

УДК 541.64:539.2

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

© 1996 г. Г. В. Козлов*, В. А. Белошенко*, В. Г. Слободина*, Э. В. Прут**

* Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины
340114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

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

Поступила в редакцию 19.06.95 г.

Исследована структура и механические свойства экструдатов сверхмолекулярного полиэтилена. Показано, что степень кристалличности полимера линейно возрастает с увеличением степени вытяжки. При этом степень кристалличности, определенная по плотности, выше, чем из данных рентгеновских измерений. С увеличением степени вытяжки наблюдается более интенсивный, чем линейный, рост модуля упругости. Термическая усадка экструдатов зависит от степени вытяжки. Полученные результаты проанализированы в рамках модели частично кристаллического полимера, предполагающей наличие кристаллической, аморфной и межфазной областей.

Одним из перспективных методов получения жестких и прочных изделий из кристаллизующихся полимеров является экструзия в твердом состоянии, при которой материал подвергается одновременному воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций [1–3]. Как правило экструзии подвергают монолитизированные полимерные заготовки. Это усложняет переработку полимеров с высокой вязкостью расплава, когда применение традиционных способов и стандартного оборудования для монолитизации заготовок невозможно. Нами был предложен новый способ переработки в твердом состоянии, позволяющий решить данную проблему. Этот способ – плунжерная экструзия порошковой заготовки – основан на совмещении процессов монолитизации и ориентационной вытяжки [4]. Исследование свойств экструдатов сверхмолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и полимеризационно наполненных полиэтиленовых композитов показало, что при таком способе переработки удается значительно повысить упругие и прочностные характеристики материалов по сравнению с достижимыми прессованием [5]. Полученный результат был связан с возникновением ориентированной структуры, однако динамика ее формирования не обсуждалась.

Цель настоящей работы – изучение структуры аморфной и кристаллической фаз СВМПЭ при экструзии порошковой заготовки для выяснения механизма перестройки структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали СВМПЭ с $M \sim 10^6$. Экструзию осуществляли при 403 К в тех же условиях, что и

в работе [5]. Степень вытяжки λ изменяли использованием фильтров различного диаметра и рассчитывали по формуле $\lambda = d_3^2/d_\Phi^2$, где d_3 , d_Φ – диаметры заготовки и фильтров соответственно. Контрольные образцы ($\lambda = 1$) получали прессованием при 433 К и давлении 100 МПа.

Деформационно-прочностные характеристики полученных образцов изучали методом трехточечного изгиба на образцах цилиндрической формы диаметром 4.5 мм с базовой длиной 30 мм. Испытания проводили при 293 К и скорости перемещения зажимов испытательной машины 5 мм/мин, что соответствовало максимальной скорости деформации 2.5×10^{-3} с⁻¹.

Рентгеноструктурные исследования¹ выполняли на аппарате ДРОН-3 по методу Брэгга–Брэггетано в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 28° . Использовали $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni-фильтром. Определение степени кристалличности проводили на измельченных экструдатах СВМПЭ. Степень кристалличности слабо зависит от радиуса экструдата за исключением тонкого поверхностного слоя. “Рентгеновскую степень” кристалличности K_p находили по отношению площадей, занимаемой пиками и аморфным гало на кривой рентгеновского рассеяния, с последующим уточнением по методике [6].

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в смеси изопропанол–вода. Объемную степень кристалличности K_v определяли из измерения плотности по методу [7].

Термическую усадку осуществляли выдержкой образцов в глицерине при фиксированной

¹ Выполнены Э.Н. Кузнецовым.

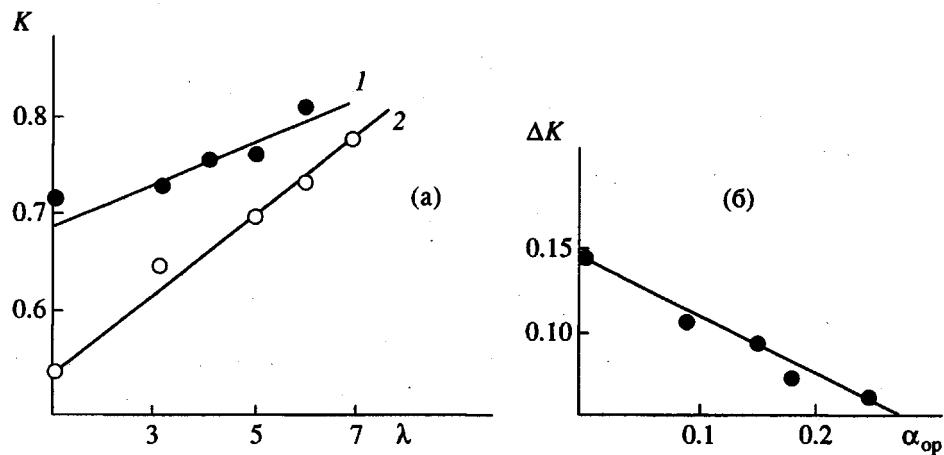


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности K для СВМПЭ от степени вытяжки λ , полученная по данным измерений плотности K_n (1) и рентгеновской дифракции K_p (2) (а) и зависимость $\Delta K = K_n - K_p$ от увеличения доли кристаллической фазы α_{op} , вычисленная из рентгеновских измерений (б).

