

УДК 541.64:539.26

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ УПРУГОДЕФОРМАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

© 1993 г. С. А. Купцов*, Н. А. Ерина**, О. Д. Минина*, Э. В. Прут**, Е. М. Антипов***

* Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119882 Москва, ул. М. Пироговская, 1

** Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

*** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 23.04.92 г.

Методами рентгеновского рассеяния под малыми и большими углами изучена структура порошков изотактического ПП и ПЭВП, подвергнутых упругодеформационному воздействию. Частицы порошков обладают текстурой с ориентацией кристаллитов в них, отличающейся от ориентации кристаллитов в полимерных изделиях, полученных экструзией из расплава. Последующий отжиг ПП и ПЭВП в области их $T_{пл}$ приводит к совершенствованию структуры за счет плавления мелких кристаллитов и, как следствие, улучшению прочностных характеристик пленок, полученных из этих порошков. Предложен механизм процессов, происходящих при упругодеформационном воздействии.

В настоящее время одна из актуальных проблем – разработка нетрадиционных методов переработки полимерных материалов, например метода упругодеформационного воздействия (УДВ), основанного на одновременном действии на полимер интенсивного сдвигового и температурного полей [1, 2], что позволяет получать материалы с повышенными механическими характеристиками [2]. Настоящая работа посвящена исследованию структуры материала, полученного именно этим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служил изотактический ПП с различным ММР: ПП-1 ($\bar{M}_w = 3.5 \times 10^5$; $\bar{M}_n = 7.7 \times 10^4$; степень кристалличности $\alpha \sim 60\%$ (рентген, ДСК); $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$); ПП-2 ($\bar{M}_w = 2.3 \times 10^5$; $\bar{M}_n = 1.1 \times 10^5$; $\alpha \sim 58\%$; $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$); ПЭВП ($\bar{M}_w = 1.8 \times 10^5$; $\bar{M}_n = 1.2 \times 10^4$; $\alpha \sim 72\%$ (рентген, ДСК); $T_{пл} = 135^\circ\text{C}$).

Образцы для исследований готовили методом прессования из исходных необработанных полимеров и порошков, полученных после УДВ.

Калориметрические измерения проводили на ДСК-990 фирмы "Du Pont". Скорость сканирования – 20 град/мин; температурную калибровку прибора осуществляли по $T_{пл}$ индия.

Рентгеноструктурный анализ проводили на установках ДРОН-3: дифрактометрия в больших углах и в широком интервале температур (медное излучение, фокусирующий монохрома-

тор на первичном пучке, съемка на прохождение); ИРИС-3: получение фоторентгенограмм (médное излучение, никелевый фильтр, съемка на прохождение, плоская кассета); КРМ-1: малоугловые измерения (médное излучение, никелевый фильтр, щелевая коллимация с коррекцией на точку).

Рентгеновскую степень кристалличности α определяли с точностью $\pm 5\%$. Размеры кристаллитов оценивали по интегральной полуширине рефлексов с учетом инструментального уширения с точностью ± 1.0 нм, а большой период ± 2.0 нм.

Рентгеновская методика исследования структуры порошков частично кристаллических полимеров, полученных методом УДВ и имеющих анизометрическую форму частиц достаточно мелких размеров, позволяет оценивать только валовую степень кристалличности и поперечные размеры кристаллитов. Оценку продольных размеров кристаллитов ПП и ПЭ проводили лишь косвенно малоугловым методом по измерению большого периода. Практически невозможной была и оценка ориентационных явлений в индивидуальных частицах. Поэтому определение степени ориентации проводили на независимых образцах, полученных в близких к УДВ режимах формования, когда материал еще сохранял сплошность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный в процессе УДВ порошкообразный ПП имеет относительно широкое распределение по размерам частиц, которое существенно зависит от температуры расплава [2]. Минимальные размеры образующихся частиц ПП порошка

составляют ~100 мкм, что значительно превышает размеры возможных элементов надмолекулярной структуры (кристаллитов, ламелей, микрофибрилл). Следовательно, объем полимерных частиц порошка достаточен для формирования надмолекулярных образований. Можно было бы ожидать, что большая поверхность раздела при получении порошков будет играть значительную роль в процессах структурообразования. Однако, как следует из данных рентгеноструктурного анализа (табл. 1), поперечные размеры кристаллитов не меняются при варьировании температуры расплава от 170 до 240°C, а степень кристалличности возрастает незначительно. Это свидетельствует о том, что кристаллизация полимера происходит в стационарных температурных условиях, в достаточно узком диапазоне. Следует отметить, что для ПП с увеличением ММ поперечный размер кристаллитов меняется несущественно.

