

УДК 541.64:536.6:539.893

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ И ИХ СМЕСЯХ,
ВЫЗВАННЫХ СОВМЕСТНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ
ДАВЛЕНИЙ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ**

Жорин В. А., Годовский Ю. К., Ениколопян Н. С.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы изменения в кристаллических полимерах, вызванные совместным воздействием высоких давлений и сдвиговых деформаций. Обработку выбранных полимеров проводили при комнатной температуре и давлениях от 5 до 60 кбар. Исследовали ПЭ высокой и низкой плотности, ПП, ПЭО, поликаапронид, ПЭТФ, полибутилентерефталат, полиуретан и некоторые смеси перечисленных полимеров. Установлено появление нового пика на термограммах тех полимеров, у которых температура стеклования ниже комнатной. Показано, что степень кристалличности некоторых полимеров может увеличиваться в результате обработки под высоким давлением.

В ряде работ [1–3] исследовано фазовое состояние смесей полимеров после пластического течения, вызванного сдвиговыми деформациями, при высоких давлениях. Методом ИК-спектроскопии было показано, что в выбранных условиях возможно образование сокристаллов из ПЭ и дейтерированного ПЭ; методом радиотермолюминесценции было установлено, что при пластическом течении смесей полимеров, термодинамически несовместимых в обычных условиях, образуется полимерная смесь, характеризуемая одной температурой стеклования. Эти данные свидетельствуют о том, что в указанных условиях возможно принудительное смешение несовместимых полимеров.

В этой связи для понимания процессов смешения при высоких давлениях представляют большой интерес изменения в кристаллических и аморфных областях в полимерах после обработки их под высоким давлением. По данным работы [4], при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций полимеры могут претерпевать фазовые переходы. Так, для ПЭ наблюдался переход от орторомбической структуры в моноклинную. Менялась структура и других полимеров. Считается, что наиболее общей чертой поведения полимеров при воздействии высокого давления является увеличение дефектности кристаллической решетки. Однако возможная степень этого ухудшения количественно не оценена. Обнаруженные в работе [4] кристаллические переходы в полимерах, подвергнутых обработке при высоком давлении, наблюдали ранее и при других видах механического воздействия, например при вытяжке. Дополнительную информацию об изменениях кристаллической фазы в полимерах и в полимерных смесях может дать метод сканирующей калориметрии.

Основная задача данного исследования – изучение методом дифференциальной сканирующей калориметрии изменений в кристаллических полимерах и их смесях, вызванных совместным воздействием высокого давления и сдвиговых деформаций.

В качестве объектов исследования был выбран ряд кристаллических полимеров, отличающихся температурами плавления и стеклования. В работе исследовали следующие индивидуальные полимеры: ПЭ высокой плотности (ПЭВП), ПЭ низкой плотности (ПЭНП), ПП, ПЭО (исследовали два образца: фракция с молекулярным весом $2 \cdot 10^4$ (ПЭО-20) и образец с широким ММР (полиокс) фирмы «Union Carbide») поликаапронид, ПЭТФ, полибутилентерефталат (ПБТФ), полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата и тетраметиленгликолида (4,6-полиуретан). Кроме того, изучали смеси ПЭВП – ПЭНП состава 50:50, ПЭНП – ПП состава 80:20, ПЭВП – ПП состава

50:50, ПП и этиленпропиленового каучука (СКЭШ) состава 90:10, 80:20, 70:30, 50:50.

Образцы для исследования представляли собой пленки, приготовленные методом горячего прессования расплава, толщиной 150–200 мкм. После обработки под давлением образцы спачала охлаждали в калориметре от 20 до –150°, а затем нагревали до температуры выше $T_{\text{пл}}$ исследуемого полимера (а в случае полимерной смеси выше $T_{\text{пл}}$ полимера с наибольшей температурой плавления). После повторного охлаждения до температуры –150° образцы снова нагревали в том же режиме.

