

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

УДК 541.64:532.78:539.893

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ И БОКОВЫХ РАЗВЕТВЛЕНИЙ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ПРИ ОТЖИГЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

*Константинопольская М.Б., Котов Н.М., Аулов В.А.,
Словохотова Н.А., Озерин А.Н., Зубов Ю.А.,
Бакеев Н.Ф., Баулин А.А.*

Изучены рекристаллизационные процессы при отжиге ПЭ различного молекулярного строения в условиях высокого гидростатического давления. Установлено, что основное влияние на образование кристаллов с выпрямленными цепями при отжиге ПЭ под высоким давлением оказывают дефекты молекулярной цепи – боковые разветвления, а также зацепления и взаимные перехлесты.

Известно [1], что при термообработке различных полимеров под высоким давлением наблюдали следующие эффекты: 1) фазовые превращения с образованием новой кристаллической фазы; 2) повышение кристалличности образцов; 3) образование кристаллов с выпрямленными цепями, размер которых в направлении цепи достигает 100 нм и более.

Последний эффект имеет большое значение с точки зрения понимания механизмов кристаллизации и рекристаллизации. На рекристаллизационные процессы при отжиге под высоким давлением большое влияние могут оказывать [1] ММР полимера и степень разветвленности макромолекул. Подробно данный вопрос до настоящего времени не изучали.

Цель работы – изучение на примере ПЭ влияния низкомолекулярных фракций и боковых разветвлений в основной цепи макромолекул на рекристаллизационные процессы при отжиге под высоким давлением.

Основными объектами исследования служили образцы двух типов ПЭ: 1) линейный ПЭ высокой плотности (ПЭВП) средней ММ, синтезированный на титан-магниевой катализитической системе на носителе [2], 2) промышленный ПЭ «Марлекс 5005» (ПЭМ), синтезированный на катализаторе «Филлипс» и представляющий собой сополимер этилена с бутеном-1 при содержании последнего 0,9 мол. % [3].

Ряд измерений был выполнен на образцах низкой (ПЭ-1), высокой (ПЭ-2) и сверхвысокой ММ (ПЭ-3). Использовали также сополимер этилена с бутеном-1

Таблица 1

Молекулярные характеристики и объемная степень кристалличности α исходных и отожженных при 490 МПа в течение 2 ч образцов ПЭ

Образец	\bar{M}_v	γ^*	$\alpha, \%$	
			исходный	отожженный
ПЭВП	$3 \cdot 10^5$	3	66	95
ПЭМ	$1 \cdot 10^5$	13	73	80
ПЭМ-1	$5 \cdot 10^3$	2,3	73	80
ПЭМ-II	$4 \cdot 10^5$	16	69	85
ПЭВП + ПЭМ-4	—	—	74	93
ПЭ-1	$3,5 \cdot 10^4$	3	68	95
ПЭ-2	$1 \cdot 10^6$	3,5	67	82
ПЭ-3	$7 \cdot 10^6$	2,5	55	81
СЭБ-0,8	$1,6 \cdot 10^5$	3–4	61	73

* $\gamma = \bar{M}_v / \bar{M}_n$ – полидисперсность.

(0,8 мол.%) (СЭБ-0,8), являющийся аналогом ПЭМ, синтезированный на той же титан-магниевой каталитической системе, что и все другие типы исследуемого ПЭ. Молекулярные характеристики исходных полимеров приведены в табл. 1.

Выбор образцов ПЭВП и ПЭМ в качестве основных объектов исследования был обусловлен различным протеканием в них рекристаллизационных процессов. Отжиг ПЭВП под давлением 686 МПа, проведенный в области температур существования гексагональной высокобарической фазы ПЭ, согласно методике [4], приводил к образованию кристаллов с выпрямленными цепями. В образцах ПЭМ после такой же обработки максимальный продольный размер кристаллитов не превышал 42 нм (рис. 1). Существенные различия наблюдали и в средней плотности этих двух образцов после отжига под высоким давлением (993 кг/м³ для ПЭВП 970 кг/м³ для ПЭМ).

