

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ЗЕРНАМИ РЕАКТОРНОГО ПОРОШКА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ЕГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ КОМПАКТИРОВАНИИ¹

© 2002 г. В. А. Аулов*, С. В. Макаров**, И. О. Кучкина*, А. А. Пантиухин**,
А. Н. Озерин*, Н. Ф. Бакеев*

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук им. Н.С. Ениколопова
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

**Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 15.11.2001 г.
Принята в печать 28.03.2002 г.

Исследовано влияние времени компактирования t_k при комнатной температуре на плотность и прочность таблеток реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ. Установлено, что практически в момент нагружения таблетки приобретают значительную часть плотности и прочности; относительная величина последней увеличивается с ростом давления компактирования p_k . С повышением t_k плотность и прочность таблеток растут линейно с $\lg t_k$ вплоть до $t_k > 1000$ мин, причем наклон этих зависимостей, т.е. скорость уплотнения и упрочнения, падают с увеличением p_k . Предложен механизм образования связей между зернами реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ, включающий два последовательно протекающих процесса: создание плотного контакта между зернами (образование адгезионных связей) и взаимодиффузия сегментов макромолекул в соседние зерна через их границу раздела (формирование когезионных связей). Данные процессы локализованы в аморфных областях полимера. Происходящие при этом изменения в кристаллических областях не меняют кривой плавления полимера, несмотря на рост прочности и плотности.

Получение сверхпрочных волокон и нитей из реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ без плавления и растворения полимера (прямое формование) является перспективным энергосберегающим и экологически чистым процессом. С использованием этого подхода достигнуты высокие значения модуля и прочности материалов, полученных ориентационной вытяжкой предварительно компактированных реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ (220 и 6 ГПа соответственно [1]). Однако, природа и механизм образования связей между зернами реакторного порош-

ка, а также возможность управления этим процессом на стадии его компактирования остаются предметом интенсивных исследований. Их актуальность определяется тем, что именно на стадии компактирования порошка происходит формирование единой связанный системы кристаллических областей, обусловливающее их способность к последующей пластической деформации в процессе ориентационной вытяжки с формированием высокопрочного материала.

Ранее [2] было установлено, что кривая сжимаемости реакторного порошка при комнатной температуре имеет сложный характер: при увеличении прикладываемого давления вплоть до 150 МПа скорость уменьшения объема образца непрерывно падает, а при более высоких давлениях становится постоянной величиной, так что

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33098).

E-mail: aulov@ispmt.ru (Аулов Виктор Антонович).

объем образца приблизительно линейно убывает с давлением. Кроме того, при малых давлениях (85 МПа) удельный объем, измеренный непосредственно под давлением, меняется с течением времени выдержки, в то время как при больших давлениях (430 МПа) релаксации объема не наблюдали [2]. Отклонение от линейной зависимости и релаксация объема при малых давлениях объясняются [2] наличием в таблетке пор и прекращаются после их исчезновения (при давлении около 150 МПа плотность таблетки становится равной плотности составляющих зерен реакторного порошка 0.961 г/см³).

Однако удельный объем, измеренный после снятия давления и релаксации в течение определенного времени, зависит от времени выдержки под давлением (времени предшествующего компактирования t_k), в том числе и при больших давлениях, и уменьшается с ростом t_k (рис. 5 в работе [2]). Очевидно, что подробное изучение этого явления, которое являлось целью настоящей работы, будет иметь большое значение для решения основного вопроса процесса получения сверхпрочных нитей методом прямого формования, а именно, вопроса о природе и механизме образования связей между зернами при компактировании реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Ранее этот вопрос уже был предметом исследования [3], однако авторы проводили компактирование реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ при высокой температуре (127°C), что не позволило им разделить процессы, происходящие в аморфной и кристаллической фазах полимера (релаксационные процессы и рекристаллизация соответственно). В настоящей работе процесс проводили при комнатной температуре, варьируя время компактирования в широком диапазоне, что позволило выделить равновесные характеристики процесса и исследовать структурные превращения, протекающие в отсутствие рекристаллизационных процессов.