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2 («Перкин – Эльмер») на образцах весом 5–15 мг при скоростях сканирования 10–40 град/мин.

Полимеры с температурой стеклования ниже комнатной и их смеси. На калориметрических кривых (табл. 1) образцов, подвергнутых воздействию сдвиговых деформаций под высоким давлением, наблюдаются два перехода, один из которых соответствует обычному плавлению. В отличие от обычных дублетных пиков плавления, характерных для многих кристаллических полимеров и обусловленных рекристаллизационными эффектами в процессе измерения, в данном случае низкотемпературный пик находится на 70–100° ниже $T_{\text{пл}}$. Следует сразу же подчеркнуть, что в исходных образцах всех полимеров этой группы, не подвергнутых указанной обработке, низкотемпературный пик отсутствовал. Он исчезал также после прогревания обработанных образцов выше $T_{\text{пл}}$.

Таблица I

Параметры переходов в кристаллических полимерах ($T_c < T_{\text{комн}}$)
и в их смесях после обработки при давлении 20 кбар и углах поворота
наковален 1000°

Полимер или смесь	Образец *	Переход 1 (плавление)		Степень кристаллич- ности, ** %	Переход 2		T_c °
		T_1 , °	Q_1 , кал/г		T_2 , °	Q_2 , кал/г	
ПЭНП	I	110	28,4	40,5	55	2,61	–
	II	110	30,3	43,2	–	–	32
ПЭВП	I	136	61,9	88,4	61	1,75	–
	II	133	56,3	80,4	–	–	–
ПП	I	160	17,9	51,2	66	1,16	–
	II	160	19,9	56,8	–	–	–8
ПЭО-20	исходный	66	41,2	91,0	–	–	–
	I	66	28,0	62,2	–	–	–58
	II	66	34,6	77,0	–	–	–58
Полиокс	исходный	66	40,0	89,0	–	–	–48
	I	66	32,4	72,0	–	–	–58
ПЭНП:ПЭВП=50:50 ***	I	136	63,4	90,0	–	–	–
		110	17,6	25,1	59	4,39	–
	II	133	55,5	79,4	–	–	–
		110	22,0	32,4	–	–	–
ПЭНП:П=80:20	I	147	18,6	53,2	67	4,72	–
		111	30,2	43,2	–	–	–
	II	154	15,4	44,0	–	–	–8
		111	25,7	37,8	–	–	–
ПЭВП:ПП=50:50	I	160	17,8	50,8	53	2,32	–
		132	53,4	76,2	–	–	–
	II	160	17,8	50,8	–	–	–
		132	60,0	86,7	–	–	–7

* I — образцы, подвергнутые воздействию высоких давлений и деформаций сдвига, II — образцы I после проплава при температуре выше $T_{\text{пл}}$ полимера с более высокой $T_{\text{пл}}$.

** Степень кристалличности определяли по формуле $\alpha = Q_{\text{пл}}/Q^*$, где $Q_{\text{пл}}$ — экспериментальная теплота плавления, Q^* — теплота плавления полностью кристаллического полимера. При расчетах использовали следующие значения Q^* (кал/г): для ПЭ-70 [7], ПП — 35 [8], ПЭО — 45 [9].

*** В числителе дроби приведены характеристики высокоплавкого, а в знаменателе низкоПлавкого компонента смеси.

Еще одна важная особенность состоит в том, что у подвергнутых обработке под давлением образцов ПП и ПЭНП отсутствует скачок теплоемкости, соответствующий стеклованию, который проявляется в необработанных образцах этих же полимеров. После прогревания обработанных образцов выше $T_{пл}$ в них опять начинает проявляться стеклование.

Количественные параметры переходов в этой группе полимеров приведены в табл. 1.

