

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И ОБЛУЧЕНИЯ  
НА СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ  
МАТРИЦЕ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

Антипов Е. М., Купцов С. А., Кузьмин Н. Н., Павлов С. А.

Методом рентгеноструктурного анализа исследовали структуру ПЭ, диспергированного в матрицу ПП через раствор и расплав. В ориентированных композициях плавление ПЭВП после воздействия ионизирующего облучения сопровождается переходом части кристаллитов в псевдогексагональную модификацию. Доля цепей, претерпевающих переход, определяется дозой облучения, способом диспергирования и условиями ориентации.

В работах [1–5] установлено, что плавление кристаллитов ПЭ в изометрических условиях (в ориентированных пленках полиолефиновых композиций полимеризационного совмещения на основе ПП и ПЭ (ПКПС) [6]) сопровождается структурным переходом части его цепей из орторомбической в псевдогексагональную упаковку. Доля макромолекул ПЭ, совершающих структурный переход, в ПКПС зависит от содержания цепей дубличного сополимера, условий ориентации и дозы облучения.

В ориентированных пленках смесей ПП с ПЭ того же состава, что и ПКПС, полученных смешением в растворе и расплаве, подобного структурного перехода не наблюдается: исходная *C*-текстура кристаллитов ПЭ после незначительного перегрева выше  $T_{\text{пп}}$  разрушается, причем в ряде случаев точка плавления оказывается существенно выше, чем у «обычного» ПЭ, что согласуется с данными работы [7].

Ранее было показано [8], что при плавлении ПЭ, облученного дозой 5,0 МГр и более, при нормальном давлении наблюдается структурный переход кристаллитов из орторомбической в псевдогексагональную модификацию. В работах [9, 10] отмечается, что облучение ПЭ сопровождается фиксацией параллельно ориентированных цепей поперечными связями в кристаллических областях полимера. Кроме того, установлено [5], что воздействие ионизирующего излучения на ПКПС увеличивает долю цепей ПЭ, претерпевающих переход из орторомбической модификации в псевдогексагональную.

Естественно предположить, что при воздействии облучения на механические смеси ПП с ПЭ, полученные различными способами, в этих системах будут обнаружены эффекты, подобные описанным в ПКПС.

Диспергирование ПЭ в ПП матрицу осуществляли через раствор (К1) и расплав (К2–К3). Исследуемые композиции содержали 30 вес.% ПЭВП с  $M_n=5 \cdot 10^5$  и 70 вес.% ПП с  $M_n=1,5 \cdot 10^5$ . Композицию К1 получили совместным осаждением компонентов из 1%-ного раствора ксиола в процессе быстрого охлаждения от 408 до 273 К, К2 и К3 – многократным прессованием порошкообразных компонентов при 500 К. Различие между К2 и К3 заключается в том, что в первой композиции компоненты получены в лабораторных условиях, а во второй использованы промышленные материалы (ПЭВП 20108-001 и ПП марки 03П).

Исходные заготовки получали прессованием при 483 К и давлении 15 МПа в виде пластин толщиной 5 мм. Одноосную ориентацию композиций К1 и К2 осуществляли при 413 К, т. е. при температуре, большей  $T_{\text{пп}}$  ПЭВП, а композиции К3 при 383 К, т. е. при температуре ниже  $T_{\text{пп}}$  ПЭВП. Скорость вытяжки 5 мм/с, кратность вытяжки 10. После ориентации пленки охлаждали до 293 К на воздухе.

Облучение ориентированных образцов проводили на установке  $^{60}\text{Co}$  при 293 К в вакуумированных ампулах. Дозы облучения не превышали 1,0 МГр, что обеспе-

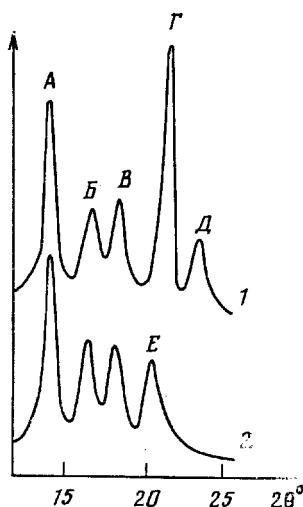


Рис. 1. Дифрактограммы композиции К1 при 293 (1) и 420 К (2), демонстрирующие возникновение рефлекса (100) псевдогексагональной упаковки ПЭ цепей после облучения образца дозой 1,0 МГр. А, Б, В – рефлексы моноклинной модификации ПП; Г, Д – орторомбической и Е – псевдогексагональной модификаций ПЭ