Использовали реакторные порошки с плотностью составляющих их зерен 0.961 г/см³ (метод градиентных труб в смеси спирта с водой и глицерином) и $M_w = 1.8 \times 10^6$ (аналог образца 30С_15Р, описанного ранее [4]), насыпной плотностью 0.05 г/см³ и удельной поверхностью $S_{уд} = 17 \text{ м}^2/\text{г}$.

Реакторные порошки компактировали при комнатной температуре в круглых пресс-формах диаметром 11.2 и 20.0 мм. Плотность полученных таблеток определяли, исходя из их геометричес-

ких размеров и массы. Допускаемая ошибка составляла 0.002 г/см³.

Прочность таблеток и пленок в виде двусторонних лопаток с рабочей частью 2×5 и 3.5×10 мм² определяли на универсальной испытательной машине "Shimadzu AGS-10". Испытания образцов проводили на воздухе при комнатной температуре и скорости перемещения подвижного зажима 10 мм/мин.

На рис. 1 представлены зависимости плотности и разрывной прочности таблеток сверхвысокомолекулярного ПЭ после компактирования при комнатной температуре и различных давлениях компактирования p_k . Следует отметить ряд характерных особенностей полученных зависимостей.

1. В начальный момент прочность и плотность таблеток быстро растут, причем эти изменения происходят практически за время установления давления компактирования в образце (доли секунды). Уже при времени компактирования $t_k \sim 1$ с таблетка приобретает значительную часть прочности, относительная величина которой растет при увеличении p_k .

2. При $t_k > 3$ мин прочность таблетки при всех использованных p_k повышается со временем нахождения под давлением. При малых p_k рост составляет 50% и более. Здесь следует особо подчеркнуть, что наблюдаемое в условиях эксперимента увеличение прочности происходит и при $p_k > 150$ МПа, т.е. при давлении, отвечающем условию полного исчезновения пор в компактируемом образце [2].

3. Повышение прочности и плотности происходит линейно с $\lg t_k$, причем наклон этих зависимостей, т.е. скорость упрочнения, падает с ростом p_k (рис. 2).

4. При малых t_k зависимости плотности и прочности от $\lg t_k$ отклоняются от линейных (рис. 1).

Быстрое увеличение прочности при нагружении образца может быть обусловлено рекристаллизационными процессами, поскольку известно, что при быстром нагружении за счет термоупругого эффекта температура образца резко повышается. Однако, как было установлено ранее [5], коэффициент термоупругости ПЭ $k = 0.05 \text{ К/МПа}$, поэтому при использованных давлениях величина скачка температуры образца при нагружении не превысит 15 К, что явно недостаточно для рекристаллизации.

Однако возможен и другой источник повышения температуры образца при деформации поли-