температура нагревания. Величину усадки Ψ рассчитывали по формуле $\Psi = (d_n^2 - d^2)/d_n^2$, где d_n и d – диаметры экструдата до и после нагревания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены зависимости степени кристалличности СВМПЭ от кратности вытяжки λ , полученные разными методами. Видно, что $K_p < K_n$. Наблюданное различие величин K_p и K_n согласуется с имеющимися в литературе данными [8, 9] и может иметь два объяснения. Согласно работе [8], рентгеноструктурный анализ дает так называемую геометрическую степень кристалличности, поскольку макромолекулы, расположенные параллельно друг другу, но не образующие трехмерной упорядоченности, воспринимаются этим методом как неупорядоченные области. В то же время при дилатометрических измерениях такие области дают вклад в рассчитываемую величину кристаллической фазы. Манделькерн [9] высказал иную точку зрения, предполагающую, что обсуждаемое различие вызвано присутствием межфазных областей, обладающих частичным порядком. В этих областях происходит плавный переход от дальнего порядка (кристаллическая фаза) к беспорядку (аморфные прослойки). Таким образом, величина $\Delta K = K_n - K_p$ определяет долю либо ориентированных макромолекул в некристаллических областях, либо межфазных областей [9].

Увеличение λ приводит к повышению степени кристалличности СВМПЭ (рис. 1а), т.е. имеет место ориентационная кристаллизация. Величину увеличения кристаллической фазы α_{op} можно выразить как разность величин K , соответствующих произвольной степени вытяжки λ и $\lambda = 1$. На рис. 1б показана зависимость ΔK от α_{op} , рассчи-

танная по данным рентгеновской дифракции. Применение K_p для определения α_{op} обусловлено тем, что величина K_p дает истинную характеристику орторомбической кристаллической фазы без учета частичной упорядоченности в некристаллических областях и в силу этого обстоятельства является более точной, чем K_n . Оказалось, что значения ΔK недеформированных образцов СВМПЭ (если под ними понимать долю межфазных областей) близки к установленным ранее Манделькерном [9].

Известно [7], что все нерегулярные строения макромолекул в процессе кристаллизации отгоргаются из формирующихся кристаллитов в некристаллические области. Такими нерегулярностями могут быть зацепления различного типа [10]. Сетка таких зацеплений в СВМПЭ очень плотная вследствие его большой ММ [7, 10]. В связи с этим представляет интерес сравнение результатов измерений плотности СВМПЭ с данными аналогичных измерений в работе [11], выполненных на экструдатах ПЭВП с индексом расплава, равным 24. Данный ПЭВП имеет сравнительно небольшую ММ и поэтому практически не содержит межфазных областей [12]. Для СВМПЭ плотность экструдатов при изменении λ от 4 до 6 возрастает на $10 \text{ кг}/\text{м}^3$, а для ПЭВП она не превышает $4 \text{ кг}/\text{м}^3$ при изменении λ от 5 до 11.3. Таким образом, данные по изменению ΔK от α_{op} (рис. 1б) и различной интенсивности увеличения плотности СВМПЭ и ПЭВП с ростом λ свидетельствуют с большей вероятностью в пользу того, что ΔK характеризует величину относительной доли межфазных областей.

На рис. 2а приведены зависимости модуля упругости E от λ для СВМПЭ и ПЭВП, полученные при испытаниях на сжатие, изгиб, растяжение. Как видно, эти зависимости подобны друг

