

УДК 541.64.536.7:532.5

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ ПОЛИПРОПИЛЕН-ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 1993 г. С. А. Купцов*, В. А. Жорин**, 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. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Kosыгина, 4

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

Поступила в редакцию 23.06.92 г.

Методом рентгеноструктурного анализа в больших углах исследована структура бикомпонентных смесей термодинамически несовместимых полимеров ПП и ПЭВП, подвергнутых пластическому течению на аппаратуре типа наковален Бриджмена в диапазоне давлений 1.0 - 4.0 ГПа и углах сдвига 100° - 1500°. При пластическом течении происходит эффективное разрушение кристаллитов дисперсной фазы до 2.0 - 4.0 нм. Построены диаграммы состояний системы ПП-ПЭВП в координатах: давление сжатия-состав, угол сдвига-состав, температура отжига-состав. Структурная гомогенизация полимеров определяется величиной сдвиговых деформаций и не зависит от давления в исследованном диапазоне.

Исследование структуры бикомпонентных смесей термодинамически несовместимых полимеров, таких как ПП и ПЭВП, посвящен ряд статей и монографий [1 - 5]. Как правило, одноосная пластическая деформация подобных систем в процессе их формования приводит к ориентации компонентов с сохранением аморфной и кристаллической фазы каждого из них [3 - 9]. Однако в более жестких условиях сдвигового деформирования, реализуемых, например, на наковальнях Бриджмена, в системах ПП-ПЭНП и ПП-СКЭП под действием высокого давления наблюдают образование однородной аморфной фазы [10, 11]. Кроме того, в результате такого воздействия было зафиксировано заметное разрушение кристаллитов дисперсной фазы [12].

В связи с этим систематическое изучение влияния условий пластической деформации на наковальнях Бриджмена на структуру бикомпонентных систем ПП-ПЭВП представляет интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изотактический ПП с $\bar{M}_w = 3.5 \times 10^5$, $\bar{M}_n = 7.7 \times 10^4$ и ПЭВП с $\bar{M}_w = 1.8 \times 10^5$, $\bar{M}_n = 1.22 \times 10^4$, а также их смеси, полученные смешением в одношнековом экструдере при 200°C. Гомополимеры и смеси прессовали при 200°C в диски радиусом 15 мм, толщиной 0.5 мм, а затем обрабатывали на наковальнях Бриджмена.

Давление сжатия p варьировали от 1 до 4 ГПа, а углы сдвига α - от 100° до 1500°. Постоянность сжатия составляла 10 с, а скорость вращения наковален равна 6 град/с.

Дифрактометрические исследования проводили на установке ДРОН-3 (CuK_{α} , фокусирующий монохроматор на первичном пучке, съемка на прохождение). Сканирование осуществляли со скоростью 1/8 град/мин. Исследовали центральные и периферийные участки дисков. Для устранения ориентационных эффектов из центральных или периферийных частей вырубали участки дисков диаметром 5 мм и из них набирали стопки пленок, различно ориентированных в плоскости диска.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены дифрактограммы полимеров и их смесей после пластического течения при $p = 1$ ГПа и $\alpha = 900^\circ$. После воздействия сдвиговых пластических деформаций наблюдается переход части кристаллитов ПЭВП, имевших ромбическую ячейку, в моноклинную фазу (рис. 1а, кривая з). В отличие от ПЭВП на дифрактограммах пластически деформированных дисков ПП отсутствуют рефлексы кристаллической фазы и наблюдаются два широких диффузных гало (рис. 1а, кривая а), свидетельствующие о потере трехмерного порядка в кристаллитах ПП, обусловленной нарушениями в упаковке его макромолекул.