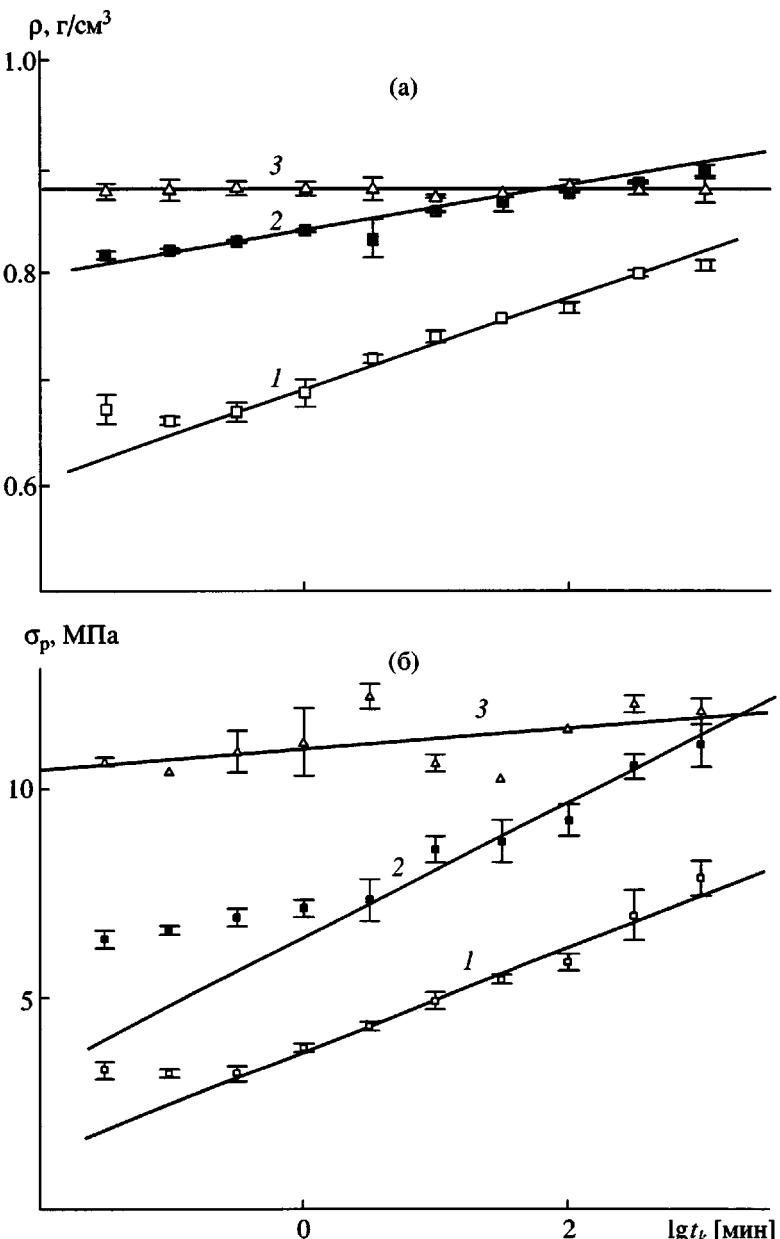


Рис. 1. Зависимости от времени компактирования t_k плотности (а) и прочности (б) таблеток реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ при $p_k = 20$ (1), 80 (2) и 600 МПа (3).

мера, например трение частиц и их деформация после уплотнения до соприкосновения. Для проверки этого предположения мы измерили величину скачка температуры ΔT при компактировании. Термопару хромель-алюмель с диаметром проводов 0.2 мм вводили в пресс-форму через канал в нижнем пуансоне и уплотняли эпоксидной смолой. Рабочий конец термопары проникал в таблетку на ~3 мм. Толщина таблетки около 7, диаметр 11 мм. Холодный конец находился в тепловом контакте с корпусом пресс-формы.

Полученные результаты представлены на рис. 3 и 4. На рис. 3 показаны изменения зависимости $\Delta T(t_k)$ при $p_k = 300$ МПа при первом нагружении исходного порошка (кривая 1), последующей разгрузке через время, много большее времени релаксации величины ΔT (кривая 2), и повторном нагружении полученной таблетки (кривая 3). Видно, что форма импульсов практически одинакова, однако величина ΔT в максимуме при первом нагружении намного выше, в то время как при втором и последующих нагрузлениях ΔT оди-