При последующей термообработке порошка (отжиге при 165°C) в области плавления исходного необработанного ПП поперечные размеры кристаллитов l_{10} увеличиваются с 21.5 нм (исходный порошок) до 24.0 нм (отожженный порошок), а большой период L с 26.5 нм до 36.5 нм соответственно. При этом L у отожженной из порошка пленки в >2 раза выше, чем у пленки из исходного ПП, отпрессованного при той же температуре (табл. 1). Следовательно, структура, формирующаяся в процессе УДВ на полимер, является неравновесной и при последующей термообработке происходит не только рост поперечных, но и продольных размеров кристаллитов, о чем свидетельствует существенное увеличение большого периода.

Эти данные хорошо согласуются с результатами определения $T_{\text{пл}}$ методом ДСК (рис. 1). Видно, что после отжига порошка при 165°C появляются два пика плавления (вместо максимума при 172°C для неотожженного порошка): низкотемператур-

ный при 165°C и высокотемпературный при 182°C, очевидно, связанный с "заличиванием" дефектов и увеличением размеров части кристаллитов в результате термообработки. Однако рентгенографически не удается показать, что для отожженного порошка характерно бимодальное распределение по размерам кристаллита. Так, характер температурных зависимостей рентгеновской степени кристалличности α исходного ПП, неотожженного и подвергнутого отжигу порошка совершенно аналогичен для всех случаев (рис. 2). Возможно, что за время регистрации рентгенограммы (~1 ч) при определенной температуре исходная структура порошка утрачивается из-за длительного отжига и рекристаллизации. Об этом свидетельствуют эксперименты, проведенные в калориметре при различных температурах и временах отжига (рис. 1). Видно, что при

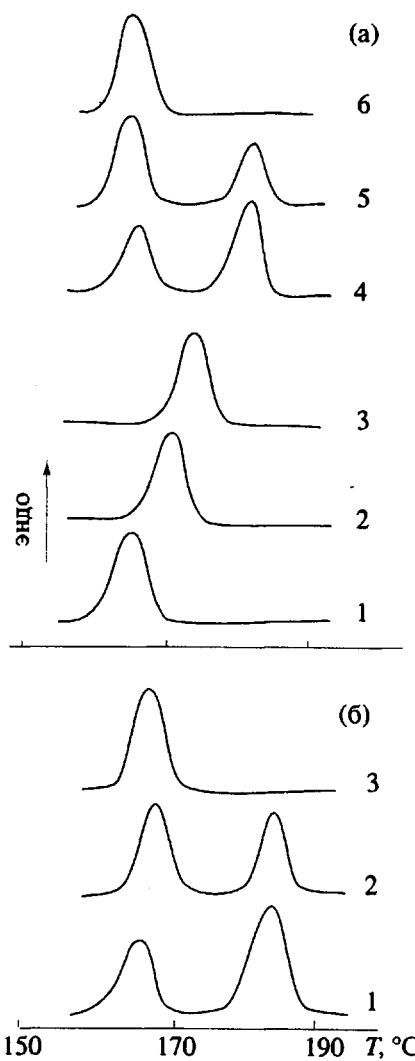


Рис. 1. Кривые плавления исходного и отожженного ПП. а: 1 – исходный ПП, 2–6 – порошок ПП, отожженный в течение 10 мин при комнатной температуре (2), при 145 (3), 165 (4), 170 (5) и 180°C (6); б: отжиг при 165°C в течение 10 (1), 30 (2) и 60 мин (3).

Таблица 1. Параметры структуры ПП в зависимости от условий обработки

Образец	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{\text{расплава}}$, °C	$T_{\text{отжига}}$, °C	α , %	l_{10} , нм	L , нм
ПП-1, порошок	172	170	–	67	22.5	–
ПП-1, порошок	172	200	–	67	22.5	–
ПП-1, порошок	172	240	–	70	22.5	–
ПП-2, порошок	172	200	165	75	21.5	26.5
ПП-2, пленка из порошка	165, 182	–	165	75	24.0	36.5
ПП-2, пленка из исходного ПП	165	–	165	71	20.0	17.0

температурах отжига, меньших, чем $T_{\text{пл}}$ необработанного ПП, кристаллическая структура порошка не претерпевает существенных изменений (рис. 1а, кривые 2, 3). По мере увеличения температуры или продолжительности времени отжига, видимо, происходит фракционирование кристаллитов по размерам и степени дефектности, о чем и свидетельствует появление двух пиков плавления (рис. 1а, кривые 4, 5; рис. 1б, кривая 2). При температуре 170°C и продолжительности отжига ~30 мин, являющимися критическими значениями, $T_{\text{пл}}$ порошка становится равной $T_{\text{пл}}$ исходного ПП (рис. 1а, кривая 6; рис. 1б, кривая 3).

