

УДК 541.64.539.3

# ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ<sup>1</sup>

© 2001 г. В. А. Жорин\*, М. Р. Киселев\*\*, В. И. Ролдугин\*\*

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

\*\*Институт физической химии Российской академии наук  
117915 Москва, Ленинский пр, 31

Поступила в редакцию 19.12.2000 г.  
Принята в печать 29.01.2001 г.

Методом ДСК исследован процесс формирования кристаллической фазы ПЭВП в смесях с различными окислами металлов после пластического деформирования смеси под высоким давлением. Плавление ПЭВП в обработанных под давлением смесях характеризуется двумя близко расположенным пиками. Суммарная удельная энталпия плавления для некоторых смесей достигала 200–270 Дж/г. При повторном нагревании таких образцов при плавлении ПЭВП возникает одиночный пик, причем в этом случае удельная энталпия плавления лишь немногого меньше, чем при первичном нагревании.

## ВВЕДЕНИЕ

Электрофизические условия, в которых происходит формирование структуры полимеров при пластическом течении под высоким давлением, существенно влияют на свойства полимеров. Оказалось, что микротвердость полиолефинов зависит от материала наковален, на которых проводили обработку, а также от того, были ли наковальни заземлены или изолированы [1, 2]. Магнитное поле, приложенное к образцам в процессе деформирования под высоким давлением, влияло на микротвердость [1] и на акустические свойства полимеров [3, 4]; в случае смесей на основе ПЭВП магнитное поле оказывало также влияние на энталпию плавления ПЭВП [5]: при наложении поля энталпия плавления уменьшалась.

Воздействие давления до 2 ГПа на полимеры приводит к увеличению диэлектрической проницаемости в 2–2.5 раза. Более существенные изменения электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости и проводимости) при сжатии испытывают различные неорганические соединения. Так, по данным работы [6], при пластическом деформировании под высоким давлени-

ем смесей порфиринов с окислами или солями металлов происходила диссоциация окислов и солей, в результате чего наблюдали образование металлокомплексов порфиринов.

В работе [7] было установлено, что присутствие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{CuO}$  в ПЭВП в процессе пластического течения под высоким давлением оказывает влияние на процесс плавления ПЭВП: на термограммах регистрировали бимодальные пики, что свидетельствует о формировании в полимере в процессе пластического деформирования системы структур двух типов.

Представляет интерес исследовать процесс фазообразования ПЭВП в смесях с другими окислами при их пластическом деформировании под высоким давлением.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом ДСК исследовали поведение ПЭВП в смесях с различными окислами после пластического деформирования под высоким давлением. Использовали реакторный порошок сверхвысокомолекулярного ПЭ ( $M_w = 1.8 \times 10^6$ , степень кристалличности 40–45%,  $T_{\text{пл}} = 130^\circ\text{C}$ ), полученный на модифицированном катализаторе Циглера–Натта. В качестве неорганических матриц были

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33099).

выбраны различные окислы:  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiQ_2$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $Bi_2O_3$ .

Исходные смеси ПЭВП с окислами готовили перемешиванием в ступке, а затем смеси подвергали пластическому деформированию под давлением 2 ГПа на наковальнях из стали ХВГ при комнатной температуре. Анализ образцов после обработки под давлением проводили на микрокалориметре МАС-ДСМ-2М; скорость нагревания 8 град/мин, масса образцов 50 мг.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены участки термограмм смесей ПЭВП с некоторыми окислами. Во всех слу-

чаях после обработки под давлением процесс плавления смещался в сторону низких температур и описывался бимодальной кривой. Наиболее сильное смещение по температурной шкале наблюдалось для смесей с  $Nd_2O_3$ . Сдвиг температур пиков плавления во всех случаях составлял 8–9°C. Обращает на себя внимание тот факт, что соотношение интенсивностей низкотемпературного и высокотемпературного пиков монотонно изменяется по мере увеличения порядкового номера металла в периодической таблице элементов.

Ниже приведены данные об энталпиях плавления для некоторых смесей ПЭВП с окислами, полученные из термограмм по первому циклу нагревания образцов.

Оксид	$MgO$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$CaO$	$TiO_2$	$Fe_2O_3$	$NiO$	$Y_2O_3$	$B_2O_3$	$Nd_2O_3$
$\Delta H$ , Дж/г	210	190	270	145	150	190	200	150	195	155

Для исходного ПЭВП удельная энталпия плавления  $\Delta H = 130$  Дж/г; после обработки под давлением, согласно работе [6], она возрастила до 160–180 Дж/г, а в смеси с содержанием ПЭНП 80% составляла всего 70 Дж/г. Если сравнивать именно смеси, то можно сказать, что окислы приводят к существенному увеличению энталпии плавления, а в случае  $MgO$  и  $SiO_2$  – к аномально высокому увеличению.

Известно, что обработка при высоком давлении ухудшает кристаллическую структуру твердых тел любой химической природы, в том числе полимеров. Особенно сильно разрушение кристаллической структуры протекает в двухкомпонентных смесях. Эти данные не позволяют связать установленное увеличение энталпии плавления в ПЭВП с повышением степени кристалличности полимера.