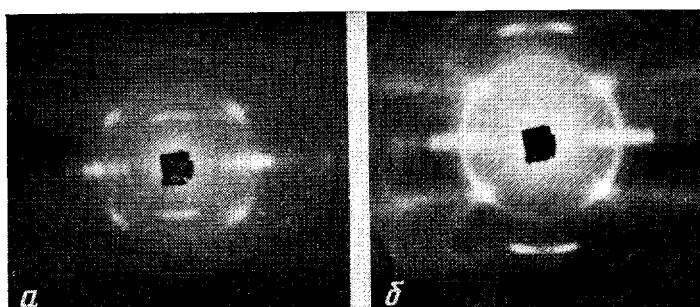


Рис. 2. Фоторентгенограммы облученной (а) и необлученной (б) композиции К1 после изометрического отжига при 428 К

чивало, согласно данным работы [11], относительную стабильность кристаллических областей при образовании практически 100%-ной гель-фракции. Кроме того, как показала экспериментальная проверка, образцы, облученные дозой  $>1,5$  МГр, претерпевали разрыв в изометрических условиях при повышенных температурах.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 (излучение Си  $K_{\alpha}$ , съемка на прохождение). Монохроматизацию и фокусировку первичного пучка осуществляли с помощью изогнутого монокристалла кварца [12]. Размеры кристаллитов оценивали с точностью  $\pm 1,0$  нм, а параметры ячеек с точностью  $\pm 0,001$  нм. Для проведения температурных исследований использовали термокамеру с точностью поддержания температуры не хуже  $\pm 0,5$  К [13].

На рис. 1 приведены дифрактограммы композиции К1, облученной дозой 1,0 МГр. Видно, что плавление орторомбических кристаллитов ПЭ в таких объектах сопровождается появлением отчетливо выраженного рефлекса (100) псевдогексагональной модификации. Фоторентгенограмма композиции К1 (доза облучения 1,0 МГр), отожженной в изометрических условиях при 428 К, демонстрирует сохранение основной части ПЭ в ориентированном состоянии (рис. 2, а).

В необлученных композициях такой переход отсутствует, и анализ фоторентгенограмм смесей К1–К3 после изометрического отжига при температурах, больших  $T_{\text{пл}}$  орторомбического ПЭ, показывает перестройку его исходной С-текстуры (рис. 2, б). Следовательно, в механических смесях ПП–ПЭ удается фиксировать параллельную ориентацию цепей

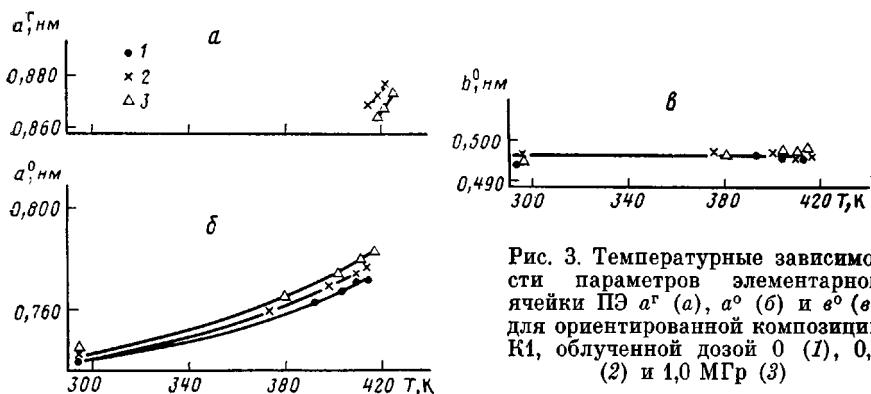


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки ПЭ  $a^r$  (а),  $a^0$  (б) и  $b^0$  (в) для ориентированной композиции К1, облученной дозой 0 (1), 0,5 (2) и 1,0 МГр (3)

ПЭ, создавая сшивки как внутри частиц ПЭ, так и на поверхности раздела компонентов, относительно небольшими дозами облучения.

Параметры структуры ПЭ и другие физические характеристики представлены в таблице, из анализа данных которой следует, что доля кристаллитов ПЭ, претерпевающих структурный переход,  $q$  (определенная по соотношению интенсивностей рефлексов ПЭ в упаковках двух типов) растет с дозой облучения. Азимутальное интегрирование интенсивности рефлексов ПЭ при повышенных температурах не проводилось, поэтому подобные оценки носят условный характер. Однако неизменность азимутальной полуширины рефлексов ПЭ до и после отжига свидетельствуют о том, что оценка величины  $q$  данным способом достаточна правомерна.