Для оценки возможности существования в порошках преимущественной ориентации кристаллитов и определения типа ориентации исследовали рукавную пленку ПП, полученную в близких к УДВ условиях деформирования и кристаллизации расплава, однако при такой температуре, когда материал сохраняет еще сплошность, температура в экструдере немного выше температуры кристаллизации. На рис. 3а приведена фоторентгенограмма такой пленки. Видно, что значительная доля материала в ней имеет с-текстуру, т.е. кристаллиты ПП ориентированы осьми с вдоль направления экструзии. В этом состоит принципиальное отличие типа текстуры, реализуемой при УДВ и в традиционных технологиях при получении рукавных пленок. В последнем случае обычно наблюдается *a*- или *b*-текстура, когда в направлении течения расплава ориентированы *a* и *b* оси кристаллитов, что свидетельствует об относительно небольшой развернутости цепей в расплаве, кристаллизация которого приводит к складыванию цепей в направлении, перпендикулярном течению расплава [3].

В отличие от ПП получить мелкодисперсный порошок из ПЭВП при режимах течения и кристаллизации, реализуемых на данном оборудовании, не удается. При такой переработке ПЭВП получается лишь система хаотически переплете-

ненных коротких волокон. Фоторентгенограмма моноволокна, отделенного от общей массы ПЭВП, приведена на рис. 3б. Хорошо видно, что кристаллиты ПЭВП ориентированы осьми с преимущественно вдоль оси волокна или вдоль направления экструзии. Следовательно, и в данном случае, как и для ПП, реализуется с-текстура, свидетельствующая о сильной ориентации макромолекул ПЭ в расплаве. Однако истинная степень ориентации кристаллитов ПЭВП может быть существенно выше, так как моноволокно в свою очередь состоит из большого числа микрофибрилл, не строго параллельных друг другу, но спекшихся в процессе кристаллизации.

Отжиг ПЭВП, подвергнутого УДВ при 135°C, также приводит к увеличению $T_{\text{пл}}$ до 140°C, однако бимодального характера распределения кристаллитов с различной структурой, как в случае с ПП, не наблюдается, видимо, из-за небольшого интервала между $T_{\text{пл}}$ и равновесной $T_{\text{пл}}$.

В табл. 2 приведены величины поперечного размера кристаллитов l_{110} и большого периода L . Видно, что значения l_{110} и в необработанном ПЭВП ниже, чем после УДВ-переработки. Отжиг при 135°C приводит также к росту l_{110} и L , как это было и для ПП, что подтверждает общую картину формирования структуры ПП и ПЭВП, подвергнутых УДВ.

Высказанное ранее [2] предположение о возможности реализации в ходе процесса УДВ ориентационной кристаллизации было основано на приближенных количественных оценках степени деформации реализуемой при таком способе переработки и сопоставлении полученного значения с величиной критической степени деформации [4], необходимой для разворачивания цепей и перехода изотропного расплава в ориентированный. Проведенное в настоящей работе рентгенографическое исследование и обнаружение в ПП и ПЭВП с-текстуры прямо указывает на образование в ходе УДВ сильно ориентированного расплава, кристаллизация которого идет по механизму мультимолекулярного зародышеобразования кристаллитов по крайней мере двух типов [5]. Этот факт и подтверждают эксперименты по отжигу полученных порошков при температурах, близких к $T_{\text{пл}}$ исходных полимеров. В ходе такой термообработки структуры первого типа, подоб-

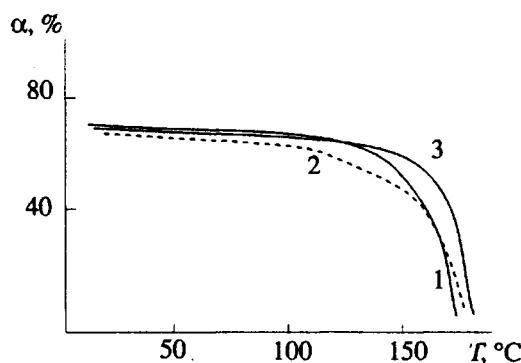


Рис. 2. Зависимость рентгеновской степени кристалличности α от температуры для ПП-2: 1 – пленка из исходного, необработанного ПП (отжиг при 165°C), 2 – порошок, 3 – пленка из порошка (отжиг при 165°C).