В работе [6] было предположено, что рост энталпии плавления ПЭВП после пластического деформирования под высоким давлением связан с перестройкой аморфной фазы. Если бы причина была именно в этом, то тогда следует принять, что в случае смесей ПЭВП с  $SiO_2$  происходит образование кристаллического полимера.

Уменьшение  $T_{пл}$  может быть связано с частичным нарушением кристаллической структуры, а бимодальный характер процесса плавления обусловлен, возможно, появлением в образцах центров кристаллизации еще одного типа, на которых протекает параллельный процесс формирования кристаллической фазы полимера.

Измеряемая в эксперименте энталпия плавления является мерой энергии, которую необхо-

димо затратить на преодоление межмолекулярного взаимодействия для разрушения кристаллической структуры полимера. Если каким-либо

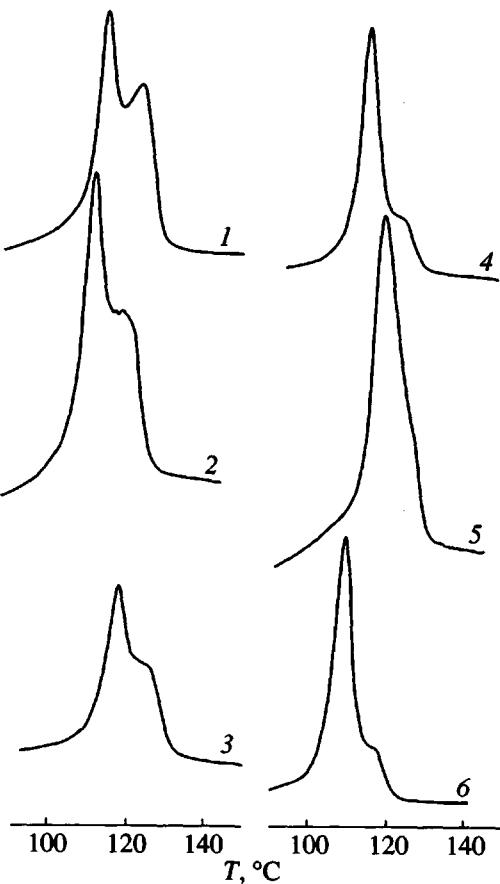


Рис. 1. Термограммы смесей ПЭВП с  $SiO_2$  (1),  $Fe_2O_3$  (2),  $NiO$  (3),  $Y_2O_3$  (4),  $Bi_2O_3$  (5),  $Nd_2O_3$  (6).

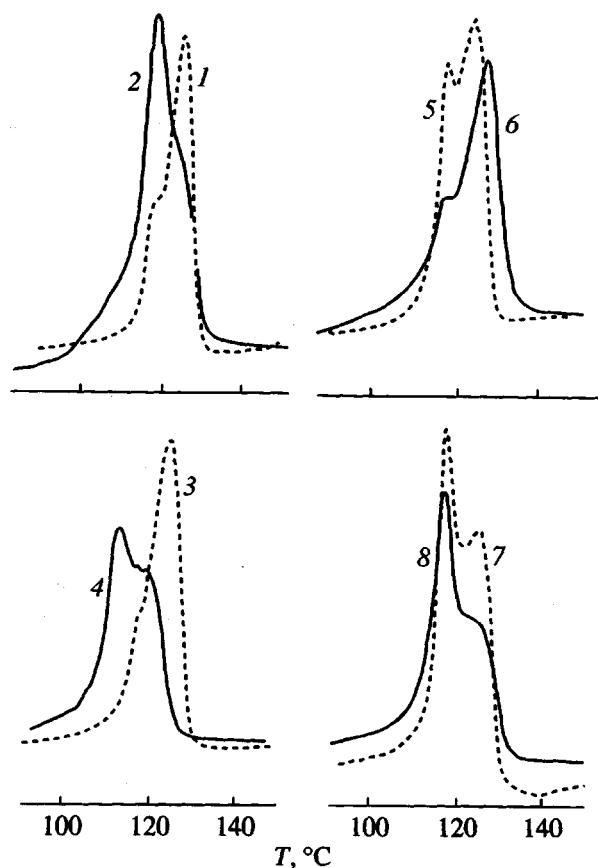


Рис. 2. Термограммы смесей ПЭВП с различным содержанием некоторых окислов: 1 – 40% CuO, 2 – 80% CuO, 3 – 40% TiO<sub>2</sub>, 4 – 80% TiO<sub>2</sub>, 5 – 40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 – 80% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7 – 40% CaO, 8 – 80% CaO.