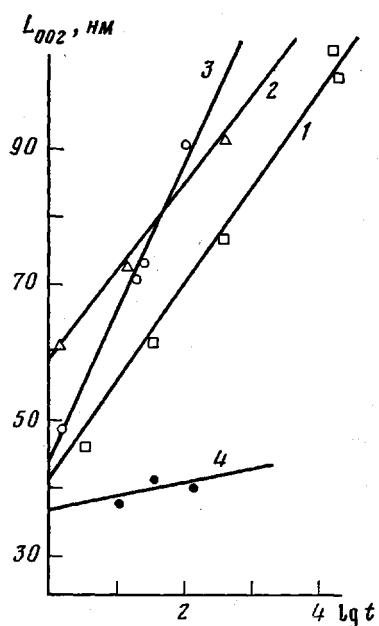


Рис. 1. Зависимость продольного размера кристаллитов ПЭВП при 533 (1), 535 (2) и 548 К (3) и ПЭМ при 535 К (4) от времени отжига. Давление 686 МПа

В данной работе изучали изотропные пленки полимеров, которые готовили прессованием исходного порошка при 433 К. Отжиги образцов ПЭ под давлением 686 и 490 МПа проводили на установке, описанной в работе [5]. Отожженные образцы характеризовали объемной степенью кристалличности, которую рассчитывали из средней плотности образцов, принимая удельные объемы кристаллической и аморфной фазы равными $1,001 \cdot 10^{-3}$ и $1,173 \cdot 10^{-3}$ м³/кг соответственно [6]. Плотность образцов определяли в градиентной трубе толуол – хлорбензол при 298 К (относительная ошибка $\pm 0,1\%$). Отметим, что плотность образцов ПЭ можно использовать для идентификации кристаллов с выпрямленными цепями в образцах, так как она хорошо коррелирует с размерами кристаллитов [7].

ИК-спектры поглощения образцов измеряли на спектрофотометрах UR-20 и РЕ-580. Расчет концентраций концевых двойных винильных связей проводили, согласно работе [8], по полосе поглощения 910 см⁻¹. Эффективное количество разветвлений рассчитывали по полосе 1378 см⁻¹ [9]. Для выделения полосы 1378 см⁻¹ применяли компенсационный двулучевой метод измерения с компенсатором в виде клиновидной пленки из полиметилена. Количество боковых разветвлений оценивали так же, как в работе [10].

Из табл. 1 следует, что образец ПЭМ характеризуется широким ММР и наличием большого количества низкомолекулярных фракций. С целью выделения низкомолекулярных фракций из ПЭМ для их последующего анализа методом

фракционного растворения [11] были определены интегральные и дифференциальные кривые ММР исходного образца ПЭМ (рис. 2). ММ фракций определяли вискозиметрическим методом [12]. ИК-спектроскопические измерения показали, что сумма оптических плотностей полос поглощения в области 910 и 1378 см⁻¹ по всем фракциям с учетом их весового выхода в пределах ошибки измерения совпадала с оптической плотностью этих полос поглощения в нефракционированном ПЭМ, т. е. фракционирование не изменяло суммарное количество концевых винильных групп и эффективного количества разветвлений.

Рентгенографические измерения проводили на дифрактометре ДРОН-1 с фокусирующим монохроматором [13].

На термограммах, полученных при нагревании образцов ПЭВП и ПЭМ под высоким давлением (рис. 3, термограммы 1, 2), наблюдали два основных пика. Один из них, высокотемпературный, соответствовал плавлению высокобарической фазы ($T_{пл}$), второй – фазовому переходу из ромбической в высокобарическую фазу (T_1). Отличительной особенностью ПЭМ по сравнению с ПЭВП является наличие низкотемпературного форпика при T_{-1} , обусловленного присутствием в ПЭМ низкомолекулярных фракций с $M_n=1000-2000$ [1].

Для проверки влияния низкомолекулярной фракции на способность ПЭ образовать кристаллы с выпрямленными цепями эта фракция была выделена из ПЭМ и добавлена в ПЭВП, для чего методом фракционного

растворения провели фракционирование ПЭМ на две фракции – ПЭМ-I с $M_v=5 \cdot 10^3$ и ПЭМ-II с $M_v=4 \cdot 10^5$, выход которых по весу составил 29 и 71% соответственно (табл. 1).

Термограммы плавления фракций ПЭМ показаны на рис. 3 (термограммы 3 и 4). Отметим, что на термограмме 4 высокомолекулярной фракции ПЭМ-II форпик практически не виден, а в ПЭМ-I на форпик при T_{-1} приходится около половины суммарного теплового эффекта всех фазовых превращений, т. е. выделение низкомолекулярных фракций из ПЭМ методом фракционного растворения было проведено достаточно эффективно.

Термограмма ПЭВП с добавлением 20 вес. % низкомолекулярной фракции ПЭМ-I показана на рис. 3 (термограмма 5). По своему виду эта термограмма близка к термограмме нефракционированного ПЭМ.

