

УДК 541.64:539(2+3)536.7

© 1992 г. В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Е. А. Синевич,
 С. Н. Чвалун, Н. И. Иванчева, О. В. Смольянова,
 С. С. Иванчев, Н. Ф. Бакеев

**СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
 ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО
 РАСТЯЖЕНИЕМ МОНОЛИТИЗИРОВАННЫХ
 РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ**

Методами рентгенографии и ДСК проведено изучение структуры и термодинамических характеристик высокомодульного ПЭ, полученного растяжением при 120–140° монолитизированных реакторных порошков. Монолитные пленки, дающие высокую кратность вытяжки (до 200), получены при 20–120° и давлении ~400 МПа из сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированного на титановых и ванадиевых катализитических системах. Образцы с кратностью вытяжки 70–200, имеющие модуль упругости 100–110 ГПа и разрывную прочность 1,5 ГПа, показывают высокие значения теплоты и температуры плавления и большой эффективный размер кристаллита в направлении цепных молекул. Полученные термодинамические и структурные данные согласуются с фибриллярной моделью строения ориентированного ПЭ с большой долей выпрямленных проходных молекул во внутрифибриллярных аморфных областях, связывающих соседние кристаллиты вдоль оси ориентации.

Недавно был предложен новый метод получения высокомодульных и высокопрочных пленок ПЭ путем вытяжки монолитизированных реакторных порошков [1, 2]. Этот способ является перспективным в практическом отношении, так как он предполагает использование порошкообразных продуктов полимеризации и не связан с их переработкой через расплав или раствор перед стадией растяжения. Показано, что тип синтеза ПЭ, катализатор и условия полимеризации (давление этилена, температура полимеризации, природа и концентрация катализатора) имеют решающее значение для монолитизации полимеризатов и их последующего растяжения, поскольку они влияют на конформацию растущих макромолекул, определяя структуру реакторных порошков [1–4]. Очень важны для получения монолитных пленок, способных к высокой вытяжке, также размер, форма и пористость частиц нативного полимера. Отмечено [5, 6], что кратность вытяжки λ зависит от условий растяжения и от предварительной обработки полимеризатов (отжиг, холодное или горячее прессование, предварительная твердофазная соэкструзия).

Исследованы механические свойства полученных высокоориентированных образцов. Так, наивысшие достигнутые значения модуля ($E_0 = 125$ ГПа) и разрывной прочности ($\sigma_p = 3–3,5$ ГПа) при $\lambda \geq 100$ получены для ПЭ, синтезированного с применением растворимых ванадиевых катализитических систем при очень низких температурах полимеризации, не высоком давлении мономера и пониженной концентрации катализатора [3]. Однако данные о структуре и термодинамических характеристиках этих высокомодульных высокопрочных образцов отсутствуют.

Задачей настоящей работы являлось получение высокомодульных пленок путем растяжения монолитизированных ниже $T_{\text{пл}}$ реакторных порошков и определение их структуры и характеристик плавления.

Использовали полимеризаты сверхвысокомолекулярного ($\bar{M}_w > 10^5$) линейного ПЭ, синтезированные на различных катализитических системах при различающихся условиях проведения полимеризации.

Не все синтезированные образцы обладали способностью давать монолитные пленки под давлением при температуре ниже $T_{\text{пл}}$. Наиболее благоприятными с точки зрения монолитизации оказались полимеризаты, полученные при проведении суспензионной полимеризации этилена на катализитических системах $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при давлении 0,3–0,5 МПа, температуре полимеризации 30–50°, [$\text{VO} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$] или $[\text{TiCl}_4]$ в пределах 0,02–0,03 г/л и большом мольном отношении алюминия к ванадию или титану (20–50) : 1.

Установлено, что на титановой катализитической системе получаются более мелкие и однородные по размерам частицы порошка, благоприятные для монолитизации. Полимеризаты, синтезированные на ванадиевой катализитической системе, необходимо было разделять на фракции с помощью набора сит и для получения монолитной пленки использовать фракции, отобранные при диаметре отверстия сита ≤ 5 мм. К недостаткам ванадиевой катализитической системы кроме получения более крупных агломератов с пониженной способностью к монолитизации из-за влияния гравитации раздела частиц следует отнести также трудности при регулировании температуры и сильное налипание образующегося полимера на стены реактора.

