

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1976

УДК 541.64:539(2+3+893)

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИОЛЕФИНАХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В СОЧЕТАНИИ С ДЕФОРМАЦИЯМИ СДВИГА

*В. А. Жорин, Ю. В. Киссин, Ю. В. Луизо,
Н. М. Фридман, Н. С. Ениколопян*

Изучены структурные изменения в полимерах олефинового ряда (полиэтилен, полипропилен, полибутилен-1, поли-4-метилпентен-1, полистирол, поли-3-метилбутилен-1) при давлении 20 кбар и комнатной температуре в сочетании с деформациями сдвига. На основании данных ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа сделан вывод, что некоторые полимеры в условиях высоких давлений, сочетающихся с деформациями сдвига, изменяют кристаллическую решетку, другие полимеры аморфизуются. Показано, что в таких условиях могут происходить конформационные переходы в цепях макромолекул. При изучении поведения смесей кристаллических полимеров в условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций не удалось обнаружить растворения цепей одного полимера в матрице другого.

В настоящее время интенсивно развиваются работы по исследованию полимеров трения и по изучению поведения различных полимеров в узлах трения. Условия, осуществляемые при высоких давлениях в сочетании с деформациями сдвига (ВД+ДС), при обработке полимеров на наковальнях Бриджмена моделируют условия, возникающие в узлах трения. В связи с этим в последнее время появились работы по изучению поведения полимеров при ВД+ДС. Так, при давлениях до 5 кбар в сочетании с деформациями сдвига исследовали сополимеры тефлона и этилена [1, 2], однако основное внимание уделялось изучению механических параметров: зависимостей напряжения сдвига и коэффициента трения от давления. В то же время отсутствуют работы по изучению возможных изменений кристаллических решеток полимеров после воздействия ВД+ДС.

В настоящей работе исследованы структурные превращения различных полиолефинов (ПЭ, ПП, полибутилен-1, поли-4-метилпентен-1 (П-4-МП), ПС, поли-3-метилбутилен-1), а также их смесей при давлении 20 кбар.

Для обработки полимеров при ВД+ДС использовали аппаратуру, описанную в [3]. Пленки полимеров, полученные горячим прессованием, помещали на рабочие поверхности наковален, диаметр которых составлял 20 мм, и подвергали воздействию ВД+ДС при комнатной температуре. Углы поворота одной наковальни относительно другой варьировали в диапазоне 10—2000°.

Структуру полимеров после обработки при ВД+ДС исследовали ИК-спектроскопическим и рентгенографическим методами.

Полиэтилен. Были исследованы образцы ПЭ различных типов: ПЭ высокого, среднего и низкого давления с разветвленностью ~25, 0,5 и 3 СН₃ на 1000 атомов С соответственно; высокомолекулярный линейный ПЭ с $M \sim 1 \cdot 10^6$ и дейтерированый ПЭ (ПЭ-D₂).

При обработке образцов ПЭ всех перечисленных типов при ВД+ДС наблюдались одинаковые изменения: орторомбическая кристаллическая решетка, характерная для ПЭ, закристаллизованного при обычных условиях, переходила в триклинную. Этот переход легко фиксируется по ИК-спект-

трам (рис. 1). Для орторомбической решетки ПЭ характерен дублет 720–730 см^{-1} [4]. После обработки при ВД+ДС интенсивность обеих полос дублета резко понижается и в спектре появляется интенсивная полоса триклинической модификации (рис. 1) при 716 см^{-1} .

Наибольшие изменения структуры наблюдаются при углах поворота наковален до 100°. Дальнейшее увеличение угла поворота наковален до 2000° мало влияет на изменение структуры полимера. Наблюдаемые изменения наиболее сильны в краевой зоне образца, в то время как в централь-

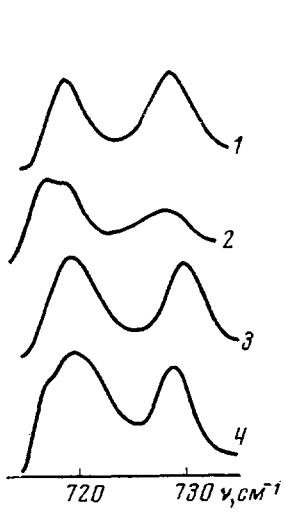


Рис. 1
ИК-спектры образцов ПЭ, подвергнутых воздействию
ВД+ДС:

1 — исходный ПЭ; 2 — ПЭ после воздействия ВД+ДС, 20 кбар,
угол поворота наковален 360°; 3 — образец 2, отожженный при 100°
в течение 30 мин.; 4 — ПЭ, подвергнутый обработке при ВД+ДС,
20 кбар, угол поворота наковален 300°, температура опыта – 70°

Рис. 2. ИК-спектры образца исходного П-4-МП (1) и образца,
подвергнутого воздействию ВД+ДС (2)

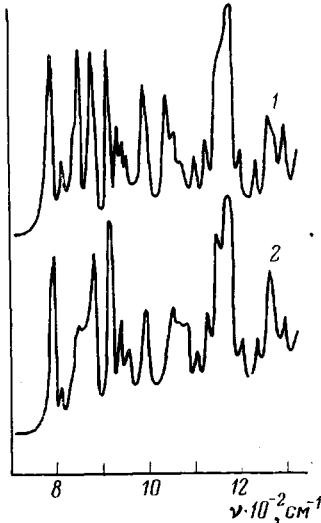
ной зоне эти изменения выражены в меньшей степени. Обработка образцов ПЭ при том же давлении без сдвиговых деформаций не приводит к изменениям структуры.