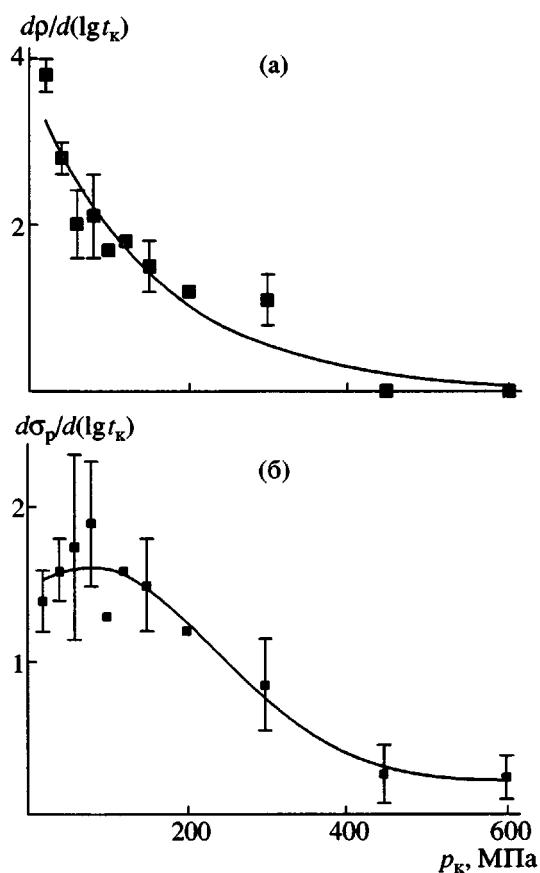


Рис. 2. Зависимости от давления компактирования p_k скорости уплотнения $d\rho/d(\lg t_k)$ (а) и скорости упрочнения $d\sigma_p/d(\lg t_k)$ (б) при компактировании реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ.

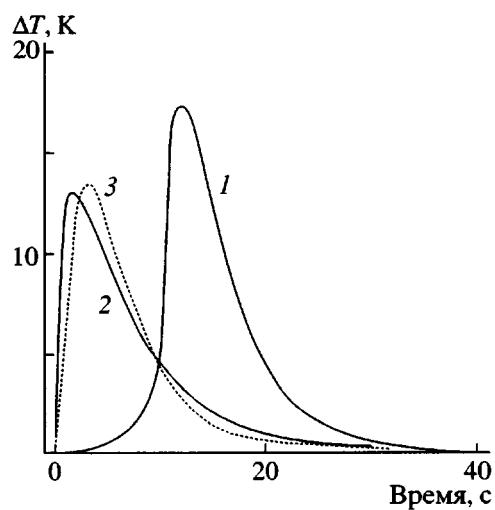


Рис. 3. Изменение температуры образца при компактировании реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ при первом нагружении (1), при разгрузке (с обратным знаком) (2) и при повторном нагружении таблетки (3). Давление компактирования $p_k = 300$ МПа.

наковы и практически совпадают по абсолютной величине с ΔT при сбросе давления.

На рис. 4 представлены зависимости величины ΔT в максимуме от давления компактирования p_k . Как видно, все зависимости линейны с одним и тем же наклоном (0.047 К/МПа), практически совпадающим с величиной коэффициента термоупругости ПЭ ($k = 0.05$ К/МПа [5]). Кроме того, наблюдается смещение прямой 1 на 3.6 К. Последнее означает, что величина скачка ΔT состоит из двух частей $\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2$, первая из которых обусловлена термоупругим эффектом $\Delta T_1 = kp_k$ и возникает сразу во всем объеме полимера, а вторая появляется только при первом нагружении и может быть обусловлена трением частиц реакторного порошка и их пластической деформацией. Ясно, что величина $\Delta T_2 = 3.6$ К представляет собой усредненную по всему объему величину. Локальный подъем температуры в местах соприкосновения частиц, безусловно, во много раз выше.

Эти результаты позволяют нам выдвинуть предположение, что наблюдаемый в эксперименте начальный рост прочности, протекающий с большой скоростью, связан с образованием адгезионных связей между зернами, которые при последующем выдерживании под давлением или при релаксации после освобождения от давления заменяются и(или) дополняются когезионными связями, образованными в более медленных процессах.

Вторая из отмеченных выше особенностей компактирования реакторных порошков сверх-