Было исследовано влияние давления и угла поворота наковален на теплоту низкотемпературного пика. При изменении давления от 5 до 60 кбар и углов поворота от 200 до 2000° было обнаружено, что появление низкотемпературного пика наблюдалось уже при угле поворота 200° и дальнейшее увеличение угла сопровождалось незначительным увеличением теплоты этого пика. Мало влияет на теплоту низкотемпературного пика и повышение давления от 5 до 60 кбар. При самой жесткой обработке (60 кбар и 2000°) теплота перехода возрастила на ~15% по сравнению со стандартной обработкой (20 кбар и 1000°).

Для выяснения природы низкотемпературного пика была проведена серия опытов по влиянию отжига на температуру и теплоту пика. Было установлено, что прогревание образцов выше температуры этого пика, но ниже $T_{пл}$ сопровождается пропорциональным возрастанием температуры перехода и уменьшением его теплоты, так что при приближении температуры отжига к $T_{пл}$ низкотемпературный пик сливается с пиком плавления. Такая зависимость температуры пика от температуры отжига характерна для рекристаллизационных процессов [5]. Это позволяет предполагать, что низкотемпературный пик связан с плавлением и рекристаллизацией кристаллов очень малых размеров.

Как уже отмечалось ранее, после прогревания выше $T_{пл}$ низкотемпературный пик исчезает. Однако было замечено, что после продолжительного выдерживания (полгода) при комнатной температуре в прогретых образцах обработанного ПП низкотемпературный пик опять восстанавливается, хотя его теплота оказалась меньше, чем в исходных обработанных образцах. Этот факт свидетельствует о сохранении прогретыми образцами «памяти» об обработке при давлении и сдвиге.

Отдельного упоминания заслуживает влияние обработки на ПЭО. Во всех образцах ПЭО наблюдается лишь один пик плавления. Это, вероятно, связано с тем, что при комнатной температуре образующиеся при обработке кристаллиты малых размеров претерпевают рекристаллизацию, и в области плавления происходит плавление всего набора кристаллитов. Степень кристалличности после обработки заметно меньше, чем в исходных образцах. Особенно существенно ее падение для ПЭО-20. Это снижение степени кристалличности и появление стеклования для фракции после обработки под давлением свидетельствует, по-видимому, о расширении ММР (в результате протекания механодеструкции в процессе обработки) и о приближении его к ММР поликапроамида.

Совместное действие давления и сдвиговых деформаций на смеси качественно подобно влиянию этой обработки на исходные кристаллические полимеры: в них также кроме пиков плавления, характерных для каждого из компонентов, появляется низкотемпературный пик, общий для обоих компонентов. После прогревания смесей выше наибольшей $T_{пл}$ этот пик исчезает. Тем не менее количественные различия в поведении смесей по сравнению с их компонентами очевидны (табл. 1).

Полимеры с температурой стеклования выше комнатной. Характер калориметрических кривых для этой группы полимеров зависит от температуры стеклования (табл. 2). Поведение 4,6-полиуретана, T_c которого находится практически при комнатной температуре, аналогично поведению кристаллических полимеров с $T_c < T_{комн}$. Характерной особенностью остальных полимеров этой группы, подвергнутых обработке, является появление «холодной» кристаллизации сразу же вслед за стеклованием. При этом низкотемпературный переход, аналогичный переходу в рассмотренных выше полимерах, в явном виде проявляется лишь у поликапроамида.

Особый интерес представляют данные для аморфного ПЭТФ. Исходная необработанная пленка, судя по разности теплот плавления и кристаллизации, обладает степенью кристалличности в несколько процентов. Степень кристалличности такой же пленки, подвергнутой обработке под давлением при комнатной температуре, составляет ~17%. Это свидетельствует о том, что в процессе обработки температура образца приближается к T_c ПЭТФ (а возможно, и превышает ее) и в нем протекает частично «холодная» кристаллизация. Интересно, что быстрым охлаждением (320 град/мин) после плавления обработанный образец не удается аморфизировать в отличие от исходного необработанного образца, который аналогичной закалкой можно перевести в практически аморфное состояние.