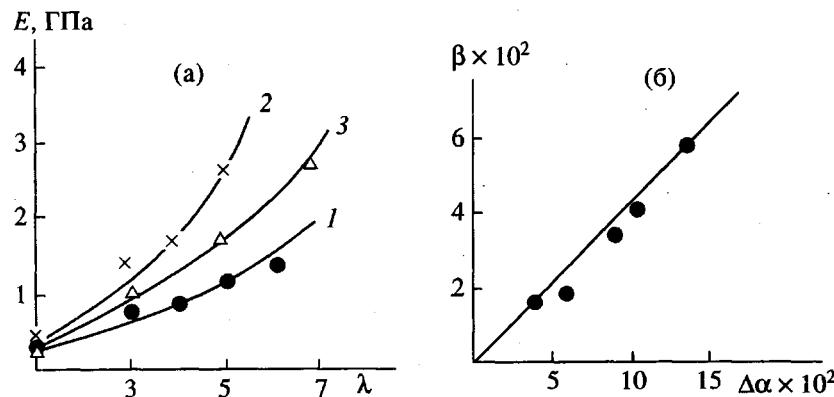


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E для СВМПЭ, полученная при сжатии (1) [5] и изгибе (2), и для ПЭВП, полученная при растяжении (3) [11], от степени вытяжки λ (а) и зависимость доли проходных цепей β , вычисленная по формуле (1), от доли закристаллизовавшихся межфазных областей $\Delta\alpha$ (б). Пояснения в тексте.

другу², причем с увеличением λ имеет место нелинейное возрастание модуля упругости. Как показано в работе [13], существуют две предельные модели, описывающие распределение напряжений в ориентированных частично кристаллических полимерах. Модель I предполагает существование однородного распределения напряжений в кристаллическом блоке, когда проходные цепи достаточно равномерно распределены по образованным в процессе вытяжки микрофибрillам. Модель II предполагает полную независимость проходных цепей и кристаллических блоков с чередованием внутренних частей кристаллов и аморфных слоев, не содержащих проходных цепей. Наблюдаемый на рис. 2а тип зависимости $E(\lambda)$ соответствует модели I [13]. В этом случае объемная доля β , занятая проходными цепями, рассчитывается по упрощенной модели Такаянаги [13]

$$\beta = \frac{E}{E_{kp}(1-K_p)}, \quad (1)$$

где E_{kp} – аксиальный модуль упругости кристаллической компоненты, равный 225 ГПа [13].

На рис. 2б показана зависимость величины β от доли закристаллизовавшихся межфазных областей $\Delta\alpha$. Последний параметр определяли как разность значений ΔK при $\lambda = 1$ и произвольном λ . В качестве E взяты значения модуля упругости, рассчитанные из результатов испытаний на сжатие [5].

Между величинами β и $\Delta\alpha$ наблюдается линейная корреляция, причем прямая проходит через начало координат. Это означает, что межфазные области принимают активное участие в формиро-

² Данные для ПЭВП с индексом расплава 0.6, т.е. для образца с относительно высокой $M = 2 \times 10^5$ [12], взяты из работы [11].

вании системы проходных цепей в экструдированном СВМПЭ. Из зависимости $\beta(\Delta\alpha)$ следует, что около 45% макромолекул в межфазных областях являются проходными цепями. Полученный результат достаточно хорошо согласуется с теоретическими [14] и экспериментальными оценками [15] Флори и Юна.

Частично кристаллические полимеры имеют некоторый температурный интервал плавления, что указывает на разную степень совершенства различных компонентов кристаллической фазы [16]. Исходя из рассмотренных выше результатов, для экструдированного СВМПЭ можно выделить две такие компоненты: исходную кристаллическую фазу, преобразованную деформированием [17], и кристаллическую фазу, возникшую в результате ориентационной кристаллизации α_{op} . В свою очередь последняя состоит из закристал-

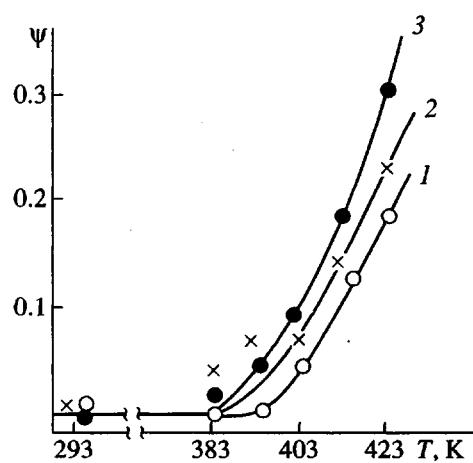


Рис. 3. Зависимость термической усадки ψ от температуры T для СВМПЭ при $\lambda = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

Взаимосвязь между структурными характеристиками экструдатов СВМПЭ и термоусадкой

λ	α_{op}	$\Delta\alpha$	T, K	Ψ
3	0.095	0.035	403/413	0.046/0.130
4	0.140	0.054	403/413	0.060/0.136
5	0.245	0.074	403/413	0.089/0.181

лизованных аморфных участков и закристаллизованных межфазных областей $\Delta\alpha$.

