

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ АУТОГЕЗИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Б. П. Штаркман, С. С. Волоцкий, В. А. Каргин

Аутогезия кристаллических полимеров изучена очень мало. В свое время было высказано предположение [1, 2], что высокая аутогезия может наблюдаться только у полимеров, содержащих малое количество кристаллической фазы и находящихся в незастеклованном состоянии. Некоторые авторы [3, 4] полагают, что кристаллизация полимеров способствует аутогезии благодаря прочному закреплению молекул в кристаллитах. Последняя точка зрения вряд ли может быть признана обоснованной, поскольку указанные авторы сопоставляли между собой аутогезию кристаллизующихся и некристаллизующихся эластомеров, отличающихся друг от друга другими свойствами. В одной из наших работ [5] отмечалось, что вопрос о роли диффузионных процессов при аутогезии нуждается в уточнении в связи с современными представлениями о структуре полимеров. Представления о пачечном строении полимеров, развитые первоначально для аморфных полимеров [6], были затем распространены и на кристаллические полимеры [7]. В связи с этим представляло интерес исследовать особенности аутогезии кристаллических полимеров, обладающих большим разнообразием вторичных надмолекулярных структур, образцы которых можно получать с различной степенью упорядоченности.

В настоящей работе исследовалась аутогезия полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полиэтилена низкого давления (ПЭНД). Образцы для изучения аутогезии приготавливали из пленки, полученной экструзионным методом. Экструзию с раздуванием производили на дисковом экструдере [8]. Полученные пленки дублировали с тканью (перкаль) при 140°. Молекулярные веса полимеров после получения из них пленки оказались равными для ПЭВД — 47 000 и для ПЭНД — 51 100*.

Для определения работы аутогезии образцы шириной 20 мм попарно спрессовывали между нагревательными плитками под давлением 0,5 кГ/см² и выдерживали между ними определенное время при заданной температуре. Отдельными опытами было показано, что применение давления выше 0,2 кГ/см² не приводит к повышению работы расслаивания. Работу аутогезии определяли путем расслаивания образцов [10] на разрывной машине при комнатной температуре со скоростью 100 мм/мин.

Структуру образцов характеризовали данными рентгеноструктурного анализа ** и микрофотографиями, выполненными на оптическом микроскопе в поляризованном свете. Образцы для рентгенографии прогревали в течение 15 мин. при 140° для устранения ориентации, которую они в некоторой мере приобретали при экструзии.

Результаты работы и их обсуждение

Была изучена температурная зависимость аутогезии при постоянной продолжительности контакта пленок полимера 15 мин. Результаты приведены на рис. 1 в виде кривых в координатах $\lg A - 1/T$.

* Молекулярный вес определяли по характеристической вязкости в ксиоле при 75°. Вычисление производили по уравнению [9] (η) = $1,35 \cdot 10^{-3} M^{0,63}$.

** Измерения проводили на дифрактометре УРС-50И на медном излучении. В качестве детектора использовали счетчик Гейгера МСТ-17.

На графиках видно, что в этих координатах температурная зависимость аутогезии выражается двумя прямолинейными участками с довольно резким переходом между ними. Переходные области для ПЭВД и ПЭНД лежат соответственно при 105 и 132°. Эти температуры почти точно совпадают со значениями температур плавления, найденными для этих полимеров другими исследователями: для ПЭВД 105° [11] и для ПЭНД 136° [12]. Температуры, при которых проявляется уже заметная аутогезия, составляют для ПЭВД 81°, а для ПЭНД 98°. Таким образом, интервал между этими температурами и температурой стеклования составляет для этих полимеров соответственно 150 и 170° (если принять температуру стеклования полиэтилена равной -70°).

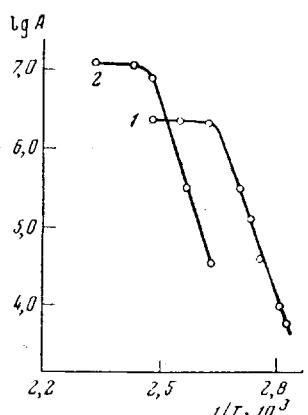


Рис. 1. Зависимость работы расклинивания от температуры для полиэтилена:

1 — полиэтилен низкого давления, 2 — полиэтилен высокого давления

же области величина энергии активации значительно выше.