Хорошо монолитизирующиеся порошки имели обычно большую удельную поверхность, не монолитизирующиеся — низкую. Все используемые полимеризаты показывали достаточно высокую теплоту плавления (170–230 Дж/г) и $T_{\text{пл}} = 136$ – 138° .

Порошкообразный ПЭ загружали в пресс-форму, в которой получали таблетки размером 50×40 мм и толщиной ~ 2 мм при давлении $p = 30$ МПа и температуре прессования $T_{\text{пр}} = 20$ – 25° . Таблетку разрезали на более мелкие куски, помещали между закаленными полированными пластинами из нержавеющей стали и с целью монолитизации подвергали одноосному сжатию на гидравлическом прессе при $p = 50$ –3000 МПа. $T_{\text{пр}}$ изменяли от 20 до 135° , а время прессования $t_{\text{пр}}$ — от нескольких секунд до 30 мин. Конечная толщина полученных пленок варьировалась от 0,2 до 0,6 мм в зависимости от p , $T_{\text{пр}}$ и $t_{\text{пр}}$. Установлено, что оптимальное давление для монолитизации порошкообразного ПЭ составляет 300–1000 МПа, $T_{\text{пр}} = 20$ – 120° , $t_{\text{пр}} = 1$ –5 мин при $T_{\text{пр}} = 20^\circ$ и 0,5–1 мин при $T_{\text{пр}} = 120^\circ$. Увеличение p и $T_{\text{пр}}$ выше указанных пределов влияло неблагоприятно на процесс монолитизации и последующего растяжения вследствие существенных нарушений структуры нативного ПЭ.

С целью изучения влияния предварительной термообработки на способность полимеризата к монолитизации и растяжению проводили отжиг таблеток в стальных пластинах без дополнительного давления. Температуру отжига $T_{\text{отж}}$ изменяли от 80 до 134° , время отжига $t_{\text{отж}}$ — от 1 до 30 мин.

Из прозрачных монолитных пленок вырубали лопатки с рабочей частью 5×5 мм, которые растягивали одноосно в воздушной печи со скоростью движения зажима 5 мм/мин в одну либо в две стадии при температуре растяжения $T_p = 100$ – 140° . Одностадийную вытяжку проводили при $T_p = 100$ – 125° до предельной кратности вытяжки ($\lambda = 70$ – 80). Исходными образцами для двустадийной вытяжки служили пленки, растянутые при 100 – 125° до $\lambda = 10$ – 20 . Вторую стадию вытяжки осуществляли при $T_p = 130$ – 140° . Наиболее высокие значения λ (до 200) получали при $T_p = 140^\circ$. Дальнейшее повышение T_p приводило к уменьшению модуля образцов.

Механические испытания ориентированных образцов проводили при 20° на разрывной машине «Инстрон» при скорости движения зажима 2 мм/мин и длине образца 40 мм. Для определения E_0 использовали линейную область на кривой нагрузки — удлинение (до удлинения $\leq 0,5\%$). Площадь поперечного сечения измеряли по массе, длине и плотности образцов. Плотность высокоориентированных образцов составляла 0,984–0,988 г/см³.