На рис. 3 приведены зависимости величины термической усадки экструдатов СВМПЭ от температуры для различных λ . Этот процесс начинается с 393 К и продолжается до потери формы образцов вследствие их плавления при 423 К. Столь высокая термостабильность экструдированного СВМПЭ обусловлена тем, что ход усадки определяют кристаллические области [3, 18]. В таблице приведены величины Ψ для двух температур (403 и 413 К) при различных λ , а следовательно, разных α_{op} и $\Delta\alpha$. Анализ данных показывает, что при обеих температурах Ψ увеличивается с ростом α_{op} и $\Delta\alpha$. При этом абсолютные значения Ψ и соответствующие им α_{op} и $\Delta\alpha$ примерно равны. Указанные обстоятельства позволяют предположить следующую последовательность плавления разных структурных компонент кристаллической фазы экструдированного СВМПЭ. При 393 К начинается плавление наименее совершенных кристаллических областей, которое завершается при 403 К (таблица). Относительно высокая степень их несовершенства обусловлена наличием в межфазных областях большого числа нерегулярностей цепей, отторгаемых из кристаллитов. В интервале 403–413 К происходит плавление закристаллизованных в процессе ориентации аморфных областей, где нерегулярностей заметно меньше и, следовательно, степень их совершенства выше. И наконец, при 423 К происходит плавление части исходной кристаллической фазы, вследствие чего образцы теряют свою форму.

Таким образом, приведенные результаты позволяют описать структурные изменения СВМПЭ при экструзии в твердом состоянии в рамках модели частично кристаллических полимеров, предполагающей наличие у него, кроме кристаллической и аморфной фаз, межфазных областей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захариадес А.Е., Мид В.Т., Портнер Р.С. // Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чиффери А., Уорда И. Л.: Химия, 1983. С. 63.
2. Ениколопян Н.С., Береснев В.И., Мясников Г.Д., Прут Э.В., Цыганков С.А., Крючков А.Н., Шишкова Н.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 368.
3. Prut E.V. // High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed by Kovarskii A.L. Boca Raton: CRC Press, 1994.
4. Белошенко В.А., Слободина В.Г., Гринев В.Г., Прут Э.В. А. с. 1839148 А1 СССР, 1991.
5. Белошенко В.А., Гринев В.Г., Кузнецов Э.Н., Новокишинова Л.А., Слободина В.Г., Кудинова О.И., Рудаков В.М., Тарасова Г.М. // Физика и техника высоких давлений. 1994. Т. 4. № 1. С. 23.
6. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
7. Seguela R., Rietch F. // J. Mater. Sci. 1988. V. 22. № 10. P. 415.
8. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марухин В.А., Мясникова Л.П., Попов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
9. Mandelkern L. // Polym. J. 1985. V. 17. № 1. P. 337.
10. Popli R., Mandelkern L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 3. P. 441.
11. Цыганков С.А., Шишкова Н.В., Береснев В.И. // Физика и техника высоких давлений. 1985. № 19. С. 57.
12. Мацуков Н.И., Сердюк В.Д., Козлов Г.В., Овчаренко Е.М., Гладышев Г.П., Водахов А.Б. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода. Препринт. М.: ИХФ АН СССР, 1990.
13. Петерлин А. // Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чиффери А., Уорда И. Л.: Химия, 1993.
14. Flory P.J., Yoon D.Y., Dill K.A. // Macromolecules. 1984. V. 6. № 4. P. 862.
15. Yoon D.Y., Flory P.J. // Polymer. 1977. V. 18. № 5. P. 509.
16. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
17. Цыганков С.А., Хануков И.Ю., Шишкова Н.В., Мясников Г.Д., Береснев В.И. // Физика и техника высоких давлений. 1986. № 23. С. 70.
18. Imada K., Yamamoto T., Shigematsu K., Takayanagi M. // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. № 6. P. 537.

Structural Changes in Ultra-High-Molecular-Mass Polyethylene During Solid-Phase Extrusion

G. V. Kozlov*, V. A. Beloshenko*, V. G. Slobodina*, and E. V. Prut**

* Donetsk Institute of Physical Engineering, National Academy of Sciences of the Ukraine
ul. R. Luksemburg 72, Donetsk, 340114 Ukraine

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—Structure and mechanical properties of the extruded samples of ultra-high-molecular-mass polyethylene were studied. The degree of crystallinity of polymer samples was shown to increase linearly with an increase in the draw ratio. The degree of crystallinity, as estimated by density measurements, was found to be higher than that estimated from X-ray studies. With increasing draw ratio, an increase in elastic modulus was greater than that predicted by the linear dependence. Thermal shrinkage of the extruded samples was shown to be controlled by their draw ratio. Experimental evidence was examined in terms of the model for semicrystalline polymers, according to which a semicrystalline polymer is composed of the crystalline, amorphous, and interfacial regions.