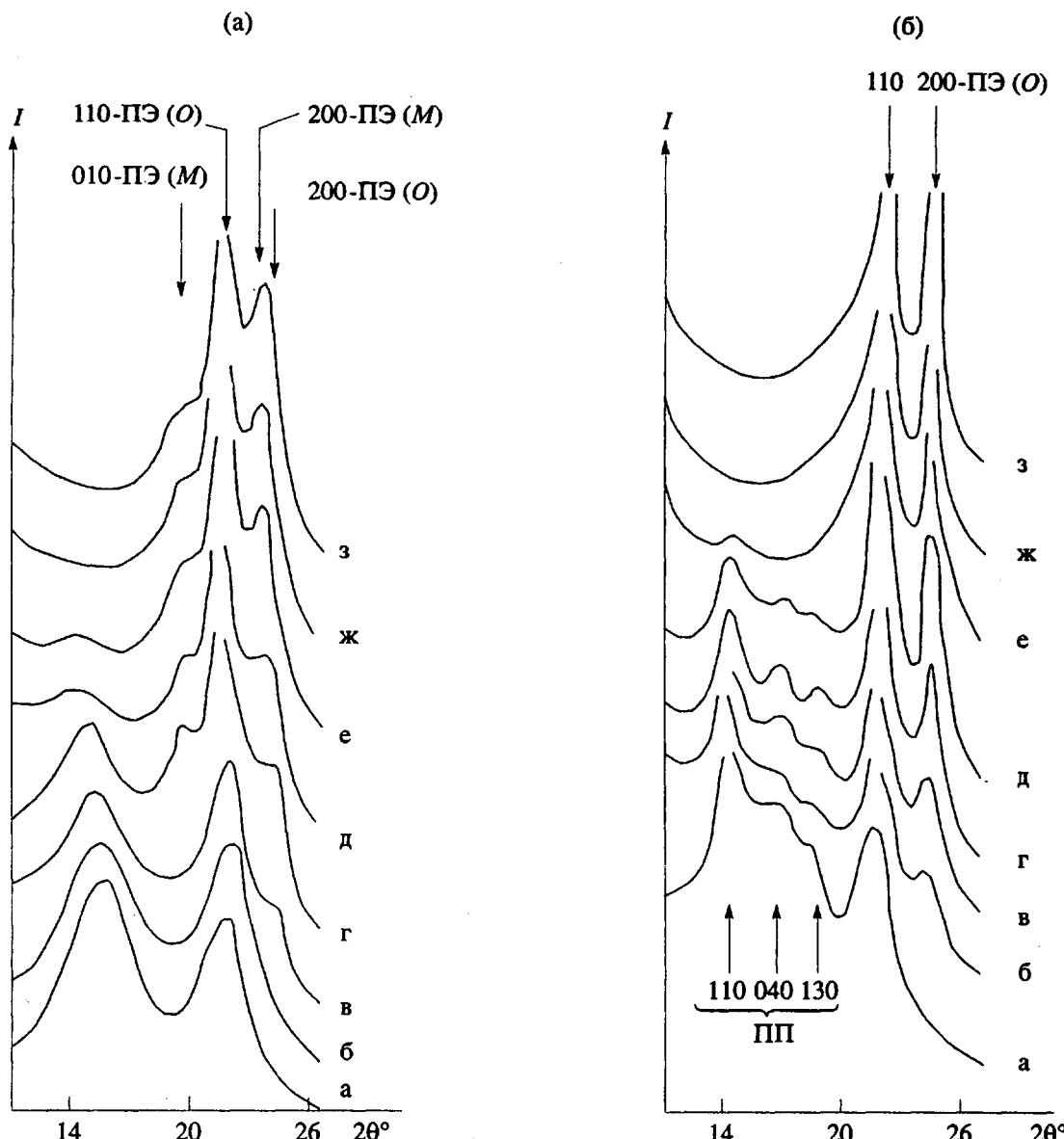


Рис. 1. Дифрактограммы исходных (а) и отожженных при 100°C (б) композиций ПП-ПЭ, подвергнутых деформации сжатия и сдвига на наковальнях Бриджмена (1 ГПа, 900°C). Состав композиций: 0 (а), 10 (б), 30 (в), 50 (г), 70 (д), 90 (е), 95 (ж) и 100% ПЭ (з).

Оценка поперечных размеров областей когерентности по полуширине диффузного рефлекса дает величину 2.0 - 4.0 нм. По-видимому, эти области можно назвать кристаллитами лишь условно, так как число молекул, их образующих, невелико, а граница раздела с аморфной фазой размыта.