Глубина перехода до некоторой степени зависит от типа ПЭ: наиболее полный переход наблюдается в случае ПЭ высокого давления, а наименьшие изменения — в случае высокомолекулярного полимера. Понижение температуры обработки ПЭ при ВД+ДС до –80° уменьшает степень перехода в триклиническую структуру (рис. 1).

В образцах ПЭ-Д₁ также наблюдается переход в триклиническую форму, фиксируемый по ИК-спектрам: наряду с дублетом в области 1083–1092 см^{-1} , характерным для орторомбической структуры, в спектре появляется полоса триклинической формы при 1087 см^{-1} .

Данные рентгеноструктурного анализа указывают на наличие в образцах, подвергнутых воздействию ВД+ДС, ориентации, которая особенно четко проявляется в краевой зоне образцов. Этот эффект может быть объяснен ориентацией полимерных цепей в тангенциальном направлении при пластическом течении материала образца, осуществляющем при ВД+ДС [5].

Обработка ПЭ при ВД+ДС сопровождается существенной деструкцией полимера. Так, образец ПЭ с исходной $[\eta]=1,98$ (измерена в тетралине при 130°) после обработки при ВД+ДС (20 кбар, 1000°) имеет вязкость 0,72, а при угле поворота наковален 2000° ~0,2. В результате снижения молекулярной массы образцы после обработки при ВД+ДС и больших углах поворота наковален становились хрупкими.



Отжиг ПЭ, обработанного при ВД+ДС при 100° в течение 30 мин., приводит к полному восстановлению орторомбической решетки (рис. 1).

Образование новых кристаллических структур при высоких давлениях хорошо известно [6, 7]. В работе [8] было показано, что при воздействии ВД+ДС на вещество происходит его аморфизация. Аналогичный вывод был сделан и в работе [9]. В то же время явление образования новых кристаллических структур при воздействии ВД+ДС на полимеры до сих пор не наблюдалось.

Полипропилен. Обработка изотактического ПП при давлении 20 кбар приводит к переходу в смектическую форму (по данным рентгеноструктурного анализа). При этом в ИК-спектрах полимера не происходит сколько-нибудь существенных качественных изменений, что подтверждает вывод работы [10] об идентичности спектров кристаллического и смектического ПП. Степень кристалличности ПП, оцененная по методу [11] (доля моноклинной и смектической фазы), уменьшается от 70–72% в исходном образце до 52% в обработанном при 50 кбар и 1000° .

Синдиотактический ПП может существовать в спиральной конформации и в конформации плоского зигзага. Обе формы легко могут быть идентифицированы по ИК-спектрам [12]. Исходный ПП находится исключительно в спиральной форме. После обработки при ВД+ДС происходит значительное изменение конформации. Образующийся полимер представляет собой смесь спиральной и плоской конформаций примерно в равных количествах. Этот результат согласуется с выводами работы [13], в которой об изменении конформации макромолекул при ВД+ДС судили по изменениям спектров ЭПР. Полученные данные позволяют предположить, что при ВД+ДС происходит перемещение не только больших агломератов, состоящих из нескольких макромолекул, но и отдельных сегментов макромолекул.

Полибутилен-1. Пленки исходного полибутиена-1 имели тетрагональную кристаллическую форму, которая при комнатной температуре медленно (в течение нескольких суток) переходила в гексагональную. При воздействии ВД+ДС на полибутилен-1, который находился в тетрагональной форме, он полностью переходил в гексагональную форму за время порядка нескольких секунд (время воздействия ВД+ДС).

Поли-4-метилпентен-1. Обработка пленок этого полимера при ВД+ДС приводит к сильной аморфизации полимера. Это фиксируется по рентгенографическим данным и данным ИК-спектроскопии (рис. 2). В ИК-спектрах резко уменьшается интенсивность полос 1052, 997 и 850 см^{-1} , характеризующих конформационно-регулярные блоки [14], и увеличивается интенсивность полос 1150 и 955 см^{-1} , характерных, по-видимому, для аморфных областей.

Полистирол. В случае радикального ПС обработка при ВД+ДС не приводила к каким-либо существенным изменениям в ИК-спектрах. При воздействии ВД+ДС на изотактический ПС происходила его аморфизация, сопровождавшаяся резким уменьшением интенсивности полосы кристалличности при 985 см^{-1} [15] и исчезновением полосы 923 см^{-1} , которая также отсутствует в спектре расплава. Аморфный полимер легко растворяется в хлороформе при 20° . Прогревание аморфного изотактического ПС при 180° в течение 1,5 час. приводит к полному восстановлению кристалличности, при этом полимерная пленка снова перестает растворяться в органических растворителях.

