватан 4055функц. +50% ГК	32,49	1,484	50

Франція), вміст ВА-ланок 28 і 40 % відповідно [20] та їх функціоналізовані методом амінолізу аналоги, а також їх композити з ГК, вміст якої становив 50 % мас. Вміст гідроксильних груп у функціоналізованих КЕВА 11306, Еватан 28150, Еватан 4055 становить 0,74; 1,39 і 1,48 % відповідно. Теплофізичні властивості полімерів і їх композитів з ГК вивчали методом термогравіметричного аналізу в атмосфері азоту за швидкості нагрівання 20 °С/хв. у діапазоні температур 20–700 °С на дерифатографі Q 50 (TA Instrument, США), що забезпечувало всю область можливих втрат мас, а також методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) і модульованої ДСК з використанням калориметра Q 2000 (TA Instrument, США) в атмосфері азоту та інтервалі температур від - 90 до +200 °С, вага зразків становила 0,008–0,018 г. У процесі вимірювань використано режим сканування зразків «нагрівання–охолодження–нагрівання», при цьому для аналізу зразків матеріалів використані криві ДСК, отримані при першому нагріванні, для аналізу температурних переходів – криві ДСК, отримані при другому нагріванні, що виключає можливість впливу передісторії отримання зразків. За температуру склування зразків (T_c) прийнято середню ендотермічного переходу, на кривій температурної залежності теплоємності (ΔC_p), за температуру плавлення зразків взято температуру піків ендотерм плавлення, при цьому площу під піком ендотерм плавлення зразків прийнято за ентальпію плавлення ($\Delta H_{пл}$).

Результати досліджень і їх обговорення.

У роботі використані зразки полімерних матеріалів на основі КЕВА з різним вмістом ВА ланок марок: КЕВА 11306 (ТУ 05-1636-81) вміст ВА ланок 13 %, „Еватан” 28150 і 4055, вміст ВА ланок 28 і 40 % відповідно і їх функціоналізовані за методикою, викладеною у роботі [20], аналоги та відповідні їм композиційні матеріали з ГК, за співвідношення 50:50 % мас., які наведені в табл. 1.

Як показано в роботі [20], вміст функціональних

гідроксильних груп, які вводяться в структуру КЕВА шляхом амінолізу, залежить від умов проведення реакції (на поверхні, в розчині, чи в розплаві та за різної температури), крім цього, їх вміст у кополімерах збільшується, із зростанням вмісту в них ВА ланок в ряду КЕВА 11306 → Еватан 28150 → Еватан 4055. Результати рентгеноструктурних досліджень показали, що рентгенівські дифрактограми вихідних кополімерів етилену з вінілацетатом відрізняються одна від одної за інтенсивністю дифракційних максимумів поліетиленової структури, а вміст ВА ланок у кополімері значним чином впливає на процес структуроутворення і кристалізацію поліетиленової складової. Функціоналізація кополімерів приводить до деякого зростання інтенсивності максимумів, зменшення куткових положень їхніх вершин і деяких змін загального ступеня кристалічності. Тому слід очікувати, що теплофізичні властивості досліджуваних полімерних матеріалів, чутливих до зміни їхніх структурних характеристик, також будуть змінюватися. Так, відомо [22, 23], що на T_c впливає ряд важливих факторів, наприклад жорсткість полімерного ланцюга, чи обернена їй величина – гнучкість, при цьому зі зростанням гнучкості T_c знижується, а при зростанні бокових ланок у макромолекулі вона зростає. Іншим важливим фактором, що впливає на T_c , є полярність макромолекул, при зростанні якої T_c також зростає. Наявність бокових груп, які підвищують енергію міжмолекулярних зв'язків у макромолекулах приводить також до підвищення T_c . Щодо термічної стійкості полімерних матеріалів, то вона, як відомо [24–26], також залежить від багатьох факторів, зокрема міцності зв'язків у макромолекулі, природи полімеру, наявності бокових ланок, їх природи, регулярності, довжини та ін.

Розглянемо безпосередньо результати досліджень термічної стійкості методом термічної гравіметрії (ТГ) і диференційної термічної гравіметрії (ДТГ) зразків полімерних матеріалів на основі КЕВА з різним вмістом ВА ланок і їх функціоналізованих аналогів, а також відповідних їм композицій з ГК. Результати цих

