

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXXI

1989

№ 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 532.54 : 536.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Исаев А. Ф., Жорин В. А., Туманов В. В., Ениколопян Н. С.

Известно, что смешение термодинамически несовместимых полимеров, в частности полиолефинов, в растворе, расплаве или твердой фазе при обычных условиях приводит к образованию гетерофазных смесей с параметрами фазовых переходов, характерными для исходных компонентов [1]. Ранее было показано [2–5], что воздействие на твердые тела высоких давлений в сочетании с деформациями сдвига приводит к пластическому течению в твердой фазе. Это в свою очередь вызывает резкую интенсификацию процессов массопереноса, способствует высокой степени гомогенизации компонентов в смесях. Так, в работах [6, 7] наблюдали совмещение аморфных областей ПЭ и ПП, взаимопроникновение кристаллических фаз совместимых полимеров.

В настоящей работе предпринята попытка исследовать влияние воздействия высоких давлений и деформаций сдвига на взаимодействие кристаллических фаз термодинамически несовместимых полимеров.

В качестве простейшей модельной системы таких полимеров были выбраны смеси ПЭВП (ГОСТ 163387 марки 21008-075) и ПЭНП (ГОСТ 16337-77 марки 10803-020), которые характеризовались следующими физико-механическими параметрами: $\sigma_p = -13,9$ и $11,2$; $\sigma_r = 19,2$ и $8,4$ МПа; $\varepsilon_p = 417$ и 118% соответственно.

Смеси полистиленов приготавливали двумя методами: механическим смешением порошков в шаровой мельнице при 20 – 25° ; смешение компонентов в расплаве при 170 – 190° в экструдере «Camil». Воздействие высоких давлений и деформаций сдвига на образцы проводили на наковальне Бриджмена при 20 – 25° по методике, описанной в работах [2, 3]. Величины давлений p и сдвиговых деформаций (угол поворота наковален α) варьировали от $0,3$ до 2 ГПа и 0 – 2000° соответственно. Изучение фазового состава смесей и измерение термохимических параметров осуществляли методом ДСК на термоанализаторе «Du Pont-909». Скорость нагревания составляла 10 град/мин, вес образцов 5 – 10 мг.

Результаты термического анализа образцов исходных компонентов и их механических смесей показали, что воздействие на них давлений и деформаций сдвига не приводит к взаимопроникновению кристаллических фаз полистиленов, существенному изменению температур и теплот плавления. Из представленных на рис. 1 термограмм некоторых образцов видно, что характер плавления практически не зависит от приложенных значений величины p и α и близок к характеру плавления материала до обработки под давлением. Отсутствие совместимости кристаллических фаз полистиленов в образцах, приготовленных путем механического смешения порошков и прошедших обработку под давлением со сдвигом, может быть обус-

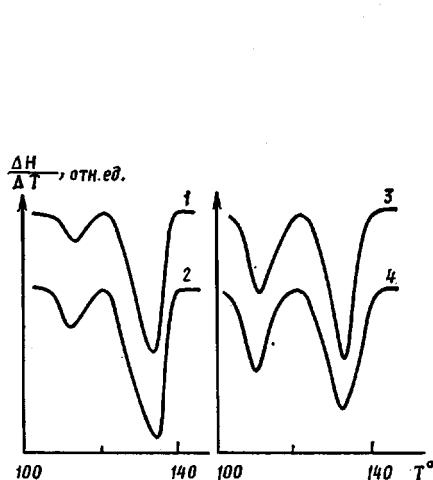


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы смесей порошков ПЭВП и ПЭНП при соотношении компонентов 50 : 50 (1, 2) и 60 : 40 (3, 4) соответственно: 1, 3 — исходные смеси; 2, 4 — смеси, обработанные под давлением 2 ГПа. Угол поворота наковален $\alpha=800^\circ$

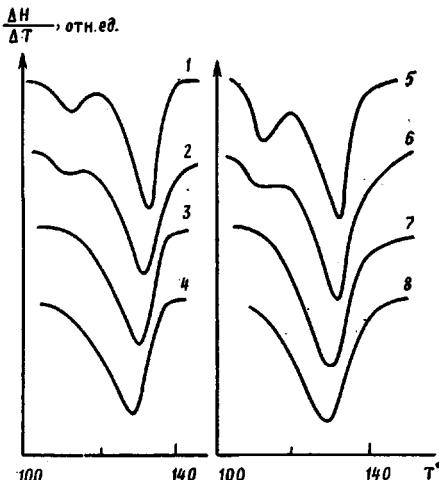


Рис. 2

Рис. 2. Термограммы смесей ПЭВП и ПЭНП, приготовленных экструзией расплава полимеров (1, 5) и обработанных при давлении 0,5 ГПа (2—4, 6—8). Угол поворота наковален $\alpha=50$ (2), 70 (3), 100 (4), 200 (6), 250 (7) и 300° (8). Содержание ПЭНП в смесях от 50 (1—4) до 60% (5—8). Термограммы вторично проплавленных образцов (2—4, 6—8) идентичны (1, 5)