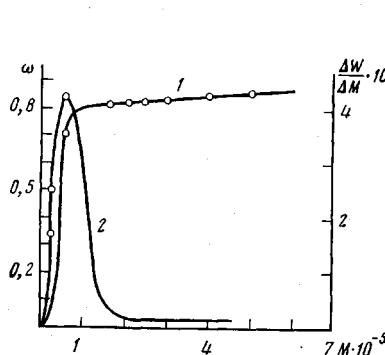


Рис. 2

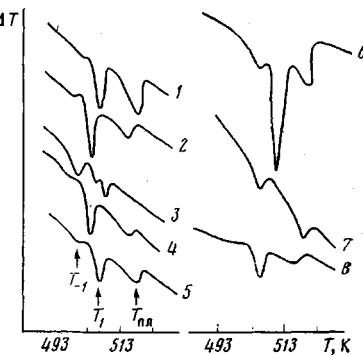


Рис. 3

Рис. 2. Интегральное (1) и дифференциальное ММР (2) образца ПЭМ

Рис. 3. Термограммы плавления образцов ПЭ под давлением 490 МПа: 1 – ПЭВП, 2 – ПЭМ, 3 – ПЭМ-I, 4 – ПЭМ-II, 5 – 20% ПЭМ-I+80% ПЭВП, 6 – ПЭ-1, 7 – ПЭ-2, 8 – СЭБ-08

Объемная степень кристалличности исходных и отожженных при 490 МПа в течение 2 ч образцов представлена в табл. 1. Из данных таблицы следует, что наличие низкомолекулярных фракций в образце не оказывает существенного влияния на образование кристаллов с выпрямленными цепями при отжиге под высоким давлением. Смесь ПЭВП+ПЭМ-I после отжига имеет практически столь же высокую степень кристалличности, что и чистый ПЭВП. Отжиг низкомолекулярного ПЭ-I тоже приводит к высокому значению степени кристалличности. Отметим, наконец, что образование кристаллов с вытянутыми цепями как новой морфологической структуры впервые было обнаружено именно на низкомолекулярных фракциях ПЭ [14].

В противоположность этому отжиг под высоким давлением образцов ПЭМ, его низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций не приводит к высоким значениям степени кристалличности. Можно поэтому предположить, что низкая степень кристалличности в ПЭМ и его фракциях после термообработки под высоким давлением обусловлена одним общим свойством, характерным для всех этих образцов – наличием боковых разветвлений в основной цепи макромолекулы.

Изучение ИК-спектров ПЭМ и его фракций показало (табл. 2), что количество CH_3 -групп (полоса поглощения 1378 см^{-1}) в этих образцах значительно превышает количество концевых $\text{CH}=\text{CH}_2$ -групп (полоса 910 см^{-1}). Так как ПЭМ является полимером, синтезированным на катализаторе «Филлипс», для которого характерно наличие на одном конце макромолекулы CH_3 -группы, а на другом – ненасыщенной винильной группы [10], значительное расхождение между количеством концевых метильных и винильных групп указывает на существование разветвлений в центральной части макромолекулярной цепи. Это подтверждается наличием в ПЭМ полосы поглощения в области 770 см^{-1} , относящейся к колебаниям этильных боковых разветвлений [9]. В образцах ПЭВП число разветвле-

ний значительно меньше, чем в ПЭМ. Полоса 770 см^{-1} в ПЭВП не проявляется.

Чтобы проверить, входят ли разветвления в кристаллическую решетку ПЭМ, рентгенографическим методом были измерены параметры элементарной ячейки образцов ПЭМ и ПЭВП при 293 К. Оказалось, что параметр a ромбической элементарной ячейки ПЭ, наиболее чувствительный к дефектам упаковки, составил 0,745 в ПЭМ и 0,742 нм в ПЭВП при ошибке $\pm 0,001$ нм. Сопоставление полученных данных с результатами работы [15] по изучению изменений параметров ячейки ПЭ в зависимости от количества и типа разветвлений показывает, что кристаллическая структура ПЭВП близка к структуре полиметилена [15] ($a=0,741$ нм), а содержащиеся в ПЭМ этильные разветвления если и входят в кристалли-

Таблица 2

Количество концевых групп и боковых разветвлений в образцах ПЭ согласно ИК-спектроскопическим измерениям