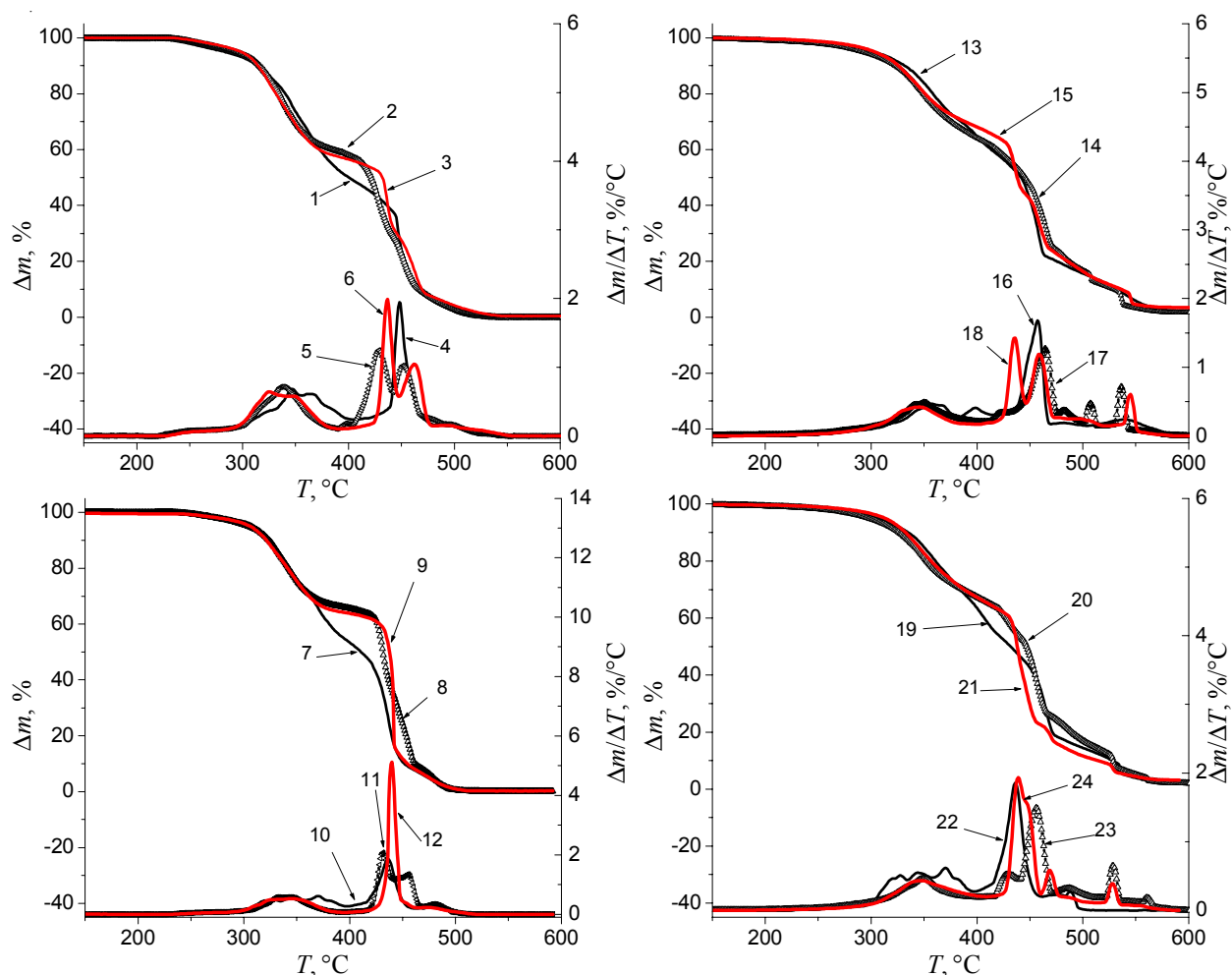


Рис. 1. Втрата маси (Δm) і швидкість втрати маси ($\Delta m/\Delta T$) для вихідних і функціоналізованих КЕВА та композитів з ГК на їх основі. 1–3 – Δm для вихідних КЕВА марок: 11306, 28150, 4055 відповідно; 4–6 – $\Delta m/\Delta T$ для вихідних КЕВА марок: 11306, 28150, 4055 відповідно; 7–9 – Δm для функціоналізованих КЕВА марок: 11306, 28150, 4055 відповідно; 10–12 – $\Delta m/\Delta T$ для функціоналізованих КЕВА марок: 11306, 28150, 4055 відповідно; 13–15 – Δm для композитів на основі вихідних КЕВА марок: 11306, 28150, 4055 відповідно; 16–18 – $\Delta m/\Delta T$ для композитів на основі вихідних КЕВА марок: 11306, 28150, 4055 відповідно; 19–21 – Δm для композитів на основі функціоналізованих КЕВА марок: 11306, 28150, 4055 відповідно; 22–24 – $\Delta m/\Delta T$ для композитів на основі функціоналізованих КЕВА марок: 11306, 28150, 4055 відповідно

досліджень подані на рис. 1, 2 і в табл. 2. Безпосередньо на рис. 1 наведені відповідні криві ТГ і диференційні криві ДТГ вихідних КЕВА марок: 11306, 28150, 4055 і їх функціоналізованих ОН-групами аналогів та їх композитів з ГК. На кривих ТГ спостерігаються дві характерні області найбільшої втрати маси зразками, які ідентифікуються на кривих ДТГ як два чітких максимуми, які свідчать, що термодеструкція вихідних і функціоналізованих КЕВА і їх композитів з ГК є ступінчастим процесом. Для ненаповнених зразків КЕВА перша стадія з максимальною інтенсивністю в області температур 325–350 °С характеризується величинами втрати маси від 16 до 24 % і пов'язана з термодеструкцією кисневмісних ВА ланок кополімеру з виділенням оцтової кислоти [25, 26]. Значне зростання інтенсивності втрати маси (до 72 %)

зразків полімерів спостерігається в інтервалі температур 430–450 °С, і на кривих ДТГ чітко видно другий максимум. На цій стадії процес термодеструкції відбувається з максимальною швидкістю, що видно з крутизни кривої ТГ і величини максимальної швидкості втрати маси на кривій ДТГ – другий максимум, який пов'язаний з термодеструкцією етиленових ланок молекулярного ланцюга КЕВА, що залишився після термодеструкції ацетатних ланок [25].

В області температур 530–600 °С на кривих ДТГ спостерігається ще один, вже менш інтенсивний максимум втрати маси зразками КЕВА, наповненими ГК, пов'язаний із термодеструкцією сажі та вуглецевого каркасу густо зшитого еластомеру [26].

У табл. 2 наведені відповідні числові характеристики процесу термічної деструкції досліджуваних

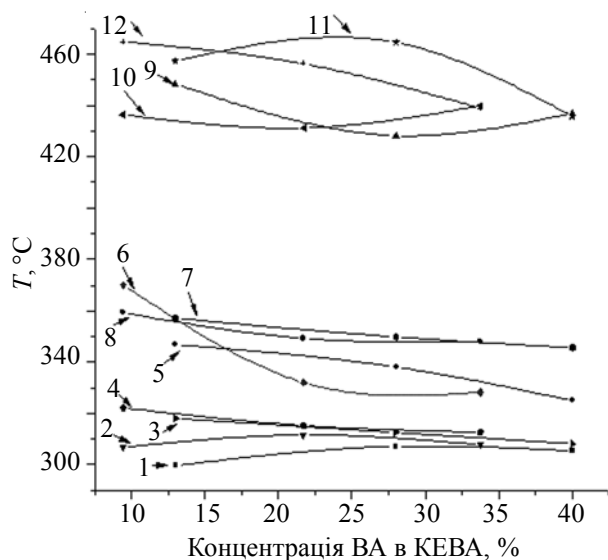


Рис. 2. Залежність температури початку втрати маси та швидкості втрати маси від вмісту ВА ланок для вихідних і функціоналізованих КЕВА та композитів з ГК на їх основі: 1, 2 – T_d початку розкладання КЕВА вихідних і функціоналізованих відповідно; 3, 4 – T_d початку розкладання композицій КЕВА вихідних і функціоналізованих з 50 % ГК відповідно; 5, 6 – T_d 1-максимуму швидкості розкладання КЕВА вихідних і функціоналізованих відповідно; 7, 8 – T_d 1-максимуму швидкості розкладання КЕВА вихідних і функціоналізованих з 50 % ГК відповідно; 9, 10 – T_d 2-максимуму швидкості розкладання КЕВА вихідних і функціоналізованих відповідно; 11, 12 – T_d 2-максимуму швидкості розкладання КЕВА вихідних і функціоналізованих з 50 % ГК відповідно

зразків вихідних і функціоналізованих КЕВА та їх композитів з ГК. Як видно з даних ДТГ вихідних КЕВА, їх термостійкість залежить від вмісту ВА ланок у кополімері, на що вказують дані температури початку втрати маси (5 %) зразками, вона зростає від 283 до 298 °C, зі зростанням вмісту ВА ланок у кополімері від 13 до 40 % (табл. 2, рис. 1, криві 1–3). Відомо [22, 23, 26], що введення полярних груп у бокові ланцюги може приводити до підвищення температури склування та термодеструкції за рахунок підвищення енергії міжмолекулярних зв'язків, утворення нових додаткових фізичних зв'язків між полярними ланками макромолекул.