Такой характер температурной зависимости наблюдался нами и ранее [5], причем объяснение этого явления было дано в работе [13]. Оно заключается в том, что наличие прочных надмолекулярных структур препятствует до некоторого температурного предела свободной диффузии

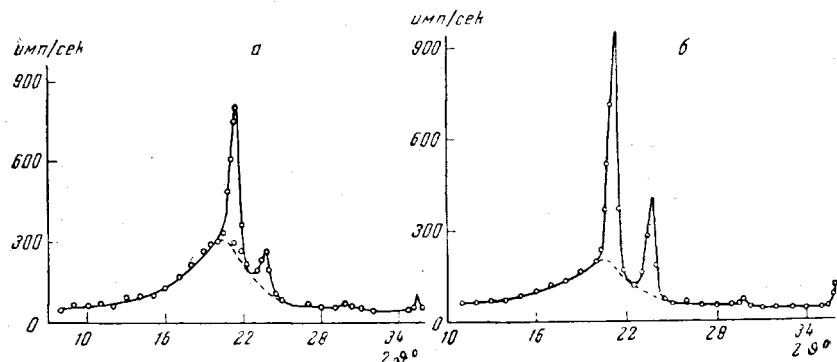


Рис. 2. Дифрактограммы образцов полиэтилена:
а — полиэтилен высокого давления, б — полиэтилен низкого давления

макромолекул или даже их участков. Для того чтобы образовалась аутогезионная связь между двумя слоями полимера, требуется предварительное отщепление макромолекул от надмолекулярных структур. Судя по температурным зависимостям аутогезии полиэтилена, это отщепление начинает осуществляться при температурах ~81° (ПЭВД) или 98° (ПЭНД). Такое различие в температуре начала отщепления макромолекул от надмолекулярных образований объясняется тем, что упорядоченность от надмолекулярных структур вызвано, очевидно, большей упорядоченно-

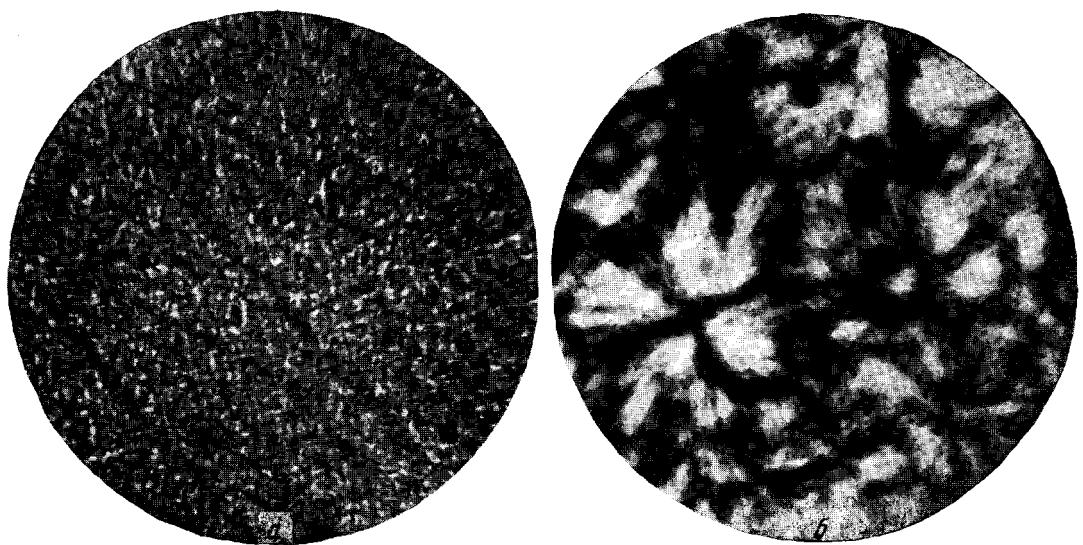


Рис. 3. Структура образцов полиэтилена высокого давления:
а — без термообработки, б — после термообработки

стью последнего, что видно из дифрактограмм, снятых с этих образцов (рис. 2). В то же время в морфологическом отношении оба образца были совершенно идентичны, как показали микроскопические исследования в поляризованном свете. Оба они обладали структурой, близкой к изображенной на рис. 3, а.

До этой температуры, которая лежит ниже температуры плавления, процесс образования аутогезионной связи определяется еще не скоростью диффузионных процессов, а скоростью распада структуры, о чем свидетельствует, в частности, столь высокая энергия активации. Другим подтверждением предложенного механизма явилось изучение временной зависимости аутогезии при разных температурах. Полученные данные приведены на рис. 4. Кривые зависимости работы расщепления от продолжительности контакта имеют в общем обычный вид: аутогезия с увеличением длительности контакта возрастает сначала быстро, а затем все более медленно. Если отбросить значения аутогезии, измеренные при длительности контакта ниже 5 мин., в связи с тем, что они могут быть сопряжены с ошибками, то обнаруживается, что кривые, полученные при температурах до 100°, т. е. относящиеся к низкотемпературной области аутогезии, описываются уравнением

$$A = C(1 - e^{-K\tau}), \quad (1)$$

где τ — время, а C и K — константы.