Псевдогексагональная упаковка цепей ПЭ обнаружена также при изометрическом плавлении облученных композиций К2 и К3, полученных смешением через расплав. Величина  $q$  убывает в композициях К1–К3 в порядке увеличения номера системы. Соответствующие данные также представлены в таблице.

Облучение приводит к изменению параметров элементарной ячейки ПЭ (таблица). На рис. 3 представлены температурные зависимости параметров ячейки ПЭ в орторомбической  $a^0$  и псевдогексагональной  $a^r$  модификациях для ПЭ в К1 при различных дозах облучения. Величина  $b^0$  от дозы облучения практически не зависит и незначительно увеличивается с повышением температуры. Температурные зависимости  $a^0$  позволяют рассчитать значения  $a^0$  в точке перехода и величины коэффициента линейного расширения вдоль кристаллографического направления [100] вблизи структурного перехода. Величина  $a^r$  и  $\alpha$  приведены в таблице, из анализа данных которой следует, что облучение разрыхляет упаковку цепей в кристаллитах ПЭ. В то же время значение  $a^r$  уменьшается с ростом дозы облучения, что свидетельствует об увеличении плотности упаковки цепей ПЭ в данной модификации.

#### Значения параметров структуры кристаллитов ПЭ в композициях К1 – К3 при различных дозах облучения

Тип композиции	Доза, МГр	$L_{002}$ , нм	$a^0$ , нм (при 293 К)	$T_{пл}$ , К	$a^0$ , нм	$a^0/b^0$	$a^r$ , нм	$a \cdot 10^4$ , $K^{-1}$	$q$
					при 418 К				
К1	0	34	0,739	421	0,775	1,579	–	5,2	–
	0,5	34	0,742	420	0,780	1,571	0,871	5,5	0,07
	1,0	34	0,746	419	0,785	1,582	0,865	5,8	0,15
К2	0	24	0,743	418	0,776	1,574	–	4,4	–
	1,0	24	0,746	415	0,782	1,582	0,862	4,9	0,03
К3	0	20	0,743	408	0,772	1,561	–	4,7	–
	1,0	20	0,746	406	0,778	1,576	0,854	5,2	0,01

Продольные размеры кристаллитов  $L_{002}$ , определенные в настоящей работе, являются нижним пределом среднего значения. Эта величина, как видно из таблицы, имеет максимальное значение для кристаллитов ПЭ в К1 и убывает почти в 2 раза по мере увеличения номера композиции. Отметим, что в системах типа ПКПС, в которых диспергирование ПЭ в матрицу ПП осуществлялось на стадии синтеза, продольные размеры кристаллитов имели максимальное значение 40–50 нм [5].

Высокие значения температуры структурного перехода из орторомбической упаковки в расплав или псевдогексагональную модификацию в К1, К2 или ПКПС [1–5], определяемые рентгенографически по исчезновению рефлексов орторомбической модификации ПЭ, указывают на присутствие в системе кристаллитов с большими продольными размерами, возможно вплоть до 100 нм, как это имеет место при кристаллизации ПЭ под высоким давлением. Дополнительное повышение  $T_{\text{пл}}$  ПЭ обусловлено, по-видимому, также наличием некоторого избыточного давления со стороны матрицы ПП при изменении удельного объема в процессе плавления ПЭ, а также взаимодействием частиц ПЭ с поверхностью матрицы. Композиция К3 отличается от К2 и К1 тем, что ее ориентацию производили при 383 К, т. е. в условиях пластической деформации исходной сферолитной структуры и ее перехода в фибрillлярную с относительно небольшим числом предельно вытянутых цепей и как следствие невысокими продольными размерами кристаллитов. Температура вытяжки композиции К1 и К2 существенно выше, и процесс растяжения начинает осуществляться, когда частицы ПЭ находятся в состоянии расплава. Ориентация твердой матрицы ПП неизбежно приводит к ориентации цепей ПЭ путем передачи напряжения через граничные слои, что значительно облегчает возникновение большого числа развернутых участков макромолекул ПЭ, увеличение продольных размеров кристаллитов при последующей кристаллизации, и как следствие – увеличение  $T_{\text{пл}}$  ПЭ в композициях К1 и К2 по сравнению с К3.