Таблица 2. Параметры структуры ПЭВП в зависимости от условий обработки

Образец	$T_{\text{пл}}$, °C	l_{110} , нм	L , нм
Пленка из исходного необработанного ПЭ, отожженного при 135 °C	135	21.0	23.0
Волокна после УДВ	139	24.0	29.0
Пленка из волокон, отожженных при 135 °C	140	31.0	–

ные пластинчатым кристаллам, возникающим при традиционной переработке из расплава и имеющие обычную для ПП и ПЭВП $T_{m\alpha}$ (165 и 135°C соответственно), начинают плавиться и образуют своеобразную непрерывную матрицу, в которой хаотически расположены кристаллиты со структурой второго типа. Последние представляют собой ориентационно закристаллизованные, вероятно распрымленные макромолекулы, температуры плавления которых (182 и 140°C) близки к равновесным для ПП и ПЭВП [6]. Получение такого своеобразного композиционного материала, усиленного статистически распределенными ориентированными микрофибрillами, видимо и объясняет рост модуля упругости и разрывной прочности в ~1.5 раза пленок из порошков по сравнению с пленками, полученными из исходного ПП [2].

Авторы выражают признательность А.В. Реброву за проведение малоугловых измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколов Н.С., Фридман М.Л. Будущее науки. М.: Знание, 1986.
2. Ерина Н.А., Потапов В.В., Компаниец Л.В., Куняниц М.И., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 766.
3. Марухин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
4. Литвина Т.Г., Ельяшевич Г.К., Баранов В.Г. // Полимерные строительные материалы. Казань, 1980. С. 40.
5. Литвина Т.Г. Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982.
6. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Л.: Химия, 1966.

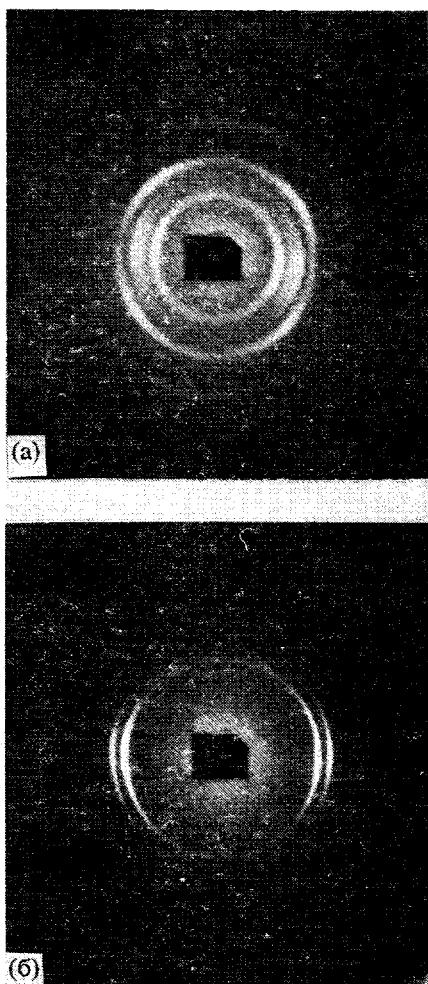


Рис. 3. Фоторентгенограммы образцов ПП (а) и ПЭВП (б), полученных в условиях переработки, близких к УДВ.

An X-Ray Scattering Study of Polyolefins Subjected to Elastic-Strain Powdering

S. A. Kuptsov*, N. A. Erina**, O. D. Minina*, E. V. Prut**, and E. M. Antipov***

* Moscow Pedagogical State University, Ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosyginaya 4, Moscow, 117977 Russia

*** Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – The structure of HDPE and isotactic PP subjected to elastic-strain powdering is studied by wide- and small-angle X-ray scattering. The texture of the powder particles shows that the orientation of crystallites in powders differs from that typical of polymer samples obtained by extrusion from the melt. Subsequent annealing of the polymers near their melting points recovers their structure, due to the melting of fine crystallites, and, as a result, enhances the mechanical properties of films prepared from these powders. A mechanism is suggested to describe the processes involved in elastic-strain powdering.