Введення функціональних ОН-груп у ВА ланки кополімеру приводить також до підвищення термостійкості зразків (табл. 2), хоча слід зазначити, в меншій мірі, ніж залежно від вмісту ВА ланок у вихідних кополімерах. Введення ГК в композити теж підвищує термостійкість зразків щодо вихідних не функціоналізованих КЕВА на 5–19 °C, залежно від вмісту ВА ланок у КЕВА.

Видно, що при втраті зразками 50 % маси, їх температури деструкції (T_d) змінюються за такою ж закономірністю як і при втраті зразками 5 % маси, але різниця в температурах між вихідними і функціоналізованими кополімерами та відповідними їх гумонаповненими композиціями зменшується, на фоні загального зростання температури 50%-вої втрати маси зразками. Наприклад, для КЕВА 11306 T_d (50 %) дорівнює 401 °C, для функціоналізованого аналога вона становить 411 °C, різниця температур ΔT_d становить 10 °C, в той час як для аналогічних зразків T_d (5 %) становила 283 і 309,9 °C, а відповідна їм різниця температур ΔT_d становила 26 °C.

Для зразків КЕВА 28150 і 4055 ці закономірності зберігаються, так для КЕВА 4055 вихідного T_d (50 %) становить 533 °C, для його функціоналізованого аналога T_d (50 %) дорівнює 538 °C, при цьому ΔT_d становить 5 °C, у той же час для T_d (5 %) для цих зразків ΔT_d становить 8 °C. Аналогічні закономірності термостійкості за 50%-вої втрати маси спостерігаються, як видно з даних таблиці, і для зразків КЕВА 28150.

Аналіз температур максимальної швидкості втрати маси зразками як вихідних КЕВА, так і їх функціоналізованих ОН-групами аналогів показує, що на кривих ДТГ ненаповнених зразків (рис. 1), як зазначалося вище, видно дві характерні температурні області (два максимуми) найбільшої швидкості втрати маси (Δm). Перший пік на ДТГ для КЕВА 11306 має широкую з 3-ма невеликими максимумами форму, що вказує на термодеструкцію наявних у кополімері кисневмісних структур, зокрема, ацетатних ланок у кополімері. Температура максимальної швидкості для цього зразка становить 347 °C, Δm втрати маси при цьому дорівнює 24,2 %. Другий максимум, що спостерігається на кривій ДТГ, носить чітко виражену форму дещо розширену знизу, який проявляється за $T_d = 448$ °C, максимальна швидкість втрати маси Δm становить 71,9 %. Введення функціональних груп у кополімер КЕВА 11306 приводить до підвищення його термостійкості, температура максимальної швидкості втрати маси зростає на 12 °C, що може бути пов'язано з утворенням сітки водневих міжмолекулярних зв'язків [18, 20, 22] максимальна швидкість втрати маси Δm при цьому залишається на рівні не функціоналізованого зразка і становить 72,8 %.

При аналізі кривих ДТГ зразків кополімерів, вміст ВА ланок в яких зростає до 28 і 40 %, і їх функціоналізованих аналогів (вміст ОН-груп в яких становить 1,39 і 1,48 % для КЕВА 28150 і 4055 відповідно) можна побачити, що прояв першого і другого максимумів на кривій ДТГ спостерігається у близьких температурних інтервалах, що вказує на подібність і загальні для закономірності досліджуваних зразків КЕВА (подібні до зразка КЕВА 11306). Разом з тим, з аналізу даних табл. 2 і рис. 1, 2 випливає, що всі досліджувані полімери мають високу термостабільність 280 °C.

Таблиця 2. Результати ТГА та ДТГ для вихідних і функціоналізованих КЕВА та композитів на їх основі

№ п/п	Склад	Температура, при втраті маси 5 % (T_d), °C	Температура максимальної швидкості втрати маси (T_d), °C / % втрати m	Температура, при втраті маси 50 % (T_d), °C	Вогнетривкий залишок, (кокс) %
1	Севілен 11306 вих.	283	1 пік- 347/24,2 2 пік- 448/71,92	401	0,4122
2	Севілен 11306 функц.	310	1 пік- 370/34,26 2 пік- 436/72,79	411	0,1315
3	Еватан 28150 вих.	291	1 пік- 338/22,86 2 пік- 428/57,65	421	0,1114
4	Еватан 28150 функц.	304	1 пік- 332/14,28 2 пік- 431/48,85	431,5	0,08074
5	Еватан 4055 вих.	298	1 пік- 325/16,04 2 пік- 437/59,32	433	0,3266
6	Еватан 4055 функц.	306	1 пік- 345/21,99 2 пік- 440/56,8	438	0,2267
7	Севілен 11306вих. +50% ГК	302	1 пік- 357/19,31 2 пік- 457/68,07 3 пік – 539,5/91,7	442	2,158
8	Севілен 11306 функц. + 50% ГК	306	1 пік- 406/39,5 2 пік- 465/71,92 3 пік – 534,7/91,87	432	1,964
9	Еватан 28150вих. +50% ГК	292	1 пік- 350/20,34 2 пік- 465/67,5 3 пік – 536/91,66	446	1,694
10	Еватан 28150функц. +50% ГК	298	1 пік- 349/18,33 2 пік- 456/61,44 3 пік – 528,79/90,499	447,5	2,068
11	Еватан 4055вих. +50% ГК	303	1 пік- 346/17,93 2 пік- 436/46,87 3 пік – 544,78/92,66	438	3,448
12	Еватан 4055функц. +50% ГК	313	1 пік- 348/16,36 2 пік- 439/51,88 3 пік – 528,26/92,8	438,5	3,146
13	ГК	266,7	1 пік – 377,2/36,86 2 пік – 607/82,4	429,6	7,29

Характерними закономірностями для них є:

- за зростання вмісту ВА ланок у вихідних кополімерах від 13 до 40 % температура максимальної швидкості втрати маси у них зменшується з 347 до 325 °C, втрата маси зразками при цьому знижується від 24,2 % для КЕВА11306 до 16 % для КЕВА 4055 (1-й максимум рис. 1, криві 4–6; рис. 2, крива 1);

- за зростання вмісту функціоналізованих ОН груп у ВА ланках кополімерів від 0,739 % у КЕВА 11306 до 1,48 % у КЕВА 4055 температура максимальної швидкості втрати маси у них у цілому зростає на 20–25 °C, з 347 до 370 °C для КЕВА 11306 і відповідно з 325 до 345 °C для КЕВА 4055, але як і у випадку не функціоналізованих кополімерів зменшується з 370 до 345 °C, за зростання вмісту ВА ланок у кополімерах від 13 до 40 %, втрата маси зразками при цьому також знижується від 34,26 % для КЕВА11306 до 21,99 % для КЕВА 4055 (1-й максимум рис. 1, криві 10–12; рис. 2, крива 2);

- температура термодеструкції при втраті зразка маси 50 % маси зростає як для вихідних, так і функціоналізованих КЕВА за зростання вмісту ВА ланок у кополімерах від 13 до 40 %.

- введення ГК у композиції на основі вихідних і функціоналізованих кополімерів приводить до підвищення їх температури термодеструкції в середньому на 25–30 °C (рис. 2, криві 3, 4, 7, 8), на кривих ДТГ з'являються додаткові максимуми в області 500–600 °C (рис. 2, криві 16–18 і 22–24), які якраз і є характерними для втрати маси гумової фази композиції (сажі і вуглецевого каркасу густо зшитого еластомеру) на що вказують і дані залишку коксу (табл. 2).

Автори роботи [27] показали, що при ТГ і ДТГ аналізі кополімерів ЕВА існує взаємозв'язок між термічним розкладом кополімерів і вмістом ВА ланок у них, показано наявність двох піків розкладу кополімерів ЕВА, що підтверджує факт двостадійності процесу.

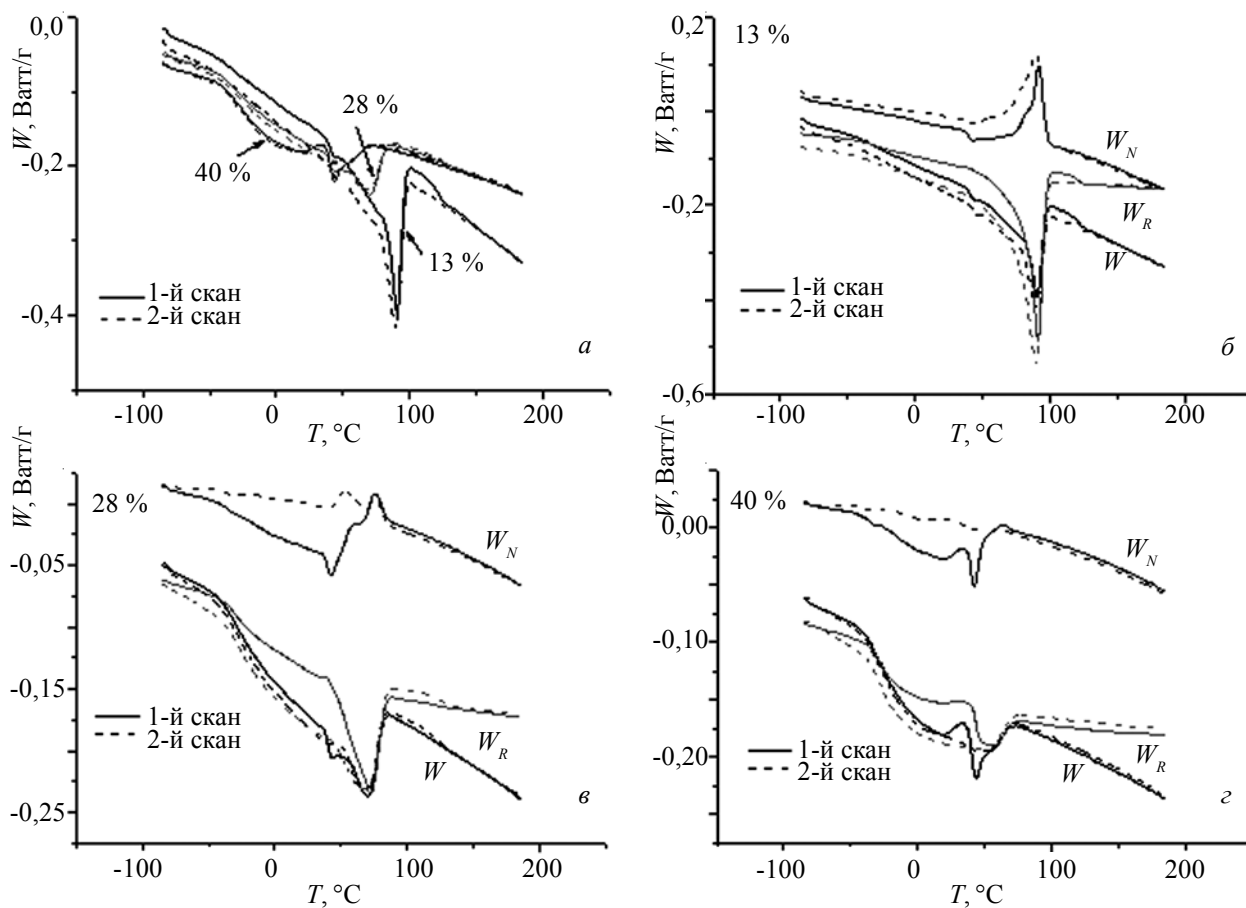


Рис.3. ДСК (а) та МДСК (б–е) термограми плавлення вихідних КЕВА

Про вплив на формування структури досліджуваних вихідних і функціоналізованих КЕВА і композитів на їх основі з ГК можна судити також за даними теплофізичних досліджень методом ДСК. На рис. 3 наведені експериментальні ДСК і МДСК термограми КЕВА і їх функціоналізованих аналогів, а відповідні їм теплофізичні характеристики зразків матеріалів подані в табл. 3.