Образец	\bar{M}_v	Содержание групп (на 1000 С)			
		CH-CH ₂	CH ₃		
			эффективные	концевые	разветвления
ПЭМ	$1 \cdot 10^5$	1,8	7,2	1,8	6,4
ПЭМ-I	$5 \cdot 10^3$	6,3	8,5	6,3	5,7
ПЭМ-II	$4 \cdot 10^5$	0,6	6,5	0,6	6,3
ПЭВП	$3 \cdot 10^5$	0,1	1,0	-	1,0

ческую решетку, то в небольшом количестве, так как в противном случае должно быть $a=0,752$ [15], а не 0,745 нм. Поэтому можно полагать, что этильные боковые разветвления в ПЭМ расположены преимущественно в аморфных областях.

Интересно отметить, что такие дефекты структуры, как концевые винильные группы, тоже не входят в кристаллическую решетку и располагаются в аморфных областях. На рис. 4 изображен ИК-спектр поглощения в области 910 см^{-1} исходного образца ПЭМ и этого же образца после выдержки в парах иода при 395 К. Исчезновение полосы поглощения 910 см^{-1} после иодирования ниже температуры плавления свидетельствует о локализации концевых винильных групп в аморфных областях.

Сопоставление результатов данного исследования (табл. 2) с лит. данными [1] позволяет заключить, что образование кристаллов с выпрямленными цепями после термообработки ПЭ под высоким давлением не происходит в том случае, если количество боковых разветвлений превышает четыре-пять на 1000 атомов углерода основной цепи.

Нетрудно понять, каким образом наличие боковых разветвлений препятствует появлению кристаллов с выпрямленными цепями. Очевидно, что образование их при отжиге требует высокой подвижности макромолекул в направлении цепи, так как оно сопровождается значительным изменением формы и размеров кристаллических областей без образования заметного количества частичного расплава [7]. Необходимая для этого высокая подвижность макромолекул обеспечивается под высоким давлением фазовым переходом из ромбической фазы ПЭ в менее плотно упакованную высокобарическую фазу. Боковые разветвления при этом могут являться своеобразным физическим стопором, ограничивающим продольную подвижность макромолекул и препятствующим тем самым образованию кристаллов с выпрямленными цепями. Для проверки влияния боковых разветвлений на рекристаллизационные процессы при отжиге под высоким давлением на той же самой катализитической системе, что и для исследуемых линейных ПЭ, был синтезирован СЭБ-0,8 с содержанием бутена-1 0,8 мол. % (что эквивалентно четырем ответвлениям на 1000 атомов углерода основной цепи). По своей молекулярной массе и числу разветвлений СЭБ-0,8 является аналогом ПЭМ. Как следует из данных табл. 1, кристаллы с выпрямленными цепями в СЭБ-0,8 не образуются. Следовательно,

боковые разветвления (даже в небольшом количестве) действительно оказывают существенное влияние на рекристаллизационные процессы при отжиге под высоким давлением.

Ограничения продольной подвижности макромолекул при отжиге могут быть обусловлены не только боковыми разветвлениями. Из данных табл. 1 следует, что при отжиге под высоким давлением образцов высокомолекулярного и сверхвысокомолекулярного линейного ПЭ (линейность которых не хуже, чем в ПЭВП) кристаллы с выпрямленными цепями также не образуются. Ограничение продольной подвижности макромолекул в этом

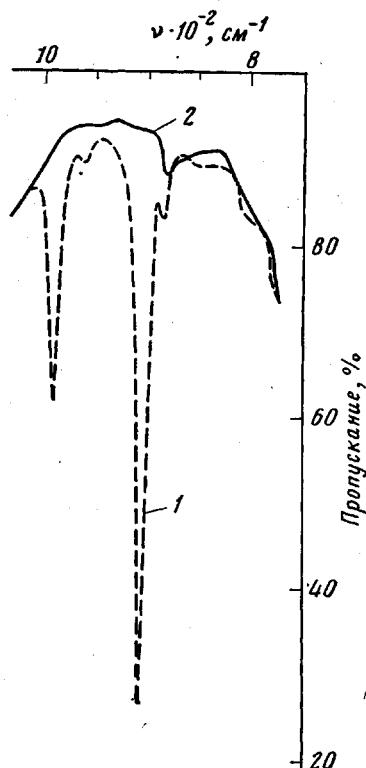


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры поглощения пленки ПЭМ исходной (1) и после выдержки при 395 К в парах иода (2)