В композициях средних составов хорошо идентифицируются ПЭВП и ПП (рис. 1а, кривые в - е). Однако при малых содержаниях дисперсной фазы (ПЭВП или ПП) их рефлексы на дифрактограммах экспериментально обнаружить не удается. Так, кристаллиты ПЭВП не идентифицируются, если его содержание не превышает 10 - 20% (кривая б). Аналогичный эффект характерен и для композиций, где дисперсной фазой является ПП,

если его содержание не превышает 10% (кривая ж). Это указывает на то, что пластическое течение при сжатии в сочетании со сдвиговыми деформациями более эффективно разрушает кристаллиты ПП в дисперсной фазе, чем в чистом гомополимере или при достаточно большом содержании ПП в композиции. Следует отметить, что характер дифракционных картин для центральных и периферийных участков дисков идентичен.

На рис. 2 приведены диаграммы состояний смеси ПП-ПЭВП в координатах давление сжатия-состав при угле сдвига 900° (рис. 2а). Области I соответствуют кривые з и ж на рис. 1а, свидетельствующие о том, что в данной области составов существуют кристаллиты ПЭВП и амор-

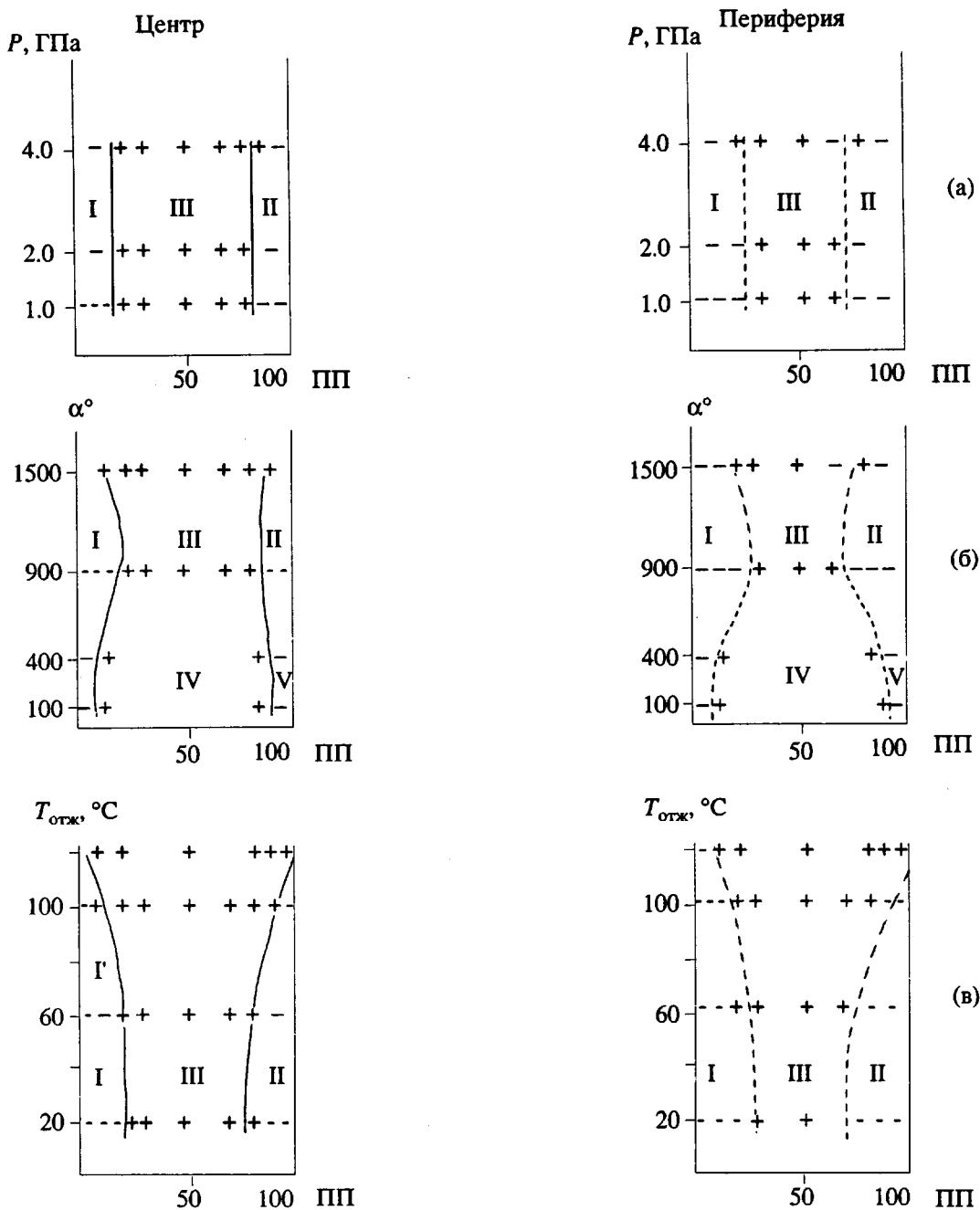