ловлено помимо чисто термодинамических причин следующими факторами: значительным расстоянием между кристаллами обоих типов, находящимися в пределах частиц полимеров со средним размером ~ 100 мкм; наличием границ зерен, служащих потенциальным барьером для движения дислокаций, ответственных за массоперенос; реализацией в связи с этим пластического течения в границах отдельных частиц. Снижение влияния отмеченных факторов на процесс взаимопроникновения кристаллов может быть достигнуто как увеличением дисперсности порошков, так и возможно более высокой степенью начальной гомогенизации компонентов. По-видимому, в условиях проведенного эксперимента необходимая степень диспергирования частиц порошков полизтиленов не достигалась.

Предварительное смешение полизтиленов в расплаве способствует более однородному распределению компонентов смеси и создает необходимые предпосылки для взаимодействия кристаллических фаз в условиях пластического течения. Действительно, как следует из термограмм, представленных на рис. 2, после экструзии смесей полизтиленов при 170 — 190° наблюдается частичное взаимопроникновение кристаллических фаз компонентов, что приводит к небольшому снижению температур плавления полизтиленов и менее резкому разделению эндотермических эффектов. Результаты термического анализа смесей полизтиленов, предварительно гомогенизованных в расплаве и подвергнутых воздействию давлений и деформаций сдвига, свидетельствуют о том (рис. 2), что при определенных значениях величин p и α в системах, содержащих менее 70% ПЭНП, наблюдается образование одной кристаллической фазы с температурой плавления, близкой к значению, характерному для ПЭВП.

Теплоты плавления и рассчитанные на их основе значения степеней кристалличности образующихся фаз превышают величины, характерные для смесей, приготовленных гомогенизацией компонентов в порошках или в расплаве (рис. 3). Это свидетельствует об отсутствии аморфизации кристаллических фаз полимеров при пластическом течении под давлением и, таким образом, подтверждает образование сокристаллов ПЭВП и ПЭНП.

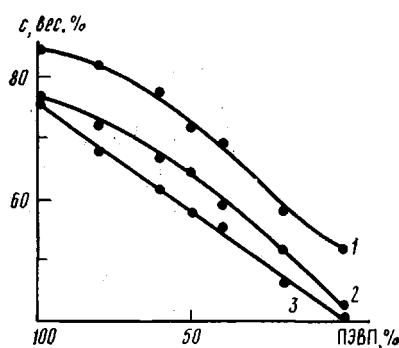


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени кристалличности смесей ПЭВП и ПЭНП от соотношения компонентов: 1 — смеси, приготовлены экструзией расплава и обработаны при давлении 1 ГПа и $\alpha=200^\circ$; 2 — смеси приготовленные экструзией расплава; 3 — механические смеси порошков

Рис. 4. Термограммы смеси, содержащей 80% ПЭНП, приготовленной экструзией расплава (1) и обработанной при давлении 0,5 (2), 1 (3) и 2 ГПа (4). Угол поворота наковален $\alpha=800^\circ$. 5 — термограмма вторично проплавленных образцов (2—4)