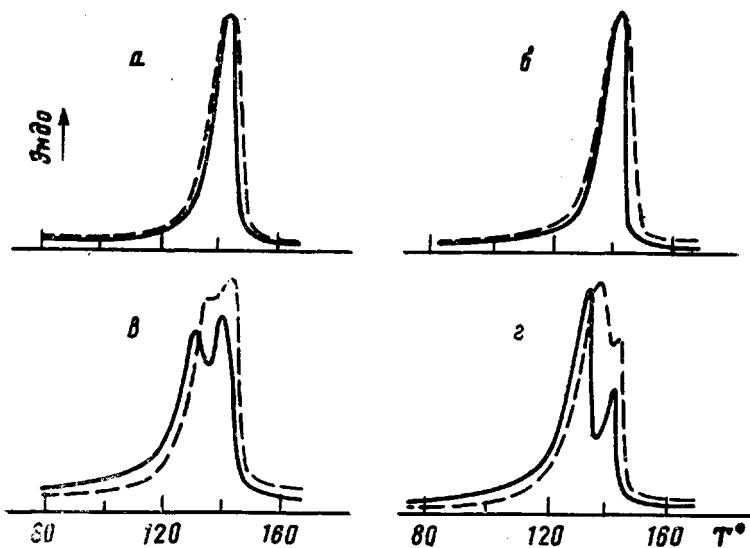


Рис. 1. Термограммы плавления исходного (а) и отожженного при 120 (б), 130 (в) и 133° (г) полимеризатов ПЭ (сплошные линии), а также монолитных пленок, полученных из этих полимеризатов при $p=300$ МПа, $T_{\text{пр}}=20^\circ$ и $t_{\text{пр}}=5$ мин (штриховые кривые). $v=20$ К/мин

Структуру ориентированных образцов исследовали рентгенографическим методом с применением Си K_α -излучения. Эффективные продольные l_{002} и поперечные l_{110} размеры кристаллитов измеряли на дифрактометре ДРОН-2 с ошибкой не более 10% из интегральной полуширины соответствующего кристаллографического рефлекса при использовании описанных ранее методик [7]. Малоугловые дифрактометрические измерения проводили на установке КРМ-1 со щелевой схемой коллимации пучка.

Температуру пика плавления $T_{\text{пл}}$, теплоту плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и степень кристалличности образцов по теплоте плавления K определяли по термограммам плавления, полученным с помощью дифференциального сканирующего калориметра «Меттлер TA-3000» при скоростях нагревания $v=10$ и 20 К/мин и навесках 0,5–2 мг, при этом для проведения плавления в свободном состоянии полимеризаты или мелко нарезанные пленки заворачивали в фольгу из сплава Вуда. Ошибки при определении $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ составляли $\pm 1^\circ$ и ± 10 Дж/г соответственно. $\Delta H_{\text{пл}}$ полностью кристаллического ПЭ была принята 292,6 Дж/г [8]. Для ряда образцов определяли действительные температуры плавления $T_{\text{пл}}$ при $v=1$ –20 К/мин с исключением эффектов рекристаллизации и перегревания [9].

На рис. 1 приведены термограммы плавления исходных и отожженных при 120, 130 и 133° в течение 30 мин полимеризатов ПЭ, синтезированных на ванадиевой каталитической системе а также монолитных пленок, полученных из этих полимеризатов. Видно, что после отжига порошкообразного ПЭ при 130 и 133°, т. е. при высокой температуре, близкой к $T_{\text{пл}}=136^\circ$, на кривой нагревания появляется второй, более низкотемпературный пик, который возрастает по высоте с увеличением $T_{\text{отж}}$ и связан, очевидно, с плавлением и кристаллизацией части образца во время отжига и последующего охлаждения. Подобный пик наблюдается и в монолитных пленках, полученных из отожженного порошка. Это свидетельствует о том, что монолитизация не приводит к полной перестройке структуры полимеризатов. Высокая деформируемость монолитизированных полимеризатов обусловлена сохранившейся в значительной степени структурой нативного полимера, характеризующейся малым числом зацеплений в аморфных областях и достаточно совершенными кристаллитами [10, 11].