Рис. 5. Профили рефлекса 002 в ориентированных образцах ПЭВП (1), ПЭ-1 (2), ПЭМ (3) и ПЭ-2 (4) после термообработки под высоким давлением

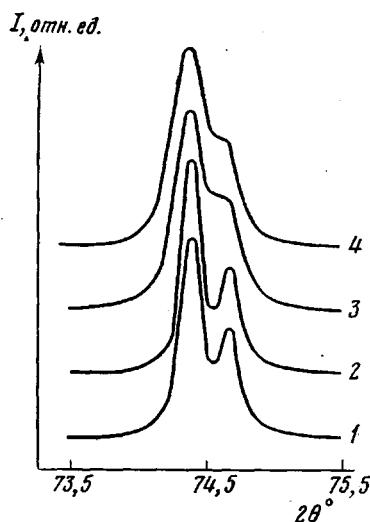


Рис. 5

случае может быть вызвано физическими перехлестами и зацеплениями с соседними макромолекулами, вероятность образования которых увеличивается с увеличением ММ. Те же факторы препятствуют образованию кристаллов с выпрямленными цепями и в ориентированных образцах ПЭ при отжиге под высоким давлением. На рис. 5 приведены профили рефлекса 002 в различных образцах ПЭ. Для кристаллов с выпрямленными цепями (образцы ПЭВП и ПЭ-1) вследствие большого продольного размера кристаллитов характерно хорошее разрешение K_{α} -дублета этого рефлекса. Видно, что в случае образцов ПЭ с разветвлениями (ПЭМ) или с очень высокой молекулярной массой (ПЭ-2) разрешение дублета значительно хуже, что свидетельствует о малом продольном размере кристаллитов в указанных образцах.

Таким образом, основное влияние на способность ПЭ образовывать кристаллы с выпрямленными цепями при отжиге под высоким давлением могут оказывать дефекты молекулярной структуры, локализованные преимущественно в аморфных областях — боковые разветвления, взаимные зацепления и перехлесты, а также, очевидно, химические сшивки, т. е. те факторы, которые препятствуют продольному перемещению макромолекул при росте кристаллитов в направлении цепи.

Литература

1. Зубов Ю. А., Селихова В. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 457.
2. Баулин А. А., Шалаева Л. Ф., Иванчев С. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 2, с. 413.
3. Encyclopedia of Polymer Science & Technology/Ed. Mark H. F., Gaylord N. G., Bikodes N. M. N. Y.—L.—Sidney: Interscience, 1967, v. 6, p. 355.
4. Зубов Ю. А., Озерин А. Н., Бакеев Н. Ф., Котов Н. М., Селихова В. И., Ширец В. С., Белов Г. П. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 5, с. 1118.
5. Сокольский В. А., Котов Н. М., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Фролов Ф. Я., Веселов О. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1420.
6. Wunderlich B., Arakawa T. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 8, p. 3697.
7. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Сухов Ф. Ф., Словокхотова Н. А., Бакеев Н. Ф., Крюков А. В., Сокольский В. А., Белов Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 2090.
8. Cerma E., Mancini C., Montando G. J. Polymer Sci. B, 1963, v. 1, № 7, p. 371.
9. Willbourn A. H. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, № 127, p. 569.
10. Baker C., Maddams W. F. Makromolek. Chem., 1976, B, 177, № 2, S. 437.
11. Fransis P. S., Cooke R. C., Elliot I. H. J. Polymer Sci., 1958, v. 31, № 123, p. 453.
12. Шалаева Л. Ф., Марахонов И. А., Веселовская А. Н., Домареева Н. М., Ильченко П. А., Семенова А. С., Николаева И. И. Пласт. массы, 1965, № 4, с. 5.
13. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
14. Anderson F. R. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 1, p. 64.
15. Swan P. R. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 164, p. 409.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15.IV.1981

INFLUENCE OF LOW-MOLECULAR FRACTIONS AND SIDE BRANCHINGS ON THE RECRYSTALLIZATION PROCESS DURING ANNEALING OF POLYETHYLENE UNDER HIGH PRESSURE

*Konstantinopol'skaya M. B., Kotov N. M., Aulov V. A.,
Slovokhotova N. A., Ozerin A. N., Zubov Yu. A., Bakeev N. F.,
Baulin A. A.*

Summary

The recrystallization processes during annealing of PE of various molecular structure in conditions of high hydrostatic pressure have been studied. The main effect of defects of molecular chain — side branchings, entanglements and mutual overlappings — on the formation of crystals with extended chains was found.