Рис. 2. Диаграммы состояний системы ПП-ПЭ для центральных и периферийных областей дисков в координатах давление сжатия-состав (а), угол сдвига-состав (б), температура отжига-состав (в). I, II, V – области, в которых наблюдается одна кристаллическая фаза (отмечены знаком “минус”), III, IV – области, в которых наблюдаются две кристаллические фазы (отмечены знаком “плюс”).

фные фазы ПЭВП и ПП. Области II – дифрактограммы а, б на рис. 1а, что указывает на наличие там частично упорядоченной мезофазы ПП [8] и аморфных областей ПП и ПЭВП. Область III – область существования кристаллитов и аморфной фазы ПЭВП, а также мезофазы и аморфной фазы ПП. Этой области составов соответствуют дифрактограммы в - е на рис. 1а. Таким образом, в областях I и II наблюдается структурная гомогенизация ПП-ПЭВП композиций. Важно отме-

тить, что в образцах, не подвергавшихся пластическому течению, кристаллиты дисперсной фазы уверенно идентифицируются даже при 2%-ном содержании этого компонента.

В пределах изменения давления сжатия от 1 до 4 ГПа граница областей гомогенизации не изменяется. Анализ дифрактограмм центральных и периферийных участков дисков показал, что на периферии эффект гомогенизации выражен несколько ярче, чем в центральных частях дисков,