Это уравнение аналогично уравнению реакции первого порядка, по которому протекает радиоактивный распад и многие процессы химического разложения сложных молекул. В данном случае подобная зависимость свидетельствует также о наличии процесса распада. Естественно предположить, что в данном случае происходит распад надмолекулярных структур. В этой области протекание процесса образования аутогезионной связи ограничивается энергетическим барьером, отвечающим распаду структуры.

В высокотемпературной области временная зависимость уже не подчиняется уравнению (1) и имеет обычный параболический характер. В этой области количество отщепленных молекул уже настолько велико, что процесс лимитируется только скоростью их диффузии. При расчете уравнения (1) для ПЭВД были найдены следующие параметры (таблица).

Параметры уравнения временной зависимости аутогезии полиэтилена высокого давления

$C \cdot 10^{-6}$			$K \cdot 10^2$			$\tau_{1/2}$		
95°	97°	100°	95°	97°	100°	95°	97°	100°
1,2	1,9	1,8	0,73	1,44	2,88	95,5	48	24

Из таблицы следует, что константа C мало зависит от температуры, а константа K с ростом температуры возрастает. Соответственно с увеличением температуры уменьшается период полураспада $\tau_{1/2}$. При температуре, близкой к переходной области, период полураспада приближается к продолжительности контакта, принятой при определении температурной зависимости (15 мин.).

Необходимо отметить, что данные о температурной зависимости аутогезии полиэтилена хорошо согласуются с результатами рентгенографиче-

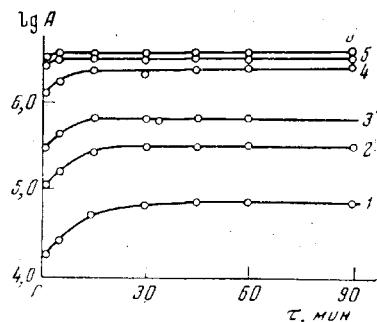


Рис. 4. Зависимость работы расщепления от продолжительности контакта для полиэтилена высокого давления.

Температура, °С: 1 — 95, 2 — 97, 3 — 100, 4 — 103, 5 — 110, 6 — 120, 130°

ского исследования, проведенного Ли Ли-шен, Андреевой и Каргиним [14], в котором было показано, что в области температур 100—120° наблюдается резкое увеличение некоторых параметров ячейки, связанное с началом распада структур, идущего по ступенчатому механизму. Вначале происходит распад монокристаллических образований на ленты, которые затем разрушаются до более простых первичных форм надмолекулярных образований (пачек). Из полученных нами данных следует также, что ступенчатый распад структур можно проследить и дальше, вплоть до отщепления одиночных макромолекул. Об этом можно судить косвенно, посредством измерения работы аутогезии.

Представляло также интерес выяснить, в какой мере зависит аутогезия от характера вторичных надмолекулярных образований. Сравнительное изучение аутогезии для образцов с разной структурой производилось нами на ПЭВД, поскольку в этом случае имеется возможность получать более тонкие и качественные пленки методом экструзии.

Дублированные с тканью образцы, предназначенные для определения работы расслаивания, и микроскопические препараты подвергали одинаковой термической обработке в термостате по следующему режиму. Вначале образцы быстро нагревали до 250° и выдерживали при этой температуре в течение 10 мин. Затем температуру быстро понижали до 120° и при этой температуре образцы выдерживали 10 час.,

после чего медленно охлаждали вместе с термостатом. Как показано на рис. 3, различие в характере структуры после подобной термической обработки получается весьма существенным. Структура исходной пленки (рис. 3, а) характеризуется наличием мелких двулучепреломляющих отдельных кристаллических образований, возможно, даже сферолитов, которые, однако, настолько малы, что не разрешаются микроскопом. Можно предположить, что наряду со сферолитами здесь могут иметься и отдельные ленточные образования.

После термической обработки по указанному режиму характер структуры резко изменяется (рис. 3, б). Структура в этом случае характеризуется наличием крупных сферолитов радиального типа с хорошо различимыми границами между ними. Размеры сферолитов изменяются в довольно узких пределах. Средний размер сферолитов составляет ~ 40 — 50 м. Диракционная картина термообработанных образцов практически не отличалась от диракционной картины исходной пленки (рис. 2, а).