З наведених на рис. 3а термограм плавлення вихідних кополімерів видно, що вони мають ознаки, типові для блоккополімерів з досить довгими індивідуальними блоками, тобто ці блоки мають всі ознаки індивідуального полімеру. Відповідно, індивідуальні блоки мають утворювати окремі фази – аморфну фазу полівінілацетату та, оскільки поліетилен здатний до кристалізації, аморфну та кристалічну фазу поліетилену [28]. На термограмі (рис. 3а) вихідних КЕВА можна виділити перехід склування за температур $T_g \sim -30,65^\circ\text{C}$ та ендотермічні піки плавлення кристалітів ПЕ фази [29–32]. Проте вигляд термограм залежить від вмісту ВА груп у кополімері. Якщо для КЕВА 11306 характерне існування слабо розділеного високотемпературного піка плавлення з основним максимумом за температури $91,46^\circ\text{C}$, $\Delta H=60$ Дж/г і перехід склування з $T_g -28,8^\circ\text{C}$, то за зростання вмісту ВА ланок у кополімері до 28 % (Еватан 28150) термограма

характеризується наявністю одного піка з суттєвим зменшенням інтенсивності піка плавлення і його температури ($72,3^\circ\text{C}$) та зміщенням самого інтервалу плавлення в бік нижчих температур. Ентальпія плавлення (ΔH) дорівнює 22,99 Дж/г. Для КЕВА марки Еватан 4055, вміст ВА ланок в якому становить 40 %, на термограмі спостерігається один низькотемпературний пік плавлення з максимумом $46,8^\circ\text{C}$, при цьому спостерігається також чітко виражений перехід склування з $T_g = -30,65^\circ\text{C}$. Отриманий результат корелює з даними рентгенографічних досліджень [21], які свідчать про наявність у кристалічній фазі ПЕ двох типів кристалітів з різними температурами плавлення.

За літературними даними T_g полівінілацетату становить 30°C [29–32]. Питання склування аморфної фази ПЕ досить невизначене. Літературні дані [29–32] дають різні значення T_g аморфної фази ПЕ в межах від -80 до $+30^\circ\text{C}$, залежно від методу визначення та типу ПЕ. Стосовно нижньої границі температури, то, ймовірно, це температура β -переходу, яку деякі автори [31, 32] приймають за T_g , оскільки інші переходи (крім плавлення кристалічної фази) відсутні. Верхня межа температури відноситься авторами [29, 30] до так званої верхньої T_g , або температури передплавлення аморфної фази напівкристалічних полімерів. Це

Таблиця 3. Теплофізичні характеристики вихідних та функціоналізованих КЕВА і композитів на їх основі з ГК

Марка кополімеру ЕВА	Досліджувані зразки	Поліетилен		Полівінілацетат +полівініловий спирт			Гумова крихта		Ступінь кристалічності α , %	
		T_m , °C	ΔH_m , Дж/г	T_g , °C	ΔC_p , Дж/(г·град)	ΔT , °C	T_g , °C	T_g , °C		ΔC_p , Дж/(г·град)
Севілен 11306	Вихідний КЕВА 11306	91	60	-24	0,276	12	-25/-28	-	-	20,5
	Композиція з гумовою крихтою (50:50)	91	28	-31	0,150	14	-31	-64	0,09	18,3
	Функціоналізований КЕВА 11306	94	50	-30	0,331	18	-30			17,2
	Композиція з гумовою крихтою (50:50)	91	25	-31	0,083	8	-31	-60	0,09	17,2
Еватан 28150	Вихідний КЕВА 28150	71	13	-31	0,626	25	-26/-29			4,5
	Композиція з гумовою крихтою (50:50)	72	6	-30	0,173	15	-30	-61	0,11	4,2
	Функціоналізований КЕВА 28150	73	15	-32	0,412	16	-32			5,2
	Композиція з гумовою крихтою (50:50)	71	7	-30	0,21	14	-30	-61	0,08	4,8
Еватан 4055	Вихідний КЕВА 4055	57	4	-34	0,978	37	-22/-33			1,4
	Композиція з гумовою крихтою (50:50)	57	3	-31	0,419	24	-30	-60	0,1	2,0
	Функціоналізований КЕВА 4055	58	5	-31	0,893	27	-31			1,7
	Композиція з гумовою крихтою (50:50)	55	2	-29	0,425	26	-29	-61	0,1	1,4
	Гумова крихта	-	-	-	-	-	-	-64	0,1554	-

явище пов'язано з утрудненням рухливості полімерних ланцюгів аморфної фази на границі з кристалітами. З підвищенням температури і ростом вільного об'єму та енергії теплових коливань ці відрізки ланцюгів набувають здатності до кооперативного руху, схожого на склування. Дійсна T_g аморфної фази ПЕ, якщо вона взагалі проявляється на термограмі, становить -30 – -50 °C [30–32]. Розрахована T_g з моделі адитивного вкладу хімічних груп становить приблизно -30 °C [29]. Відомо, що для більшості лінійних полімерів $T_g = 0,50-0,75T_m$, тобто в діапазоні від -60 до +30 °C для ПЕ [28].

Теплофізичні характеристики вихідних КЕВА (рис. 3б–г) вивчали методом модульованої ДСК (МДСК). МДСК – це модифікація стандартного методу ДСК, в якій температура модулюється в часі з певною амплітудою та періодом коливань. Тобто, зростання температури не лінійне, а синусоїдне. Такий спосіб дає змогу отримувати три сигнали – зворотний, незворотний і сумарний тепловий потік, замість одного (сумарного) в стандартному методі ДСК. В ідеальному випадку зворотний тепловий потік характеризує кінетичні процеси, які відбуваються без зміни ентропії (склування), необоротний тепловий потік характеризує процеси, які відбуваються зі зміною ентропії (плавлення, кристалізація), сумарний є сумою вище-згаданих теплових потоків. Такий підхід дає

змогу з високою точністю і надійністю ідентифікувати складні процеси, які відбуваються в композиції за зміни температури, і які важко розрізнити при використанні стандартного методу ДСК. Таким випадком, наприклад, може бути склування, яке має додаткову ентальпію, або склування маскується іншими процесами. Таким чином можна однозначно ідентифікувати складне склування полімеру, на відміну від стандартного методу ДСК. На рис. 3б–г показані МДСК термограми вихідних КЕВА з різним вмістом ВА груп для першого і другого сканування (W , W_R , W_N – стандартний, зворотний і незворотний тепловий потік). Аналізуючи наведені термограми, можна дійти таких висновків. На МДСК термограмах зворотного теплового потоку немає другого склування і T_g практично не змінюється із ростом вмісту ВА ланок. Температура склування з ростом вмісту ВА ланок від 13 до 40 % змінюється з -28,82 до -30,65 °C, тобто на 1,83 °C. Розрахунки T_g однофазної системи з різними індивідуальними блоками, використовуючи адитивну, логарифмічну моделі та формулу Фокса, дають різницю T_g щонайменше 20 °C за збільшення концентрації ВА ланок від 13 до 40 %. Тому, можна зробити висновок, що спостережений перехід склування належить аморфній фазі ПЕ. Стрибок теплоємності при склуванні (ΔC_p), визначений з термограм зворотного теплового потоку для першого скану, набагато менший,