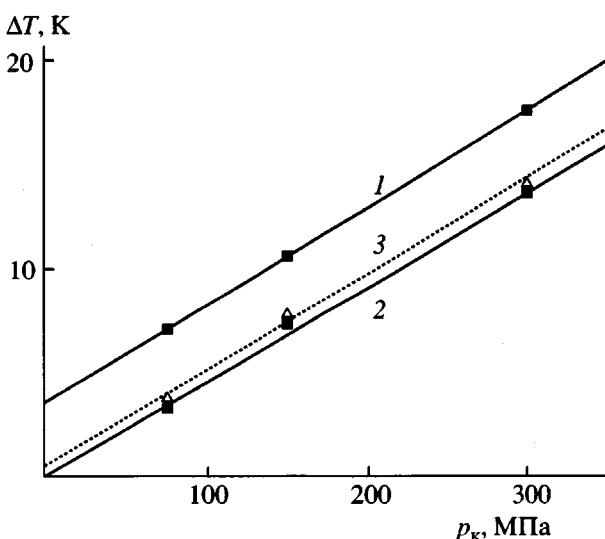


Рис. 4. Зависимость от давления компактирования p_k скачка температуры в максимуме ΔT при первом нагружении (1), разгрузке (2) и повторном нагружении (3).

высокомолекулярного ПЭ позволяет утверждать, что процесс образования связей в таблетке на стадии $t_k > 3$ мин является равновесным, поскольку время установления теплового равновесия в условиях проведения опыта не превышало 1 мин (рис. 3), а протекание его при комнатной температуре указывает на то, что он локализован в аморфных областях полимера.

Еще одним свидетельством локализации процесса образования связей в аморфных областях полимера является неизменность кривой плавления при изменении t_k . На рис. 5 представлены две кривые ДСК таблеток полимера после компактирования при 80 МПа в течение 1 и 1000 мин. Как видно, ни положение пика плавления, ни теплота плавления не зависят от длительности компактирования. Прочность таблетки при этом растет в 1.7 раза (от 9.7 до 16.7 МПа для 1 и 1000 мин компактирования соответственно).

Кроме того, наблюдаемый в условиях эксперимента рост прочности в зависимости от времени компактирования при больших значениях p_k (выше 150 МПа) указывает на то, что наличие пор не является необходимым условием для протекания упрочнения, т.е. для образования дополнительных связей между частицами реакторного порошка. Таким образом, упрочнение реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ возможно не только при давлениях ниже 150 МПа, когда в таблетке еще есть поры, и протекает пластическая деформация [2], но и при более высоких давлениях в отсутствие выраженной пластической деформации.

Третья из отмеченных выше особенностей компактирования реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ, а именно, пропорциональность прочности и плотности образца величине $\lg t_k$, является общей характеристикой релаксационных процессов в полимерах. Это наблюдение позволяет заключить, что в условиях проведения эксперимента процесс образования связей действительно локализован в аморфных областях и обусловлен молекулярной подвижностью (или релаксационным спектром) в полимере. В данном случае становится понятным падение скорости упрочнения и уплотнения с ростом давления. Давление, как известно, приводит к повышению температуры релаксационных переходов в полимере, что при постоянной температуре опыта ведет к снижению молекулярной подвижности [6]. В ПЭ ближайший к температуре опыта релаксационный переход расположен при 235–250 К, имеет очень большую ширину и связан с размораживанием сегментальной подвижности,

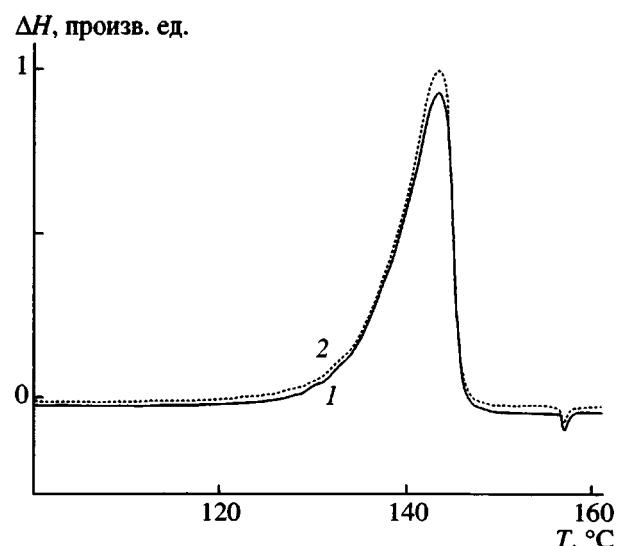


Рис. 5. Кривые плавления таблеток сверхвысокомолекулярного ПЭ после компактирования при 80 МПа в течение 1 (1) и 1000 мин (2). Пики плавления расположены при 143.3 и 143.4°C соответственно, при 156.6°C – пик плавления индия (0.1 мг), помещенного в ячейку сравнения. Масса образца 4 мг, скорость нагревания 8 град/мин.