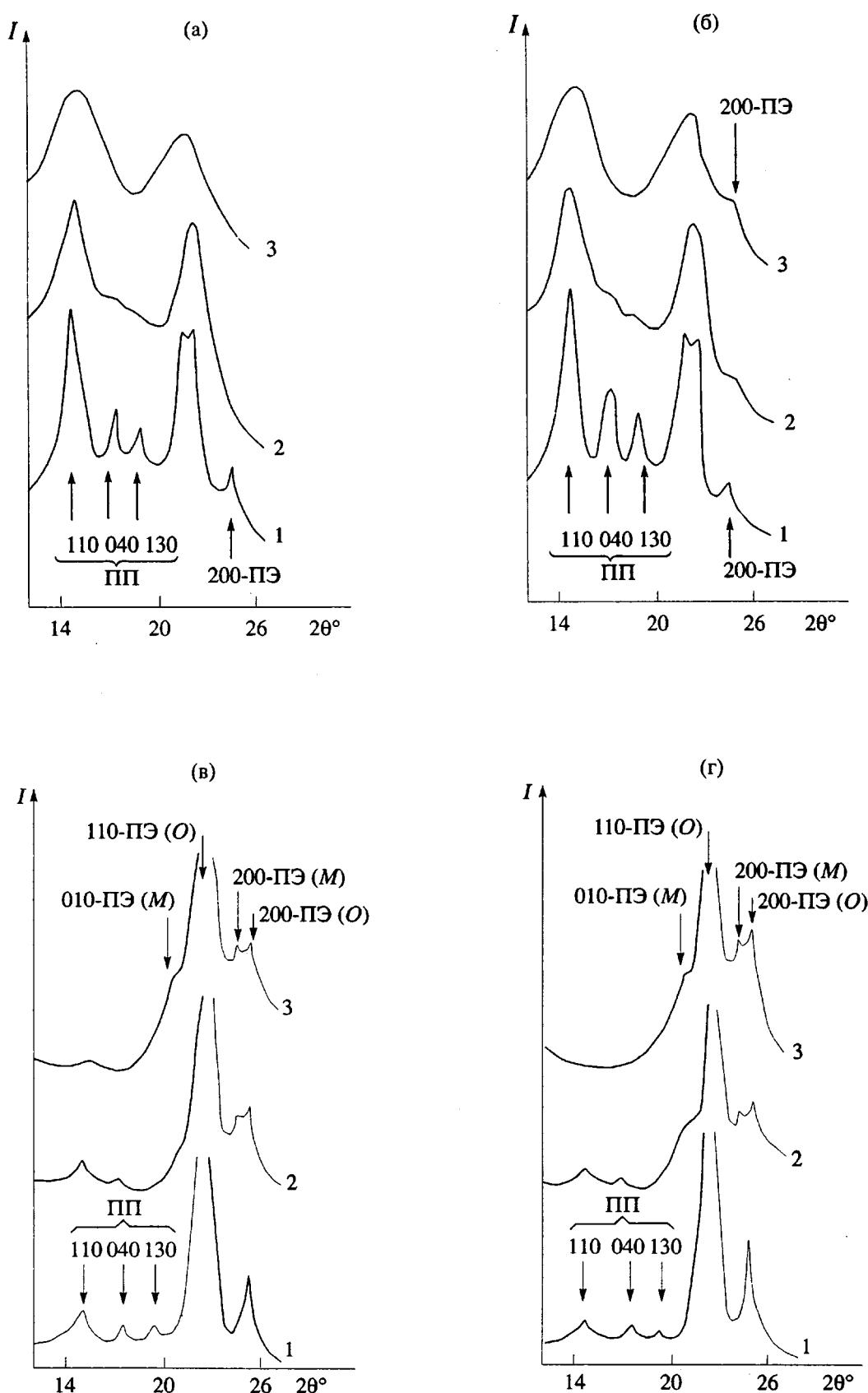


Рис. 3. Дифрактограммы недеформированных (1) и подвергнутых деформации сжатия (1 ГПа, 100°) (2, 3) композиций ПП-ПЭВП, содержащих 5 (а), 10 (б), 90 (в), 95% ПЭ (г).

по-видимому, из-за больших деформаций и скоростей сдвига.

Аналогичные состояния кристаллических и аморфных фаз для ПП и ПЭВП наблюдаются на диаграммах состояний смеси в координатах угол сдвига-состав (при постоянной величине давления сжатия в 1 ГПа), представленных на рис. 2б. Однако на этих диаграммах состояний можно выделить еще две области составов (IV и V), соответствующие небольшим углам сдвига 100° и 400°.

На рис. 3 представлены для сравнения дифрактограммы недеформированных (кривая 1) и подвергнутых при деформации сжатия 1 ГПа и сдвигу на угол 100° композиций ПП-ПЭВП различного состава для центральных (кривые 2) и периферийных (кривые 3) участков дисков. Хорошо видно, что пластическое течение материала диска в центральных областях приводит лишь к частичному разрушению и дроблению кристаллитов ПП, что проявляется в уширении рефлексов на рентгенограмме. Эффект разрушения кристаллитов при пластическом течении наиболее ярко выражен в периферийных частях дисков (рис. 3а - 3в, кривые 3). При малом содержании дисперсной фазы (5%) упорядоченные области ПП уже не идентифицируются. Как и в случае больших сдвиговых деформаций (рис. 1а), при угле сдвига в 100° кристаллиты дисперсной фазы (ПЭ или ПП) полностью разрушаются.

Из анализа дифрактограмм (рис. 1, 3) следует, что кристаллиты ПЭ удается разрушить полностью, если его содержание в матрице не превышает 5% (угол сдвига 100° и 400°) и 10 - 20% (угол сдвига 900° и 1500°), что никогда не удается сделать при обычной пластической деформации или хрупком разрушении, так как процессы рекристаллизации обеспечивают появление кристаллов.

На основании этого была построена диаграмма состояния системы ПП-ПЭ в координатах угол сдвига-состав для давления 1 ГПа (рис. 2б). В отличие от диаграммы состояний в координатах давление сжатия-состав (рис. 2а) в данном случае следует нанести на эту диаграмму области IV, где существуют кристаллиты и аморфная фаза ПЭ и ПП, а также области V, где существуют кристаллиты ПП и аморфные фазы ПП и ПЭ.