Таблица 2

Параметры переходов в кристаллических полимерах ($T_{cr} > T_{комп}$),
подвергнутых совместному воздействию высоких давлений и
сдвиговых деформаций

Полимер	Образец *	Плавление (пик 1)			Плавление (пик 2)		Q_2 , кал/г ²	T_c °
		T_1 °	Q_1 , кал/г	степень кристал- личности, %	T_1 °	Q_1 , кал/г		
Капрон	I	223	16,5	42,0	109	2,69	1,8	40
	II **	220	14,3	36,2	—	—	—	55
4,6-Полиуретан	I	167	14,5	—	46	2,3	—	—
	II **	165	13,4	—	—	—	—	25
Полибутилентере- фталат	I	219	13,5	—	—	—	2,3	98
	II	219	10,2	—	—	—	—	47
ПЭТФ (кристаллич.)	I	251	15,9	53,0	—	—	3,4	63
	II **	251	13,0	44,3	—	—	—	78
ПЭТФ (аморфный)	исходный	258	11,5	38,3	—	—	10,2	78
	I	253	11,5	38,3	—	—	6,4	66
	II **	251	11,5	38,3	—	—	3,47	78

* I — образцы после обработки при высоком давлении и сдвиговых деформациях; II — образцы I, проплавленные при температуре выше температуры плавления полимера с более высокой $T_{пл}$.

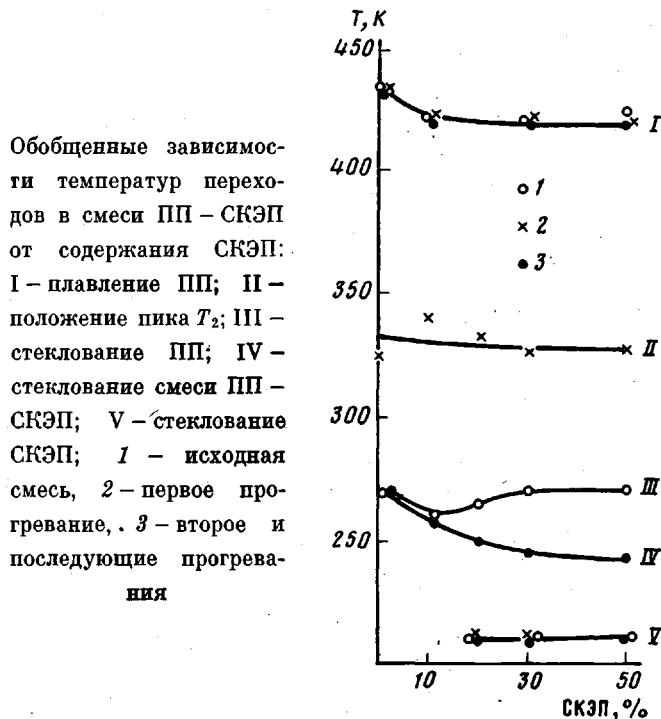
** Образец охлажден со скоростью 320 град/мин в калориметре.

Это, вероятно, свидетельствует о сохранении большого числа зародышей кристаллизации в подвергнутых обработке и проплавленных образцах ПЭТФ.

Смеси кристаллического и аморфного полимеров. Поведение смесей ПП — СКЭП существенно зависит от состава. Обобщенная зависимость температур переходов как в исходных смесях, так и в подвергнутых обработке давлением со сдвигом приведена на рисунке. В исходной смеси, содержащей 10% СКЭП, наблюдается одна температура стеклования, значение которой свидетельствует о растворении СКЭП в аморфных областях ПП. Температура плавления ПП при этом также заметно понижается, что характерно для смесей частично-кристаллических полимеров с совместными компонентами [6]. В исходных смесях с большим содержанием СКЭП наблюдаются две температуры стеклования, одна из которых соответствует стеклование аморфных областей ПП, а другая — стеклование чистого СКЭП. По данным работы [2], смесь ПП — СКЭП является несовместимой и даже при 1,5%-ном содержании СКЭП на кривой высыпчивания радиотермолюминесценции наблюдаются два максимума, соответствующие T_c обоих компонентов. Такое различие в данных радиотермолюминесценции и калориметрии, возможно, связано с разной чувствительностью методов при анализе фазовой неоднородности полимерных смесей.