Установлено, что отжиг полимеризатов при $T_{\text{отж}}<130^\circ$ не приводит к заметному изменению деформационной способности образцов, а при

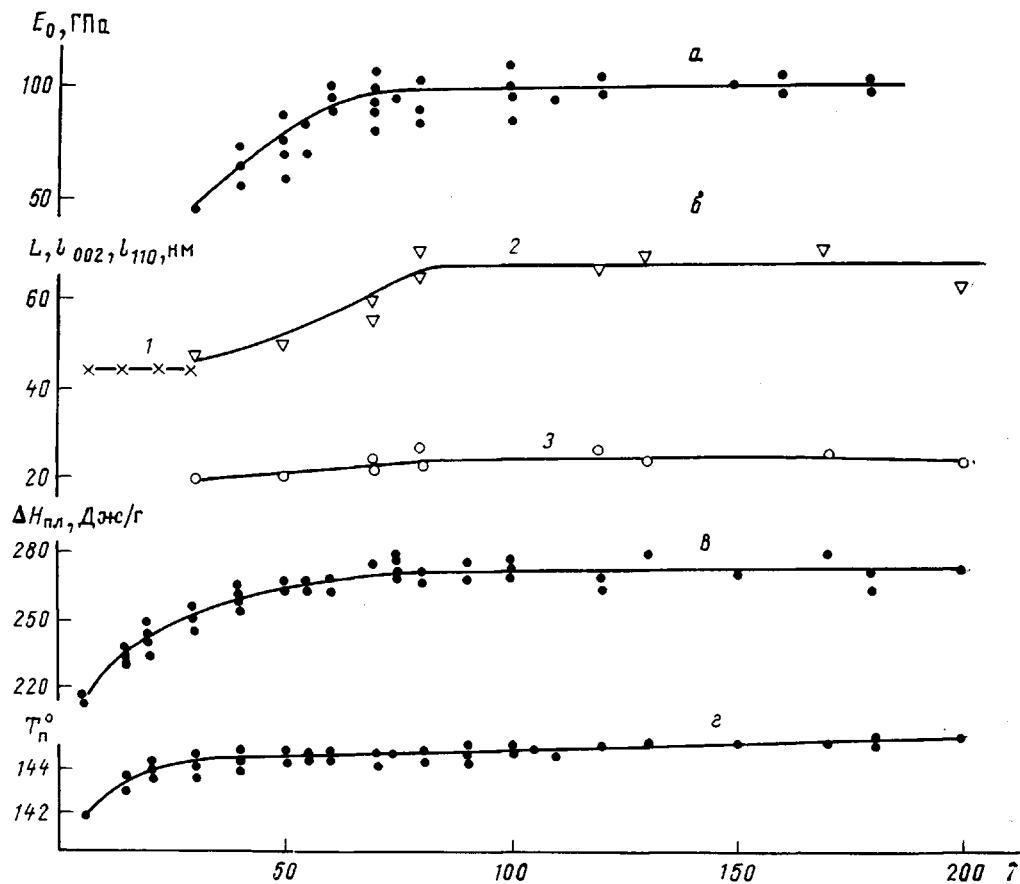


Рис. 2. Зависимость от λ модуля упругости E_0 (а); большого периода L (1б), продольных l_{002} (2б) и поперечных l_{110} размеров кристаллитов (3б); теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ (в) и температуры пика плавления T_m при $v=10$ К/мин (г)

$T_{\text{отк}} > 130^\circ$ λ падает. Из этого можно сделать вывод, что для достижения наиболее высоких значений λ следует использовать исходный реакторный ПЭ, не подвергая его дополнительной термообработке перед прессованием.

На рис. 2, а приведены значения E_0 в зависимости от λ для ориентированных образцов ПЭ, полученных из различных полимеризатов. Видно, что увеличение λ от 30 до 60 приводит к двукратному возрастанию модуля. Максимальное значение E_0 составляет 100–110 ГПа при $\lambda=70$ –80. Дальнейший рост λ не вызывает увеличения E_0 . Значение σ_p для образцов с $\lambda=50$ –180 составляет 1,5 ГПа. Однако это значение, возможно, является заниженным ввиду того, что образцы перед разрывом расщеплялись вдоль оси вытяжки и разрывались не одновременно по всему сечению.