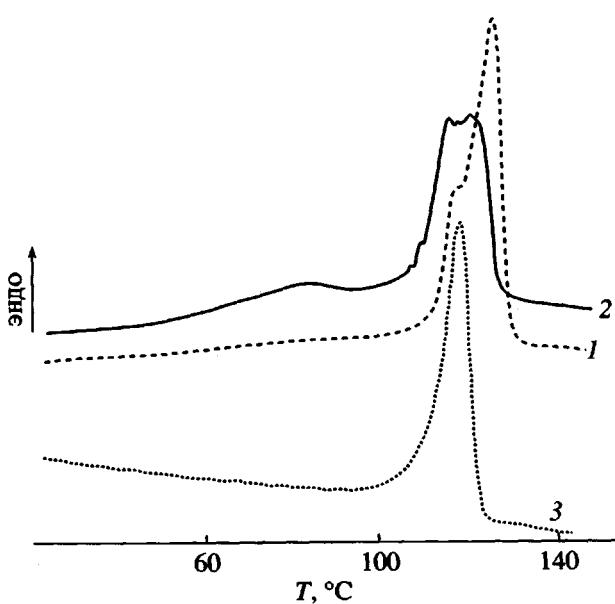


Рис. 3. Термограммы смесей ПЭВП с разным NaCl 40 (1) и 80% (2); 3 – повторное нагревание образца 2.

способом увеличить межмолекулярное взаимодействие, не изменяя в то же время кристаллическую структуру, то следует ожидать повышения энергии, требуемой для разрушения кристаллической структуры.

На рис. 2 приведены участки термограмм смесей ПЭВП с разным содержанием некоторых окислов. Как видно, в случае смесей с CuO и TiO<sub>2</sub> уменьшение концентрации окислов в образцах приводит к изменению отношения интенсивностей пиков на противоположное, а в случае смесей с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO происходит лишь рост менее интенсивного пика. Из всех исследованных в данной работе окислов только у Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> низкотемпературный пик меньше, чем высокотемпературный.

Для всех исследованных смесей бимодальный характер термограмм наблюдали только при первом цикле нагревания: при втором цикле нагревания одних и тех же образцов на термограммах присутствовали одиночные хорошо сформированные пики с максимумами в диапазоне 118–123 °C и энталпиями плавления на ~10% меньше, чем при первом цикле нагревания. Таким образом, установленное необычное поведение смесей ПЭВП с окислами, регистрируемое при первичном нагревании, метастабильно. В то же время то, что  $T_{\text{пл}}$  ПЭВП в смесевых образцах и после переплавления остается ниже, чем в исходном ПЭВП, указывает на сильные изменения в полимере. Возможно, что решетка все равно остается дефектной из-за влияния на процесс кристаллизации окружения – большого числа частиц второго компонента.

Одним из возможных объяснений формирования в ПЭВП двухкомпонентной системы в присутствии окислов металлов является образование в процессе деформирования под давлением сильно поляризованных или диссоциированных состояний молекул окислов; в этом случае заряженные центры могут служить центрами кристаллизации. Косвенным подтверждением такому механизму является образование двухкомпонентной системы в смесях ПЭВП с NaCl (рис. 3).

На термограммах видно, что изменение концентрации NaCl сопровождается изменением соотношения интенсивностей компонентов и их смешению в низкотемпературную область. На термограмме смеси с 80% NaCl присутствует также широкий пик, соответствующий плавлению мелких кристаллитов; аналогичный пик на термограммах смесей с 40% NaCl выражен крайне слабо. Как и в случае смесей ПЭВП с окислами металлов, переплавление образцов приводит к формированию однородной структуры с  $T_{\text{пл}} = 118^{\circ}\text{C}$ . Если в первом

цикле нагревания энталпия плавления высокотемпературного (бимодального) пика составила 145 Дж/г, то при повторном нагревании она равнялась 140 Дж/г, т.е. практически не изменялась. При содержании NaCl 40% энталпия плавления при первом нагревании составляла 180 Дж/г, а при вторичном нагревании – 160 Дж/г.

Таким образом, при использовании в смесях ионных соединений (окислов и солей) изменения структуры в ПЭВП весьма устойчивы: уменьшение  $\Delta H$  в ПЭВП после переплавления смесевых образцов невелико и практически не изменяется после последующих переплавлений. Такая температурная устойчивость, по-видимому, связана с интенсивным межфазным взаимодействием полимер–наполнитель на границах раздела фаз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 4. С. 502.
2. Жорин В.А., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 700.
3. Жорин В.А., Волкова А.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1862.
4. Жорин В.А., Волкова А.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1868.
5. Жорин В.А., Свистунов В.С., Зеленецкий А.Н., Решетников И.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 687.
6. Жорин В.А., Никифоров Г.А., Христюк А.Л., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 3. С. 650.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р., Родугин В.И. // Докл. РАН (в печати).

## Formation of Crystalline Phase of High-Density Polyethylene in the Presence of Metal Oxides under Plastic Deformation at High Pressure

V. A. Zhорин\*, M. R. Kiselev\*\*, and V. I. Roldugin\*\*

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

\*\*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia

**Abstract**—The formation of a crystalline phase of high-density polyethylene (HDPE) in its blends with various metal oxides was studied by differential scanning calorimetry after plastic deformation at high pressure. The melting of HDPE–oxide blends subjected to a high pressure is characterized by two neighboring DSC peaks. The total specific enthalpy of melting for individual blends was as high as 200–270 J/g.. The melting of the HDPE–oxide blends during the repeated heating is characterized only by a single DSC peak, the specific enthalpy of melting being only slightly lower than that measured for the primary heating.