Для сравнения аутогезионных свойств ПЭВД с различной сферолитной структурой изучалась температурная зависимость аутогезии образцов исходной пленки и образцов, подвергнутых термической обработке по описанному выше режиму. Обе зависимости приведены на рис. 5. Из сравнения кривых прежде всего следует, что при каждой заданной температуре аутогезия термообработанного образца ниже, чем аутогезия образца с исходной мелкокристаллической структурой. Другими словами, кривая температурной зависимости аутогезии для ПЭВД с крупной сферолитной структурой смешена в сторону более высоких температур, хотя и не очень значительно. Температуры начала аутогезии практически очень близки друг к другу, а переходная область начинается для обоих образцов также при одной и той же температуре, а именно — при 105°. Однако у образца с крупной сферолитной структурой переходная область очень размыта и тянется до 130—135°, что объясняется, по-видимому, весьма широким набором структурных образований с разными степенями сложности;

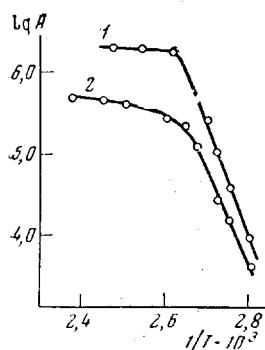


Рис. 5. Зависимость работы расслаивания от температуры для полиэтилена высокого давления:

1 — без термообработки,
2 — после термообработки

несколько меньшая энергия активации на низкотемпературной ветви для этих образцов также, вероятно, связана с этим.

Таким образом, из сравнения температурных зависимостей аутогезии ПЭВД с мелкосферолитной и крупносферолитной структурами можно сделать вывод, что размер вторичных надмолекулярных образований (в данном случае сферолитов) отражается на аутогезии меньше, чем упорядоченность внутри первичных структур, влияние которой было показано на примере ПЭВД и ПЭНД.

Авторы выражают благодарность В. П. Лебедеву за помощь в проведении исследования.

Выводы

1. Исследованы температурная и времененная зависимости аутогезии полиэтилена высокого и низкого давления. Найдено, что для обоих полимеров зависимость аутогезии от температуры в координатах $\lg A - 1/T$ выражается кривыми, имеющими два прямолинейных участка. Переходная область между этими двумя участками лежит несколько ниже температуры плавления, а начало заметной аутогезии лежит значительно выше температуры стеклования.

2. Кривая температурной зависимости аутогезии полиэтилена низкого давления по сравнению с аналогичной кривой полиэтилена высокого давления сдвинута в сторону более высоких температур, что объясняется более высокой его упорядоченностью.

3. Найдено, что в области температур ниже 100° , что соответствует низкотемпературному отрезку кривой температурной зависимости аутогезии, временная зависимость аутогезии описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка. Этот факт объясняет распадом первичных надмолекулярных образований, при котором освобождается определенное число свободных макромолекул (или их сегментов), осуществляющих аутогезионную связь.

4. Показано, что размер вторичных надмолекулярных образований (сферолитов) отражается на аутогезии меньше, чем упорядоченность внутри первичных структур (пачек).

Поступила в редакцию
25 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Воюцкий, Ю. А. Марголина, Успехи химии, 18, 449, 1949.
2. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Докл. АН СССР, 90, 573, 1953.
3. А. Г. Белороссова, М. И. Фарберов, В. Г. Эпштейн, Сб. Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий, Госхимиздат, 1956, стр. 131.
4. В. Г. Эпштейн, Там же, стр. 69.
5. Б. П. Штаркман, С. С. Воюцкий, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 151, 898, 1963.
6. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
8. В. И. Морозов, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, 1960, № 4, 56.
9. J. Haggis, J. Polymer Sci., 8, 353, 1952.
10. С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.
11. M. Dole, W. P. Hettinger, N. Larson, J. A. Washington, J. Chem. Phys., 20, 781, 1952.
12. R. B. Richards, J. Appl. Phys. Chem., 1, 370, 1951.
13. Б. П. Штаркман, С. С. Воюцкий, В. А. Каргин, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 61.
14. Ли Ли-шен, Н. С. Андреева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 1238, 1961.

AUTOHESION OF POLYETHYLENE

B. P. Shtarkman, S. S. Voyutskii, V. A. Kargin

Summary

The temperature and time dependence of the autohesion of high and low pressure polyethylene has been investigated. It has been found for both polymers that the dependence $\lg A - 1/T$ is depicted by curves with two linear sections. The transition region between the two curves is below the melting point, whereas the beginning of perceptible autohesion is considerably above the glass temperature. The temperature dependence curve for low pressure ethylene is shifted to much higher temperatures than the analogous curve for the high pressure polymer, owing to its higher degree of ordering. It has been found that at temperatures below 100°, which corresponds to the low temperature segment of the $\lg A - 1/T$ curve, the time dependence of autohesion is described by an equation similar to that for reactions of the first order. This is ascribed to breakdown of the primary supramolecular formations, as a result of which a certain number of macromolecules or their segments are liberated, which then carry out the autohesive bonding. The size of the secondary supramolecular formations has been shown to have a smaller influence on the autohesion than the ordering within the primary structures (bundles).