так что даже небольшое приложенное давление оказывается на интенсивности сегментальной подвижности. Однако на начальной стадии нагружения (когда в таблетке имеются в достаточном количестве поры) это не ощущается из-за нарастания общей площади контактов между зернами, и только после исчезновения всех пор, когда площадь контактов достигает своего предела, интенсивность молекулярной подвижности с ростом p_k начинает заметно падать, что мы и наблюдаем при $p_k > 100$ МПа.

Если утверждение о влиянии интенсивности молекулярной подвижности на скорость упрочнения полимера под давлением справедливо, то изменение температуры под давлением должно привести к увеличению скорости упрочнения. Мы провели нагружение образца до 300 МПа при комнатной температуре, после чего повысили температуру до 56 и 96°C и выдержали 30 мин при этих температурах. После охлаждения и разгрузки плотность и прочность образцов существенно различались. Результаты приведены в таблице.

Как видно, и плотность и прочность существенно возросли при повышении температуры (увеличении интенсивности молекулярной подвижности) под давлением, что подтверждает наше предположение о причине как уплотнения и упрочнения, так и понижения скорости упрочне-

Плотность и прочность образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ после компактирования при комнатной температуре и $p_k = 300$ МПа и последующего отжига под давлением при 56 и 96°C в течение 30 мин

$T_k, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\sigma_p, \text{МПа}$
24	0.855 ± 0.003	11.1 ± 0.4
56	$0.884 \pm 0.005 (+3.4\%)$	$15.1 \pm 0.7 (+35\%)$
96	$0.909 \pm 0.002 (+6.3\%)$	$19 \pm 2 (+70\%)$

ния и уплотнения при увеличении давления компактирования.

Все эти результаты позволяют, вслед за авторами [3], предложить в качестве медленного процесса упрочнения таблетки при компактировании процесс взаимной диффузии сегментов макромолекул через границу раздела соседних зерен реакторного порошка. Эффективность образования связей определяется результатом двух последовательно протекающих процессов.

Во-первых, сближением соседних зерен и созданием плотного контакта между ними с образованием общей границы раздела. Количественно этот процесс характеризуется площадью контактирующих поверхностей. С ростом давления количество контактов и их площадь растут со скоростью нагружения, достигая своего предела при удалении всех пор в таблетке. При выбранных условиях компактирования это происходит около 100–150 МПа [2] (при таком давлении плотность

таблетки достигает плотности составляющих зерен реакторного порошка 0.961 г/см³).

Во-вторых, собственно процессом взаимной диффузии сегментов макромолекул из соседних контактирующих зерен. Ясно, что этот процесс возможен только после образования общей границы раздела между зернами. Скорость процесса зависит от количества контактов и их площади и от скорости диффузии, которая определяется релаксационным спектром полимера (интервалом температур между температурой опыта и релаксационным переходом, в котором размораживается сегментальная подвижность). При неизменной температуре опыта скорость диффузии зависит от положения температуры стеклования. Последняя с ростом давления компактирования p_k повышается, в результате чего молекулярная подвижность затормаживается (так называемое механическое стеклование) и, как следствие, понижается скорость диффузии.

Последнюю (четвертую) из отмеченных выше особенностей компактирования реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ, наблюдавшую при малых t_k , мы связываем с зависимостью температуры образца сразу после разгрузки от времени компактирования. Из рис. 3 видно, что время релаксации величины ΔT составляет ~1 мин, поэтому при временах компактирования больше 1 мин все образцы сразу после разгрузки оказываются в одинаковых условиях: их температура за счет термоупругого эффекта будет ниже комнатной на величину ΔT_1 .