ніж для другого скану, і його величина, визначена з термограм першого прогрівання, відповідає літературним даним для кількості аморфної фази в композиті. Величини ΔC_p , визначені з термограм другого скану, мають аномально великі значення. На термограмах незворотного теплового потоку першого скану наявний тепловий ефект за температури приблизно 43 °С, який можна віднести до передплавлення – початку кооперативного руху ланцюгів аморфної фази ПЕ, зв'язаної кристалітами ПЕ. На термограмах другого скану цей тепловий ефект відсутній за різкого зростання стрибка теплоємності, визначеного з термограм зворотного потоку другого скану. Тобто, аморфна фаза ПЕ при першому прогріванні сильно обмежена в рухливості (заморожена) з одного боку кристалітами ПЕ, а з іншого – індивідуальними блоками ВА, який утворює свою фазу. Можна припустити, що частина аморфної фази ПЕ являє собою квазі-кристалічну структуру, яка більш упорядкована, ніж аморфна, але не є кристалічною. При другому нагріванні (після зняття температурної передісторії) ця частина аморфної фази ПЕ дає вклад у процес склування в вигляді різкого зростання стрибка теплоємності, який відбувається за рахунок збільшення вільного об'єму при переході від більш щільного пакування ланцюгів у квазі-кристалічній структурі до розрідженої рівноважної аморфної структури, і, як наслідок, до підвищення рухливості ланцюгів аморфної фази ПЕ. В цьому випадку ми маємо несиметричну термограму склування, високотемпературна частина якої відповідає кооперативному руху індивідуальних блоків ВА. Для концентрації 13 % індивідуальні блоки ВА, скоріше за все, не утворюють окремої фази ПВА, але роблять внесок в сумарний ефект склування, що підтверджується суттєвою різницею величин ΔC_p , визначених із сумарного та зворотного теплових потоків. З ростом вмісту ВА ланок ця різниця зростає та збільшується також несиметричність термограми склування. Тобто, за концентрації ВА ланок вище 20 % утворюється аморфна фаза ВА, склування якої маскується переходом склування фази ПЕ та зсувом цього переходу в область низьких температур, що пов'язано з короткими ланцюгами індивідуальних блоків ВА.

З термограм незворотного та сумарних теплових потоків видно, що кристалічна фаза ПЕ складається щонайменше з двох типів кристалів, які відрізняються температурою плавлення. Співвідношення цих типів залежить від вмісту ВА груп. За малої концентрації ВА груп переважають кристаліти з високою температурою плавлення (90 °С), а за великої концентрації – з низькою температурою плавлення (~55 °С). Процес плавлення кристалітів свідчить про наявність великої кількості дефектів у кристалах. Порівнюючи термограми зворотного і незворотного теплових потоків видно, що плавлення супроводжується одночасним процесом перекристалізації з

утворенням бездоганних кристалів з подальшим їх плавленням за вищої температури. В більший мірі цей процес виражений для першого прогрівання і малих концентрацій ВА. Беручи до уваги блочну будову ЕВА можна зробити висновок про те, що за невеликої концентрації ВА ланок утворюється полімер з довгими індивідуальними блоками ПЕ і відносно короткими ВА. Це приводить до утворення полімеру з високим ступенем кристалічності і формування типу кристалів з високою температурою плавлення. В той же час, утворюються невеликі за розміром включення аморфної фази ВА. З ростом вмісту ВА ланок зменшується ступінь кристалічності (практично до повного зникнення) і збільшення розміру включень аморфної фази ВА. Погіршується якість кристалітів ПЕ і зменшується температура їх плавлення. В той же час зростає довжина індивідуальних блоків ВА і зменшується довжина блоків ПЕ. Цікаво, що кількість аморфної фази ПЕ практично не залежить від складу блоккополімеру і становить 60–65 %, що може свідчити про постійну (рівноважну) площу розподілу фаз.

Відомо, що густина КЕВА зростає зі збільшенням кількості ВА ланок. Експериментально визначена густина вихідних полімерів відповідає даним, наведеним у [29–32]. Враховуючи адитивність структурно-фізичних властивостей блоккополімерів і експериментальних даних, була розрахована густина аморфної фази ВА, яка становила 1,26–1,30 г/см³, що відповідає густині полівінілацетату [30–32].

Отже, вихідні КЕВА мають структуру, яка містить аморфну фазу ВА та фазу ПЕ. Фаза ПЕ складається з аморфної та кристалічної фази, причому тип кристалітів визначається концентрацією ВА ланок (довжиною індивідуальних блоків).

Проведені дослідження зразків функціоналізованих КЕВА показали, що термограми за формою подібні таким вихідних блоккополімерів. Разом з тим, з наведених у табл. 3 розрахунків теплофізичних параметрів блоккополімерів видно, що для функціоналізованих блоккополімерів спостерігається деяке зростання ΔH плавлення як для першого, так і для другого прогрівання. Проведені розрахунки показали зростання ступеня кристалічності ПЕ фази для функціоналізованих блоккополімерів. Тобто можна зробити висновок про те, що введення функціональних гідроксильних груп у ВА ланки впливає на процес кристалізації фази ПЕ. Функціональні гідроксильні групи ВА ланок у кополімері утворюють сітку водневих зв'язків між собою і тим самим, очевидно, знижують вплив ВА ланок на структуроутворення ПЕ фази та полегшують її кристалізацію. Крім того, функціоналізований кополімер, який містить 13 % ВА ланок, має аномально високу температуру склування (-13,08 °С).

Термограми плавлення композитів з ГК на основі вихідних і функціоналізованих КЕВА показують, що введення ГК істотно не впливає на характер термограм

і теплофізичні характеристики композитів (табл. 3) за винятком T_g , яка має тенденцію до зниження за наявності ГК. Розрахунки показали, що ГК незначним чином знижує ступінь кристалічності композицій, що корелює з результатами рентгеноструктурних досліджень [21].