Образцы, подвергнутые воздействию давления и сдвиговых деформаций, ведут себя следующим образом. При первом прогревании образца,

содержащего 10% СКЭП, наблюдается характерный пик в области 70° и пик, соответствующий плавлению, а скачок теплоемкости, соответствующий стеклованию, не проявляется. При повторном прогревании охлажденных образцов пик при 70° исчезает; наряду с этим появляется скачок теплоемкости, характерный для стеклования смеси СКЭП с аморфными областями ПП. При содержании СКЭП в смеси больше 10% появляется скачок, соответствующий стеклованию, и скачок чистого СКЭП. Отличие исходных образцов от подвергнутых воздействию давления и сдвига заключается не только в появлении пика в области $50-70^\circ$, но и в том, что



при содержании СКЭП больше 20% в проплавленных образцах, подвергнутых обработке, всегда появляется переход, соответствующий стеклованию совмещенной фазы, и отсутствует переход, соответствующий стеклованию аморфных областей чистого ПП.

Таким образом, обработка при давлении и сдвиге в значительной мере способствует взаимному растворению аморфных областей ПП и СКЭП при большом содержании последнего, чего не удается достичь при обычном смешении. Судя по зависимости T_c ПП от состава, с ПП при наиболее благоприятных условиях смешения может совместиться менее 20% СКЭП. Оценка доли аморфных областей в ПП на основании экспериментальных значений теплот плавления показывает, что она составляет 40–50%. Таким образом, оказывается, что СКЭП ограниченно растворим в аморфных областях ПП. Одной из причин этого может являться гетерогенный характер аморфных областей ПП, в которых наряду с участками типа изотропного расплава присутствуют, по-видимому, и более упорядоченные участки, в которые СКЭП не может проникнуть. Вторая причина может состоять в том, что вследствие композиционной неоднородности СКЭП по отношению к ПП последний действительно оказывается ограниченно совместим со СКЭП и этот предел совместимости составляет $\sim 20\%$.

Полученные данные позволяют подробно проследить за изменениями как кристаллических, так и аморфных областей в полимерах, подвергнутых совместному воздействию высоких давлений и деформаций сдвига. В некоторых полимерах, структура которых наиболее близка к линейной, наблюдается небольшое увеличение степени кристалличности, рассчитанной по интенсивности пика плавления; это увеличение может достигать

20%, как в случае кристаллического ПЭТФ, а в случае аморфного ПЭТФ происходит кристаллизация полимера в результате выбранной обработки. С учетом данных [4] о кристаллических переходах, вызываемых совместным воздействием высоких давлений и деформации сдвига, можно предположить, что увеличение степени кристалличности связано с переходом в новую более рыхлую решетку, в образовании которой участвует большее количество полимерных цепей. После разогрева происходит обратный фазовый переход и степень кристалличности падает. В более разветвленных полимерах степень кристалличности после обработки под давлением уменьшается, а после прогревания возрастает, возвращаясь к своему первоначальному значению.

Весьма любопытны данные по изменению степени кристалличности в смесях полимеров: более мягкий компонент (подчеркнут) в смесях ПЭНП – ПЭВП, ПЭНП – ПП, ПЭВП – ПП способствует (а в случае последней смеси не влияет) увеличению степени кристалличности более жесткого компонента; при этом степень кристалличности мягкого компонента уменьшается в результате обработки. Таким образом, в случае полимеров совместное воздействие высоких давлений и сдвиговых деформаций может приводить как к увеличению степени кристалличности, так и к небольшому ее уменьшению (в случае ПЭНП на 8%, а в случае поликсса на 20%).