Однако на значениях продольных размеров кристаллитов, температуре плавления и величине  $q$  сказываются не только различия в условиях ориентации. Даже при одинаковых условиях вытяжки и дозе облучения величина  $q$  в смесях, полученных через раствор (К1), в несколько раз больше, чем в смесях, полученных через расплав (К2). Иными словами, при одинаковых условиях формирования ориентационной структуры ПЭ способ диспергирования играет важную роль: чем выше уровень дисперсности, чем больше превышение продольных размеров кристаллитов над поперечными, тем вероятнее проявление «необычных» эффектов в подобных системах. Наиболее высокая степень дисперсности, вероятно, характерна для композиции К1, соответственно и структурный переход здесь наиболее ярко выражен.

По-видимому, осаждение и кристаллизация ПЭ и ПП из полуразбавленного раствора при быстром охлаждении препятствует расслоению компонентов и формирует на границе раздела эффективную сетку зацеплений, способствующую при последующей переработке и ориентации образованию анизометрических частиц ПЭ с большей долей цепей вытянутых и ориентированных вдоль направления вытяжки, чем это имеет место, например, в композиции К2.

Таким образом, для возникновения в ПЭ, диспергированном в ПП матрице, псевдогексагональной модификации существенную роль играют два фактора: повышенное взаимодействие с матрицей, обеспечиваемое либо присутствием цепей блок-сополимера в системе типа ПКПС, либо спивками, образующимися при воздействии облучения, либо тем и другим вместе; а также повышенная поверхность раздела между компонентами, способствующая такому взаимодействию, площадь которой зависит от степени дисперсности и степени анизометричности диспергированных частиц, т. е. от способа диспергирования, условий переработки и последующей ориентации. При этом необходимым признаком возможности возникновения структурного перехода в системе является наличие длинных расщепленных участков цепей ПЭ и как следствие кристаллитов с больши-

ми продольными размерами. Из анализа изложенного экспериментального материала следует, что чем меньше  $T_{пл}$  и продольные размеры кристаллитов, тем меньше величина  $q$ .

В композициях К1–К3 псевдогексагональная модификация ПЭ сохраняется при нагревании выше точки перехода на 5–10 К, т. е. оказывается существенно менее термостабильной, чем в ПКПС [1–4]. При таком перегреве и последующем охлаждении исчезают все признаки исходной С-текстуры. И наоборот, исходная структура сохраняется, если образец нагрет выше точки перехода, но ниже температуры «развала» псевдогексагональной упаковки. По-видимому, ориентированные участки цепей ПЭ в этом случае являются зародышами последующей кристаллизации участков макромолекул ПЭ, находившихся в состоянии расплава.

Авторы выражают признательность Н. Ф. Бакееву и Ю. К. Годовскому за полезные замечания, высказанные при обсуждении настоящей работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Попов В. П., Купцов С. А., Антипов Е. М., Неткач Л. А., Ремизова А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 723.
2. Попов В. П., Купцов С. А., Антипов Е. М., Неткач Л. А. // Композиционные полимерные материалы: Сб. науч. трудов. Вып. 22. Киев, 1984. С. 10.
3. Купцов С. А., Антипов Е. М., Ремизова А. А., Попов В. П. // Коллоид. журн. 1984. Т. 47. С. 791.
4. Popov V. P., Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kuzmin N. N., Bezruk L. U., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 3. P. 131.
5. Антипов Е. М., Купцов С. А., Ремизова А. А., Попов В. П. // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 156.
6. Попов В. П., Неткач Л. А., Давыдова Л. А., Волошин И. А., Белозеров В. В. // Пласт. массы. 1977. № 9. С. 69.
7. Penning A. J., Zwijsenborg A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 6. P. 1011.
8. Ungar G., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1273.
9. Ушаков Г. П., Гущо Ю. А., Лазуркин Ю. С., Козаков В. С. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 10. С. 1512.
10. Dole M., Patel V. M. // Radiation Phys. Chem. 1977. V. 9. P. 433.
11. Чарлсби А. Ядерное излучение и полимеры. М., 1962. С. 233.
12. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
13. Антипов Е. М., Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Макарова Г. С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 1958.

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

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3.II.1987

#### INFLUENCE OF THE METHOD OF DISPERSION AND IRRADIATION ON STRUCTURE OF POLYETHYLENE IN POLYPROPYLENE MATRIX IN THE WIDE TEMPERATURE RANGE

Antipov Ye. M., Kuptsov S. A., Kuz'min N. N., Pavlov S. A.

#### Summary

The structure of PE dispersed into the PP matrix through solution or melt has been studied by X-ray analysis method. In oriented compositions melting of HDPE after action of ionizing irradiation is accompanied by transition of some crystallites into the pseudohexagonal modification. The fraction of transformed chains depends on the irradiation dose, dispersion method and conditions of orientation.