На рис. 2, б представлены значения большого периода L , продольных l_{002} и поперечных l_{110} размеров кристаллитов в зависимости от λ в образцах ПЭ из монолитизированных при $p=300$ МПа, $T_{\text{пр}}=20^\circ$ и $t_{\text{пр}}=5$ мин полимеризатов. Отметим некоторые изменения структурных параметров в исследуемых образцах. Большой период с возрастанием λ до 30 практически не изменяется, а далее исчезает. Поперечный размер кристаллита слабо растет с увеличением λ до 70, а затем остается постоянным. Продольный размер кристаллита резко возрастает в интервале λ от 30 до 70, при $\lambda=70$ –80 достигает ~70 нм и далее не изменяется. l_{002} при высоких λ существенно превосходит $L=44$ нм. Большой размер кристал-

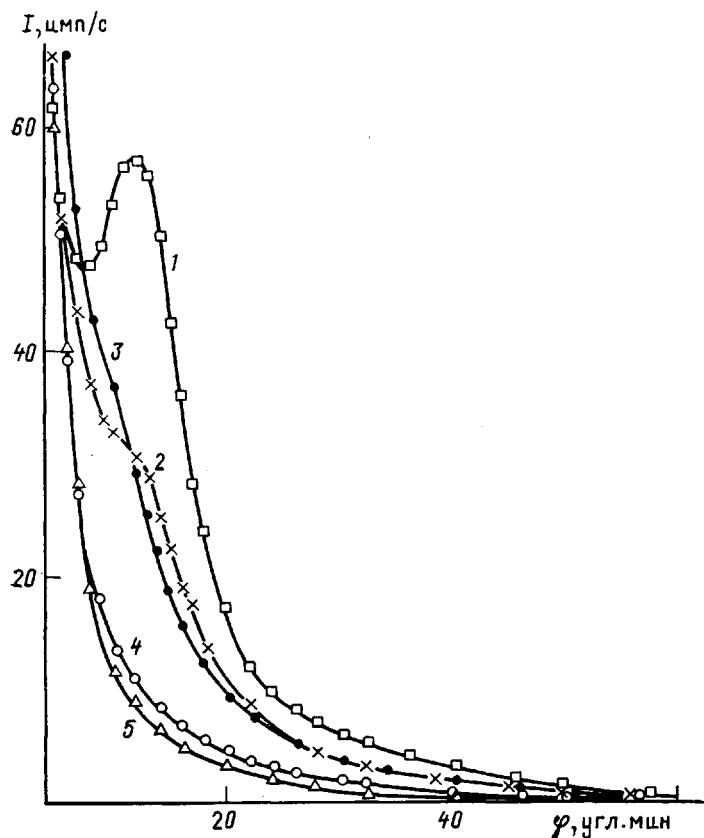


Рис. 3. Распределение интенсивности рентгеновского малоуглового междионального рассеяния ориентированного при 125° монолитизированного порошка ПЭ. $\lambda=7$ (1), 14 (2), 22 (3), 30 (4) и 70 (5)

лита в направлении молекулярных цепей в высокомодульных образцах, очевидно, можно связать с образованием в процессе ориентационной вытяжки протяженных линейных систем, включающих в себя кристаллиты и проходные цепи в *транс*-конформациях в аморфных областях [7].

С ростом λ резко уменьшается интенсивность малоуглового рефлекса (рис. 3), а при $\lambda > 30$ он исчезает. Этот результат свидетельствует об относительно однородном строении микрофибрилл и о высокой плотности внутрифибрillлярных аморфных областей в высокоориентированных высокомодульных образцах ПЭ.

Высокомодульные образцы имеют высокие значения $\Delta H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$ (рис. 2, в, г). Так, при $\lambda \geq 70$ $\Delta H_{\text{пл}} = 265$ Дж/г, что соответствует $K = 90\%$. $T_{\text{пл}}$ при $v = 10$ К/мин составляет $143 - 144^\circ$, что при экстраполяции к $v = 0$ дает $T_{\text{пл}} = 142^\circ$, близкую к равновесной $T_{\text{пл}}$ ПЭ [8]. Большие значения $\Delta H_{\text{пл}}$ образцов, вероятно, можно связать с вкладом в теплосодержание ориентированной аморфной фазы. Высокая $T_{\text{пл}}$ образцов может быть объяснена наличием большого количества выпрямленных проходных молекул в аморфных областях, сдерживающих плавление и понижающих плотность торцевой поверхностной энергии кристаллитов [12, 13].