Таким образом, при давлениях ~1 - 4 ГПа процесс разрушения дисперсной фазы не зависит от величины давления сжатия. В то же время в интервале углов сдвига 400° - 900° происходит качественное изменение системы, что проявляется в расширении области ее "гомогенизации".

Дальнейшее увеличение этой области ограничено, вероятно, невозможностью достичь более высоких степеней дисперсности системы для данной пары полимеров. Именно с этим связано то обстоятельство, что в области инверсии фаз, когда начинает реализовываться структура двух непрерывных взаимопроникающих фаз с доста-

точно большими размерами фаз, всегда сосуществуют кристаллиты ПЭ и частично упорядоченные области ПП.

О высокой дисперсности фаз и сильном межкомпонентном взаимодействии в системе ПП-ПЭ, подвергнутых деформации сжатия и сдвига, свидетельствуют данные по влиянию отжига на структуру бикомпонентной системы (рис. 1б, 2в). Продолжительность отжига при всех температурах составляла 40 мин. Отжиг при 60°C никаких существенных изменений в структуру смесей не вносит. Повышение температуры отжига до 100°C приводит к плавлению кристаллитов ПЭВП с моноклинной упаковкой, так как их T_m значительно ниже, чем ромбических кристаллов. Наблюдается рост размеров кристаллитов ПЭВП с ромбической упаковкой и увеличение их доли за счет рекристаллизации части моноклинного ПЭВП. Рекристаллизация реализуется и в ПП, что способствует частичному восстановлению его моноклинной кристаллической фазы.

Увеличение $T_{отж}$ до 120°C ведет к расширению области сосуществования кристаллитов ПП и ПЭ, что хорошо видно из диаграммы состояний в координатах $T_{отж}$ -состав (рис. 2в). Однако и в этом случае интенсивность рекристаллизационных процессов в дисперсной фазе отличается от их протекания в матрице. Так, при $T_{отж} = 120°C$, в смеси состава 5% ПП-95% ПЭВП кристаллиты ПЭВП не видны, хотя эта температура отжига близка к температуре плавления ПЭ.

Таким образом, в результате воздействия интенсивных пластических деформаций в бикомпонентной системе термодинамически несовместимых полимеров ПП-ПЭВП удается разрушить кристаллиты дисперсной фазы (ПЭВП или ПП). Показаны условия процесса механического воздействия на систему, при которых реализуется такое гомогенное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Плохоцки А. // Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 2.
- Липатов Ю.С., Шилов В.В., Томза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982.
- Combes A., Cannon C.G., Keller A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. N. 11. P. 1957.
- Kojima M., Satake H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. N. 2. P. 285.
- Sherman E. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. N. 12. P. 4014.
- Попов В.П., Купцов С.А., Антипов Е.М., Немкач Л.А., Ремизова А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 52. № 10. С. 723.
- Купцов С.А., Антипов Е.М., Ремизова А.А., Попов В.П. // Коллоид. журн. 1984. № 4. С. 791.
- Popov V.P., Antipov E.M., Kuptsov S.A., Kuzmin N.N., Bezruk L.I., Frenkel S.Ya. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. N. 3. P. 131.

9. Ерина Н.А., Компаниец Л.В., Крючков А.Н., Куняц М.И., Прут Э.В. // Механика композит. материалов. 1988. № 4. С. 609.
10. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 8. С. 606.
11. Жорин В.А., Миронов Н.А., Александрова Т.А., Крючков А.Н., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 8. С. 606.
12. Купцов С.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Жорин В.А., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 529.

Phase Diagrams for Polypropylene–High Density Polyethylene after High Pressure-Induced Plastic Flow

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

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

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygina Ul. 6, Moscow, 117977 Russia

***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117912 Russia

Abstract – Structure of bicomponent blends of thermodynamically incompatible PP and HDPE, subjected to plastic flow on the Bridgman anvils at pressures ranging from 1.0 to 4.0 GPa and shear angles 100 - 1500°, was examined using wide-angle X-ray scattering. During the plastic flow, the crystallites of the disperse phase were effectively deteriorated to the size of 2.0 - 4.0 nm. The following diagrams were plotted: compression pressure–composition, shear angle–composition, and annealing temperature–composition. Structural homogenization of the polymers was controlled by the shear strain and was independent of the applied pressure, at least within the examined range of pressures.