Наведені дані свідчать про те, що функціоналізація та наповнення вихідних і функціоналізованих блоккополімерів ГК неістотно впливає на структуру КЕВА.

В роботі [23] показана можливість оцінки масштабу кооперативного руху поблизу T_g – об'єму речовини V_k , який бере участь в акті такого руху:

$$V_k = \frac{kT_g^2 \Delta C_p^{-1}}{\rho(\delta T)^2},$$

$$\Delta C_p^{-1} = \frac{\Delta C_p}{C_{p(T < T_g)} C_{p(T > T_g)}},$$

де: ρ – густина; k – константа Больцмана; $C_{p(T < T_g)}$, $C_{p(T > T_g)}$ – теплоємність до і після стрибка ΔC_p за T_g ; δT – півширина інтервалу склування.

Величина V_k є характеристикою величини зони ближнього порядку в аморфному полімері поблизу T_g і залежить від хімічної природи та структури полімеру [23]. На рис. 4 наведені залежності V_k від складу композицій та кратності нагрівання. Як видно, для вихідних КЕВА V_k слабо залежить від концентрації ВА ланок для першого нагрівання. Друге нагрівання приводить до збільшення V_k для КЕВА, який містить 13 % ВА ланок, і до зменшення V_k за інших їх концентрацій. Наповнення вихідних КЕВА приводить до зменшення об'єму кооперативного руху, але не змінює характеру залежностей як при першому, так і при другому нагріванні. Функціоналізація вихідних КЕВА приводить до різкого зменшення об'єму кооперативного руху при склуванні і зміни характеру залежностей при першому і другому нагріванні. При першому нагріванні спостерігаємо монотонне збільшення V_k з ростом вмісту ВА ланок. При другому – величини V_k зростають за абсолютною величиною і мають максимум за концентрації ВА ланок 28 %. Наповнені функціоналізовані композити за абсолютною величиною V_k співпадають з наповненими вихідними КЕВА, однак відрізняються від них за характером залежностей. Зміна величин V_k у цьому випадку аналогічна залежності ненаповненого функціоналізованого кополімеру при другому нагріванні. Це можна пояснити тим, що для наповнених функціоналізованих полімерів відбувається на одне нагрівання більше, ніж для функціоналізованих ненаповнених, тобто перше нагрівання наповнених композитів відповідає другому нагріванню ненаповненого кополімеру. Отже, при нагріванні наповнених композитів знімається технологічна та термічна передісторія зразків.

За фізичним змістом об'єм кооперативного руху є величиною об'єму статистичного сегмента полімерного ланцюга. Розраховані величини статистичних сегментів для вихідних блоккополімерів лежать у діапазоні від 1,82 нм (13 % ВА ланок) до 1,63 нм (40 % ВА ланок). Враховуючи довжину C–C зв'язку 0,252 нм, статистичний сегмент складається з 7,3 і 6,5 мономерних одиниць для вмісту ВА ланок 13 і 40 % відповідно. Ці результати збігаються з літературними даними для ПЕ – 8 мономерних одиниць і вінілацетату 6,9 мономерних одиниць. Тобто, за малих концентрацій ВА ланок кополімер демонструє «поліетилен подібну» поведінку, а за високих концентрацій – «полівінілацетат подібну» поведінку. Функціоналізовані КЕВА (заміна ацетатних груп на гідроксильні) мають величини статистичного сегмента, практично однакові в усьому діапазоні концентрацій – приблизно 7 мономерних одиниць. Наповнення зменшує величини статистичних сегментів як вихідних, так і функціоналізованих КЕВА до 6 мономерних одиниць, що пов'язано з впливом поверхні наповнювача на кількість можливих конформацій полімерного ланцюга.

Отже, можна зробити висновок про те, що теплофізичні характеристики – температури склування і початку розкладання КЕВА та їх композитів з ГК залежать як від вмісту ВА-ланок у кополімері, так і від ступеня їх функціоналізації гідроксильними групами. Показано, що всі досліджувані полімери мають високу термостабільність до 280 °C, а термодеструкція вихідних і функціоналізованих кополімерів КЕВА і їх композитів з ГК є ступінчастим процесом. Введення функціональних ОН-груп у кополімери приводить до підвищення їх термостійкості і, відповідно, зростання температури максимальної швидкості втрати маси. Встановлено, що КЕВА є двофазною системою, яка включає аморфну та кристалічну фазу ПЕ та аморфну

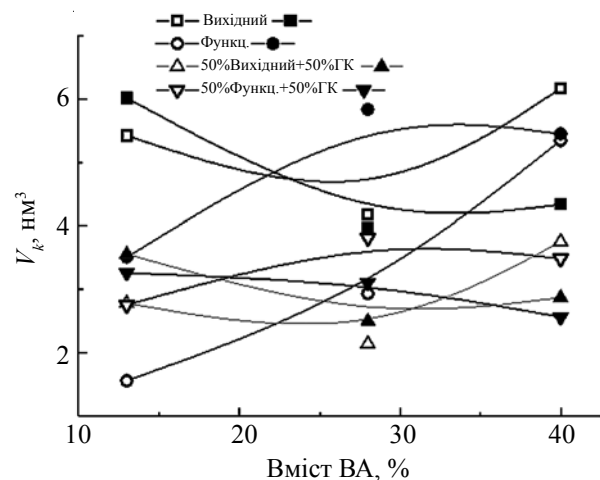


Рис. 4. Залежність об'єму кооперативного руху при склуванні (V_k) від вмісту вінілацетату. Відкриті значки – перше нагрівання; зафарбовлені – друге нагрівання

фазу ВА. За малих концентрацій ВА ланок КЕВА демонструє «поліетилен подібну» поведінку, а за великих – «полівінілацетат подібну». Функціоналізація кополімерів ОН-групами приводить до зростання і перерозподілу сітки водневих зв'язків, яка впливає на процес кристалізації фази ПЕ, що приводить до

зростання ступеня кристалічності на 4–5 %. Наповнення як вихідних, так і функціоналізованих КЕВА за допомогою ГК не приводить до істотних змін теплофізичних характеристик композитів і відносного ступеня кристалічності композитів.