Поли-3-метилбутилен-1. На основании данных ИК-спектроскопии обработка полимера при ВД+ДС приводит к его существенной аморфизации (уменьшается интенсивность полос 1220 , 1130 и 779 см^{-1}).

Представляло интерес изучение структурных превращений в смесях полиолефинов. Так как при ВД+ДС возможно перемещение отдельных сегментов макромолекул, изучение поведения смесей интересно также и с точки зрения получения растворов макромолекул одного полимера в матрице другого.

Система ПЭ – ПП. Воздействию ВД+ДС были подвергнуты два типа образцов: смеси ПЭ и ПП (смешивание в расплаве и в суспензии при комнатной температуре, состав смеси ПЭ : ПП = 1 : 10) и полиалломеры этилена и пропилена (продукты последовательной полимеризации этилена и пропилена, содержащие 11–15 % этилена). Судя по ИК-спектрам исходных образцов, в обоих случаях происходит разделная кристаллизация полимеров. После обработки при ВД+ДС кристаллиты ПЭ переходят в триклиновую форму, а спектры компоненты ПП практически не изменяются (как и в случае образцов ПП). После отжига при 100° в течение 30 мин. дублет 720–730 cm^{-1} полностью восстанавливается, из чего следует, что при ВД+ДС не достигается растворения цепей ПЭ в матрице ПП.

Система ПЭ – П-4-МП. Были исследованы два типа образцов: смеси монокристаллов ПЭ – П-4-МП и ПЭ-Д₄ – П-4-МП (смешивание производили при комнатной температуре в суспензии в гептане, состав смеси ПЭ:П-4-МП = 1:10) и полиалломер этилена и 4-метилпентена-1 (содержание этилена 6 %). В отличие от смесей ПЭ – ПП при обработке смесей монокристаллов ПЭ и П-4-МП при ВД+ДС не происходит перехода монокристаллов ПЭ и ПЭ-Д₄ в триклиновую форму, о чем свидетельствует сохранение дублетов полос маятниковых колебаний СН₂ при 720–730 cm^{-1} и деформационных колебаний СD₂ при 1083–1091 cm^{-1} в ИК-спектрах смесей. Аналогичный эффект наблюдается и в случае полиалломера.

Таким образом, при воздействии ВД+ДС на полимеры олефинового ряда в последних наблюдаются существенные структурные изменения: одни полимеры аморфизуются (ПС, П-4-МП, поли-3-метилбутен-1), другие изменяют тип кристаллической решетки (ПЭ, полибутилен-1). Можно полагать, что мощные сдвиговые воздействия на полимер в условиях ВД+ДС во всех случаях приводят к сравнительно быстрому разрушению всех структурных подуровней исходного кристаллического материала, а в ряде случаев и к существенному изменению конформации цепи, т. е. фактически к аморфизации полимера. В этом отношении воздействие на полимер ВД+ДС близко по характеру к ориентационной вытяжке кристаллических полимеров. Можно предположить, что наблюданная после воздействия ВД+ДС аморфизация таких полимеров как ПС и П-4-МП связана с низкими скоростями рекристаллизации этих полимеров. Легко кристаллизующиеся полимеры образуют в этих условиях либо смектическую фазу (изотактический ПП), либо смесь кристаллов разного типа (ПЭ).

Авторы выражают глубокую признательность Д. Я. Цванкину за получение рентгенограмм.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. L. C. Towle, J. Appl. Phys., 44, 5389, 1973.
2. L. C. Towle, J. Appl. Phys., 44, 1611, 1973.
3. Н. П. Чистотина, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопян, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, 224.
4. K. Yoshikaru, S. Krimm, J. Macromolec. Sci., B4, 461, 1970.
5. В. А. Жорин, А. А. Жаров, А. Г. Казакевич, Н. С. Ениколопян, Физика твердого тела, 17, 393, 1975.
6. H. C. Duecker, E. R. Lippincott, J. Chem. Phys., 46, 3691, 1967.
7. В. Г. Лосев, С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Физика твердого тела, 16, 1498, 1974.
8. А. Г. Казакевич, А. А. Жаров, П. А. Ямпольский, Н. С. Ениколопян, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 186, 1348, 1969.
9. В. А. Жорин, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопян, Ю. В. Киссин, Докл. АН СССР, 219, 647, 1974.
10. G. Zerbi, F. Ciampelli, V. Zamboni, J. Polymer Sci., C7, 141, 1963.
11. W. Heinen, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
12. M. Peraldo, M. Cambini, Spectrochim. acta, 21, 1509, 1965.
13. В. А. Жорин, Ю. В. Киссин, Ю. В. Лузо, А. Ю. Шаулов, Н. С. Ениколопян, У Международная конференция по физике и технике высоких давлений, Москва, 1975.
14. Ха Уилем, Ю. В. Киссин, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A14, 2229, 1972.
15. M. Kabayashi, K. Tsumura, H. Todakoro, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1493, 1968.