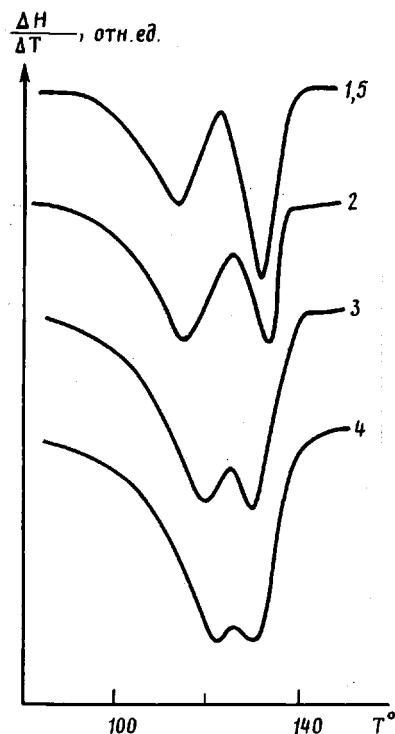


Рис. 4

На термограммах смесей, содержащих более 70 вес. % ПЭНП (рис. 4), при всех применявшимся значениях величин давлений и сдвиговых деформаций наблюдается наличие двух эффектов плавления. Однако пластическое течение под давлением приводит к уменьшению теплоты плавления ПЭВП и росту эндоэффекта и температуры плавления фазы на основе кристаллов второго компонента. По-видимому, это связано с тем, что при указанном соотношении компонентов, концентрация кристаллической фазы ПЭНП в смеси становится выше 50 вес. %, что и приводит к инверсии фазообразования при пластическом течении. Сокристаллы полиэтиленов, образующиеся в смесях после обработки под давлением, являются термодинамически метастабильными, но устойчивыми до температуры плавления. Отжиг образцов при 80—90° в течение 6 ч не изменял фазового состава смесей, тогда как нагревание до 130—140° приводило к разложению однофазной кристаллической структуры на исходные компоненты с характерными для них параметрами плавления.

Проведенные исследования по изучению влияния давлений и деформаций сдвига на совместимость кристаллических фаз полиэтиленов показали, что имеется минимальное значение величин p_{kp} и α_{kp} , при которых образуются сокристаллы, причем произведение $(p\alpha)_{kp}$ постоянно в пределах одного состава смеси, но возрастает по мере увеличения концентрации в системе ПЭНП (таблица). Наблюдаемые закономерности можно объяснить, предположив, что эффективное взаимопроникновение кристаллических фаз полиэтиленов происходит при некоторой, минимально необходимой для этого процесса величине концентрации дефектов, которая достигается при определенном значении напряжения сдвига. Из работ [8, 9] известно, что напряжение сдвига вещества прямо пропорционально в определенном интервале величинам приложенных давлений и сдвиговых деформаций.

Необходимая для образования сокристаллов полиэтиленов концентрация дефектов достигается с ростом давления при меньших значениях углов

Значения величин p_{kp} и α_{kp} , приводящие к образованию однофазной кристаллической структуры в системе полиэтиленов высокой и низкой плотности

ПЭНП : ПЭВП, %	p_{kp} , ГПа	α_{kp} , град	$(p\alpha)_{kp}$	ПЭНП : ПЭВП, %	p_{kp} , ГПа	α_{kp} , град	$(p\alpha)_{kp}$
80 : 20	—	—	—	40 : 60	0,3	60	18
60 : 40	0,3	400	120	20 : 80	0,5	40	20
	0,5	250	125		1,0	20	20
	1,0	120	120		2,0	10	20
	2,0	60	120		0,3	30	9
50 : 50	0,3	100	30		0,5	20	10
	0,5	70	35		1,0	10	10
	1,0	35	35				
	2,0	15	30				

поворота наковален, что приводит к постоянству величин $(p\alpha)_{kp}$ для каждого состава смеси. Увеличение содержания в системе ПЭНП, характеризующегося более низкими, чем второй компонент, значениями σ_p , σ_t , ε_p снижает величину напряжения сдвига, повышает долю механической энергии, затрачиваемой на диспергирование кристаллов. Указанные факторы препятствуют совмещению кристаллических фаз полиэтиленов, и для уменьшения степени их влияния на этот процесс необходим значительный рост давлений и деформаций сдвига. Очевидно, по этим причинам в условиях эксперимента не удалось добиться полного совмещения кристаллических фаз полиэтиленов высокой и низкой плотности, при содержании последнего более 60–70 вес.%.

Таким образом, воздействие высоких давлений и деформаций сдвига на смеси полиэтиленов может привести к образованию сокристаллов. Эффективность взаимопроникновения кристаллических фаз зависит от механических свойств смеси и глубины предварительной гомогенизации полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Сирога А. Г. // Модификация структуры и свойств полиодефинов. Л., 1984. 150 с.
- Жорин В. А., Жаров А. А., Казакевич А. Г., Ениколопян Н. С. // Физика твердого тела. 1975. Т. 17. № 2. С. 393.
- Жорин В. А., Коссин Ю. В., Лузизо Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
- Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1153.
- Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
- Жорин В. А., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 118.
- Жорин В. А., Годовский Ю. К., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
- Жорин В. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1889.
- Аввакумов Е. Г. // Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1985. 357 с.

Институт синтетических
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
27.I.1988

Институт химической физики
АН СССР