Интересно сравнить форму пиков плавления для исследуемых ориентированных образцов с различной λ и сопоставить их с кривыми нагревания образцов ПЭ, содержащих кристаллы с выпрямленными цепями. Они были получены при отжиге ориентированного ПЭ ($\lambda = 16$) под высо-

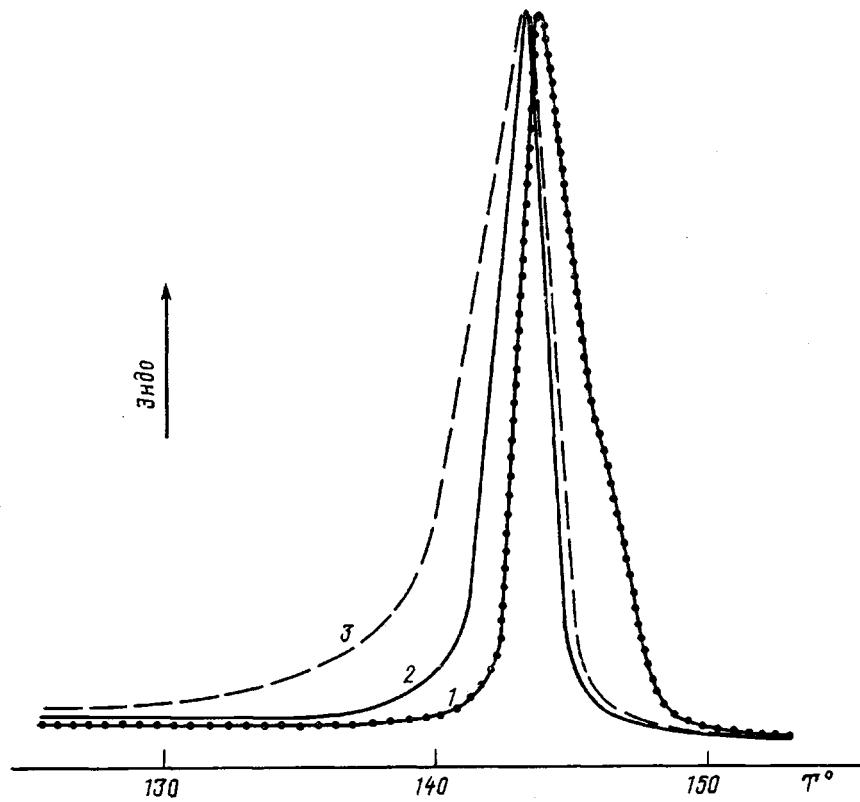


Рис. 4. Термограммы плавления ориентированных образцов ПЭ с $\lambda=80$ (1) и 20 (2) и содержащих кристаллы с выпрямленными цепями (3). $v=10$ К/мин

ким давлением [14] и характеризовались значениями $K=98\%$ и $l_{002} \geq 100$ нм.

Кривые нагревания высокоориентированных образцов ПЭ, полученных растяжением монолитизированных полимеризатов, показывают узкий пик плавления с очень резким подъемом (рис. 4). Для образцов с $\lambda \geq 70$ заметное плавление начинается лишь со 138° . Для образцов с меньшей кратностью вытяжки пик имеет более расширенную подошву с низкотемпературной стороны — плавление начинается раньше, например, в образцах с $\lambda=20$ — при 135° . В образцах содержащих кристаллы с выпрямленными цепями, пик плавления очень сильно расширен со стороны низких температур, плавление начинается раньше на $10-15^\circ$ по сравнению с высокоориентированными образцами, очевидно, вследствие наличия в них значительного количества неориентированной кристаллической фазы. Существенные отличия наблюдаются и с высокотемпературной стороны пика после достижения максимума. Если в образцах ПЭ с $\lambda=20$ и в КВЦ после вершины пика сразу происходит резкий спад, то в образцах с $\lambda=40-50$ уже заметен более пологий ход правой ветви пика. При дальнейшем повышении кратности вытяжки этот эффект усиливается. Так, в образцах с $\lambda \geq 70$ за пиком плавления наблюдается дополнительное высокотемпературное плечо, которое свидетельствует о заторможенном плавлении заметной части кристаллитов в этих образцах. Можно предположить, что в последнюю очередь плавятся кристаллиты, связанные выпрямленными проходными цепями и являющиеся составной частью линейных систем.