Изменения в аморфных областях после обработки под давлением прослеживаются по исчезновению на термограммах скачка, соответствующего стеклованию. Такое поведение характерно как для гомополимеров, так и для полимерных смесей. Скачок стеклования восстанавливается только при нагревании образцов выше $T_{\text{пл}}$ полимера. Наблюдаемое поведение скачка стеклования на термограммах может свидетельствовать о сильных перенапряжениях полимерных цепей в аморфных областях.

Особенностью термограмм полимеров с $T_c < T_{\text{комп}}$, обработанных при высоких давлениях, является появление пика плавления при $\sim 50^\circ$. Значения температуры, при которой появляется переход T_2 , мало различаются для разных полимеров. Небольшие отличия, наблюдаемые по данным табл. 1, по-видимому, обусловлены релаксационными явлениями, так как время от окончания экспериментов под давлением до начала калориметрических измерений жестко не регистрировалось. В то же время в случае смесей полимеров переход T_2 проявляется единым пиком и его теплота соответствует сумме теплот аналогичных пиков в гомополимерах. Следует подчеркнуть две особенности поведения пика T_2 – при прогревании ниже $T_{\text{пл}}$ пик смещается в сторону пика T_1 и исчезает при прогревании выше $T_{\text{пл}}$.

Обращает на себя внимание синхронность в поведении пика T_2 и скачка стеклования: появление пика T_2 – исчезновение скачка стеклования, исчезновение пика T_2 при прогревании выше $T_{\text{пл}}$ – появление скачка стеклования. Можно предположить, что перенапряжение в аморфной фазе есть следствие ориентационных эффектов, приводящих к образованию в аморфных областях отдельных участков с упорядоченным расположением макромолекул, что, по нашему мнению, аналогично образованию в аморфных областях мелких кристаллитов.

Пик T_2 частично восстанавливается спустя довольно продолжительное время. Это можно объяснить тем, что исследуемые образцы находились при температурах выше $T_{\text{пл}}$ меньше минуты, в то время как известно, что для стирания «памяти» в полимере его необходимо прогреть 30–40 мин при температуре выше $T_{\text{пл}}$.

Полученные данные позволяют оценить максимальную концентрацию СКЭП, при которой наблюдается полное смещение в 15–20%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жорин В. А., Фридман И. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 118.
2. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1153.
3. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А., 1979, т. 22, с. 397.

4. Жорин В. А., Луизо Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А., 1976, т. 18, № 12, с. 2677.
5. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 216.
6. Nishi T., Wang T. T. Macromolecule, 1975, v. 8, N 6, p. 909.
7. Бундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, с. 623.
8. Слонимский Г. Л., Годовский Ю. К. Высокомолек. соед. 1965, т. 7, № 4, с. 621.
9. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Горбат Н. М. Высокомолек. соед. А., 1973, т. 15, с. 813.

Институт химической
физики АН СССР

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26.XI.1980

**CALORIMETRIC STUDY OF CHANGES IN CRYSTALLINE POLYMERS
AND THEIR BLENDS UNDER THE SIMULTANEOUS ACTION
OF HIGH PRESSURES AND SHEAR STRAINS**

Zhorin V. A., Godovskii Yu. K., Yenikolopyan N. S.

S u m m a r y

The changes in crystalline polymers under the simultaneous action of high pressures and shear strains have been studied by the differential scanning calorimetry method. The treatment of polymers was performed at the room temperature and pressures from 5 up to 60 kbar. HDPE, LDPE, PP, PEO, polycapramide, PETP, polybutylene terephthalate, polyurethane and some blends of these polymers were studied. The appearance of the new peak on the thermograms of polymers having the glass transition temperature below the room temperature was found. An increase of the crystallinity of some polymers as a result of the treatment under high pressure was shown.