При временах $t_k < 1$ мин разгрузка образца происходит до установления теплового равновесия (температура образца выше комнатной), и температура образца сразу после разгрузки зависит от t_k . Отмеченное иллюстрирует рис. 6, на котором приведены формы импульсов $\Delta T(t)$ при $p_k = 300$ МПа и временах компактирования 2 с, 6 с и 1 мин.

В результате при малых t_k скорости процессов, контролируемых релаксационным спектром полимера, выше, чем при больших t_k . Более того, они зависят от t_k , в то время как при больших t_k скорости ниже и одинаковы для всех t_k . Это обстоятельство, по нашему мнению, и приводит к отклонению зависимостей $\rho(\lg t_k)$ и $\sigma(\lg t_k)$ от прямолинейной.

Таким образом, совокупность полученных результатов дает нам основание утверждать, что образование связей при компактировании реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ происходит в двух последовательно протека-

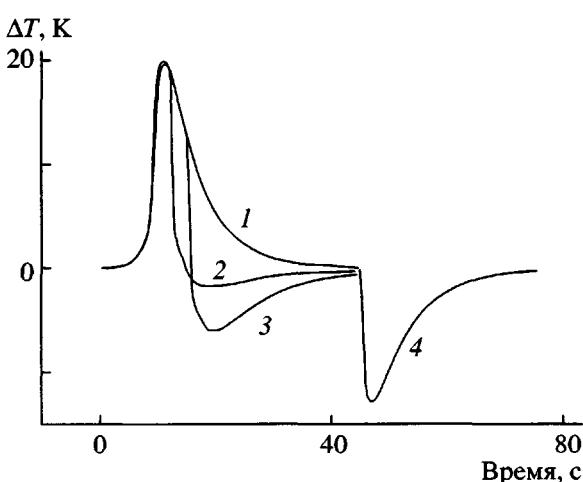


Рис. 6. Изменение формы импульса $\Delta T(t)$ при $p_k = 300$ МПа и разгрузке образца через 1 мин и более (1, 4), 1–2 с (2) и 6 с (3).

ющих процессах: создании плотного контакта между зернами порошка (образование адгезионных связей) и взаимодиффузии сегментов макромолекул в соседние зерна через их границу раздела (создание когезионных связей). Эти процессы локализованы в аморфных областях полимера. Изменения кристаллических областей, которые, несомненно, происходят при компактировании, не меняют кривой плавления полимера: температура пика плавления и теплота плавления одинаковы для времен компактирования 1 и 1000 мин, в то время как прочность меняется в 1.5 раза и более.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porter R.S., Kanamoto T., Zachariades A.E. // Polymer. 1994. V. 35. № 23. P. 4979.
2. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1843.
3. Gao P., Man Ken Cheung, Leung T.Y. // Polymer. 1996. V. 37. № 15. P. 3265.
4. Joo Y.L., Han O. H., Lee H.-K., Song J.K. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1355.
5. Аулов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1709.
6. Аулов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 501.

Investigation of Bond Formation between Reactor Powder Grains of Ultrahigh-Molecular-Mass Polyethylene during Its Low-Temperature Compaction

V. A. Aulov*, S. V. Makarov**, I. O. Kuchkina*, A. A. Pantyukhin**,
A. N. Ozerin*, and N. F. Bakeev*

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

**Karpov Institute of Physical Chemistry Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—The influence of the compaction time t_{com} at room temperature on the density and strength of the pellets of the UHMWPE reactor powder was studied. The pellets gain their major density and strength virtually at the moment of loading; the relative strength grows with a rise in the compaction pressure p_{com} . The density and strength of pellets increases linearly with $\log t_{\text{com}}$ up to $t_{\text{com}} > 1000$ min; the slope of these curves, that is, the rate of densification and strengthening, decreases as p_{com} grows. A mechanism was proposed for bond formation between the reactor powder grains of UHMWPE including two consecutive processes: the formation of a tight contact between grains (the formation of adhesion bonds) and the interdiffusion of macromolecular segments into adjacent grains through their interface (the formation of cohesion bonds). These processes are localized in the amorphous regions of the polymer. Changes in the crystalline regions accompanying this process have no effect on the curve of polymer melting despite the increase in its strength and density.