Структурные и термодинамические характеристики свидетельствуют о том, что строение полученных высокомодульных образцов ПЭ соответствует широко распространенной фибриллярной модели строения ориентированного ПЭ [15] с большой долей выпрямленных проходных молекул во внутрифибриллярных аморфных областях, образующих вместе с соседними кристаллитами протяженные линейные системы [7]. Как показывают результаты данной работы, число и протяженность линейных систем возрастают по мере увеличения λ до 70, что обуславливает увеличение E_0 . Дальнейшее удлинение образца (до 200), не сопровождающееся ростом l_{002} , $\Delta H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$, происходит, по-видимому, в основном за счет скольжения сформировавшихся микрофибрилл и не приводит к повышению физико-механических показателей образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chanzy H. D., Rotzinger B., Smith P.* Pat. 4 769 433 USA, 1988.
2. *Sano A., Kobayashi S., Matsuura K., Yokoyama Sh., Kamiya T.* EP 0 253 513, 1988.
3. *Rotzinger B., Chanzy H. D., Smith P.* // Polymer. 1989. V. 30. № 10. P. 1814.
4. *Wang L. H., Porter R. S.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1990. V. 28. № 12. P. 2441.
5. *Kanamoto T., Ohama T., Tanaka K., Takeda M., Porter R. S.* // Polymer. 1987. V. 28. № 8. P. 1517.
6. *Pawlakowski G. T., Mitchell D. J., Porter R. S.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1988. V. 26. № 9. P. 1865.
7. Зубов Ю. А., Чевалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
8. Вундерлих Б. // Физика макромолекул. Т. I. М., 1976. С. 624.
9. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 759.
10. *Smith P., Lemstra P. J., Booij H. D.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 5. P. 877.
11. *Furuhashi K., Yokokawa T., Miyasaka K.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 1. P. 133.
12. *Peterlin A.* // J. Polymer Sci. C. 1967. V. 16. № 18. P. 123.
13. Селихова В. И., Озерина Л. А., Озерин А. Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 342.
14. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А., Бакеев Н. Ф., Крюков А. В., Сокольский В. А., Белов Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 2090.
15. *Peterlin A.* // Colloid and Polymer Sci. V. 233. P. 809.

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

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
28.05.94

V. I. Selikhova, Yu. A. Zubov, Ye. A. Sinevich,
S. N. Chvalun, N. I. Ivancheva, O. V. Smol'yanova,
S. S. Ivachev, N. F. Bakeev

**STRUCTURE AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS
OF HIGH-MODULUS POLYETHYLENE OBTAINED
BY STRETCHING OF MONOLITHICIZED
REACTOR POWDERS**

S u m m a r y

Structure and thermodynamic characteristics of high-modulus PE obtained by stretching of monolithicized reactor powders at 120-140° have been studied by X-ray analysis and DSC methods. Monolith films capable to the high degree of stretching (up to 200) are obtained at 20-120° under ~400 mPa pressure from superhigh-molecular PE synthesized on titanium and vanadium systems. Samples of the 70-200 degree of stretching having modulus of elasticity being equal to 100-110 GPa have the high values of melting heat and temperature and large effective size of a crystallite in the chain direction. Obtained thermodynamic and structural data correspond to the fibrillar model of the structure of oriented PE with high fraction of straightened communicating molecules in intrafibrillar amorphous regions connecting the adjacent crystallites along the orientation axis.