Література

1. Мишак В.Д. // XII укр. конф. з ВМС. - Київ. – 2010. – С. 12.
2. Обзорная статья. // Твердые бытовые отходы - 2011. - № 1. - С. 48-49.
3. Любешкина Е.Г. Вторичное использование полимерных материалов. - М.: Химия, 1985. – 192 с.
4. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. - Л.: Химия, 1987. - 176 с.
5. Супота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. - Л.: Химия, 1974. – 152 с.
6. Grigoryeva O.P., Fainleib A.M., Tolstov A.L., Starostenko O.M., Lievana E., Karger-Kocsis I. // I. Appl. Polymer Sci. - 2005. - Vol.95. – P. 659-671.
7. Мишак В.Д., Лебедев С.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Семиног В.В. // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 3. – С. 246-254.
8. Holmberg A., Piculle L., Wesslen B. // I. Phys. Chem. – 1966. – 100. – 462 p.
9. Lu Y., Xie H. // Acta Polym. Sin. – 2000. - P. 325 .
10. Tripathy T., Bhagat R.P., Singh R.P. // Eur. Polym. J. - 2001. - **37**. – P. 125.
11. Серенко О.А., Авинкин В.С., Вдовин М.Ю., Крючков А.Н. //Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 2001. - **43**, № 2. - С. 246-251.
12. Willett J.Z., Kotnis M.A., O'Brien G.S., Fanta G.F., Gordon S.H. // J. Appl. Polymers Sci. - 1998. - **70**. - P. 1121.
13. Hua F.I., Hu C.P. // J. Polymer Sci. Part A. - 1998. - **37**. - P. 3568.
14. Li D., Lia D., Zhou P. // J. Appl. Polymer Sci. – 2004. - **93**. – P. 420.
15. Жильцова И.М., Евреинов Ю.В., Лякин Ю.И., Шершнев В.А., Попов А.А. // Каучук и резина. - 2004. – 6. - С. 2-4.
16. Tambe S.P., Singh S.K., Patri M., Kumar D. // J. Progress in Organic Coating. - 2008. – **62**. – P. 382-386.
17. Мишак В.Д., Семиног В.В., Остапюк С.М., Грищенко В.К., Лебедев С.В. // Полімер. журн. - 2007. - **29**, № 4. – С. 320-329.
18. Розенберг Н.Е. Полимеры на основе поливинилацетата. – Л.:Химия,1983. - 176 с.
19. Coleman M.M., Yang X., Zang H., Pinter P.C. // J. Macro. Mol. Sci. - 1993. - 32. - P. 295.
20. Мишак В.Д., Грищенко В.К., Сірик О.М., Бойко В.П., Мужев В.В. Лебедев С.В. // Полімер. журн. - 2011. - **33**, № 2. – С. 133-139.
21. Мишак В.Д., Грищенко В.К., Сірик О.М., Мужев В.В., Давиденко В.В., Гомза Ю.П., Лебедев С.В. // Полімер. журн. - 2011. - **33**, № 3. – С. 234-243.
22. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. – 312 с.
23. Бертуштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. - Л.: Химия, 1990. – 256 с.
24. Menczel I.D., Prime R.B. Thermal Analysis of Polymers. Copyright.-2009, by I. Wiley and Sons. Incorpor. Publication. - P. 241-319.
25. Уэндландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир, 1978.- С. 134.
26. Энциклопедия полимеров под ред. Кабанова В.А. - М.: Советская энциклопедия. -Т. 3.-С. 602-606.
27. Wenwei Z., Xiaoguang Z., Li Y., Yuefang Z., Jiazhen S. // J. Polymer. - 1994. - Vol.36. - P. 3348-3350.
28. Sperling L.H. Introduction to physical polymer science. - Wiley Interscience, 2006. - P. 845 .
29. Krevelen D.W., Nijenhuis K. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. - Elsevier, 2009. - P. 1004.
30. Mark J.E. Physical properties of polymers handbook. Springer. - 2007. - P. 1073.
31. Mark J.E. Polymer data hadbook. - Oxford University Press, 1999. - P. 1102.
32. Brandrup J., Immergut E.H., Grulk E.A. Polymer handbook. - Wiley-Interscience, 1999. - P. 2366.

Надійшла до редакції 20 січня 2012 р.

Теплофизические свойства функционализированных сополимеров этилена с винилацетатом и их композитов с резиновой крошкой

В.Д. Мышак, Е.Н. Сырык, В.В. Давиденко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследованы теплофизические свойства сополимеров этилена с винилацетатом (СЕВА) в зависимости от содержания ВА-групп и степени их функционализации методом аминолиза и соответствующих им резинонаполненных композитов. Установлено, что теплофизические характеристики: температура стеклования (T_g) температура начала разложения (T_d) СЕВА и их композитов с РК зависит как от содержания ВА-звеньев, так и от степени их функционализации гидроксильными группами. Показано, что все исследуемые полимеры обладают высокой термостабильностью до 280 °С, а термодеструкция исходных и функционализированных СЕВА и их композитов с РК является ступенчатым процессом. Установлено, что СЕВА является двухфазной системой, которая включает аморфную и кристаллическую фазы ПЭ и аморфную фазу ВА. Функционализация сополимеров ОН-группами приводит к росту и перераспределению сетки водородных связей, которая влияет на процесс кристаллизации фазы ПЭ, приводит к росту степени кристалличности на 4–5%. Наполнение как исходных, так и функционализированных СЕВА резиновой крошкой не приводит к существенным изменениям теплофизических характеристик и относительной степени кристалличности композитов.

Ключевые слова: сополимер этилена с винилацетатом, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, потеря массы, температура стеклования, кооперативное движение.

Thermophysical properties of functionalized copolymers of ethylene with vinyl acetate and theirs composites with crumb rubber

V.D. Myshak, O.M. Siryk, V.V. Davydenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Thermal properties of copolymers of ethylene with vinyl acetate (EVA), depending on the content of VA-groups and on the degree of functionalization by aminolysis, and the corresponding rubber-containing composites were investigated. It was found that the glass transition temperature, onset temperature of decomposition of EVA and their composites with crumb rubber depend on the content of VA groups, and their degree of functionalization with hydroxyl groups. It is shown that all investigated polymers have high thermal stability within the temperature to 280 °C and the thermal destruction of the original and functionalized EVA and its composites with crumb rubber is a stepwise process. It was found that the EVA is a two-phase system, which consists of amorphous and crystalline phases of polyethylene and amorphous phase of VA. Functionalization of copolymers with OH groups leads to the growth and redistribution of network of hydrogen bonds, which affects the process of crystallization phase of polyethylene, leads to an increase in the degree of crystallinity of 4–5%. Filling the original and functionalized EVA with rubber crumb does not lead to significant changes in the thermophysical characteristics and the relative degree of crystallinity of the composites.

Keywords: copolymer of ethylene and vinyl acetate, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, mass loss, the temperature of glass transition, the cooperative movement.