

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.64:532.135:536.6

**ТЕПЛОВЫЕ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СМЕСЯХ
ПОЛИЭТИЛЕНА С ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТОЙ ПОСЛЕ
ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

© 2019 г. В. А. Жорин¹, *, М. Р. Киселев², **, В. А. Котенев²

¹Учреждение Российской академии наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 44, Москва, 119991 Россия

²Учреждение Российской академии наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский пр., 31, Москва, 117915 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

**e-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 30.10.2018 г.

После доработки 01.12.2018 г.

Принята к публикации 13.12.2018 г.

Смеси ПЭНП и ПЭВП с циануровой кислотой (40–90 мас. %) подвергали пластическому деформированию под давлением 0.5–3.0 ГПа и анализировали методом ДСК. Установлено, что при нагревании деформированных смесей в ПЭНП протекает процесс холодной кристаллизации, а энтальпия плавления уменьшается. В смесях с ПЭВП формируются сверхмелкие кристаллиты, а энтальпия плавления возрастает в 1.8 раза.

Ключевые слова: полиэтилен, смеси порошков, пластические деформации под высоким давлением, плавление и кристаллизация, двойные электрические слои, эпитаксиальный рост кристаллов

DOI: 10.1134/S0044185619030306

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование полимерных материалов с целью придания им требуемых функциональных свойств используется в настоящее время в разных областях полимерного материаловедения [1]. Формируемые при этом полимерные смеси и композиты помимо использования в качестве распространенных конструкционных материалов, также используются в качестве функциональных слоев и наноматериалов [2–4].

Используются разнообразные методы активного воздействия на молекулярно-химические и структурно-морфологические характеристики поверхностных слоев исходных полимерных материалов и пленок. Так, например, методы плазменной, термической и радиационной модификации полимеров [5–7], широко применяются, в частности, для изменения поверхностной энергии, увеличения гидрофильности полимеров [8], регулирования их адгезионных свойств [9], и т.д.

При формировании и подготовке исходных гетерогенных полимерных смесей и композитов для последующей модификации часто используется пластическое деформирование [10]. Помимо возможности регулирования состава композита это позволяет также активно воздействовать на

молекулярно-химические и структурно-морфологические характеристики поверхностных слоев полимерных волокон, пленок, мембран, покрытий, тканей и т.п. Очевидно, при этом свойства межфазных границ исходных полимерных композитов приобретают особое значение. С другой стороны пластическое деформирование как правило сопровождается колебательными возмущениями кристаллической решетки; при этом степень разупорядоченности структуры такая же, как в предплавлении и расплаве. Процесс релаксации кристаллической структуры из таких колебательно-возбужденных состояний соответствует быстрой кристаллизации.

Очевидно вопросы, касающиеся термической стабильности и механизмов релаксации структурных и физико-химических параметров полимерных гетерогенных смесей и композитов после пластического деформирования приобретают особое практическое значение.

Целью настоящей модельной работы было проведение комплексного исследования тепловых и релаксационных процессов в смесях полиэтилена с циануровой кислотой после пластического деформирования под высоким давлением по данным калориметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе в качестве модельной системы методом ДСК исследовалась смесь полиэтилен – низкомолекулярное соединение после пластического деформирования под высоким давлением. В качестве низкомолекулярного компонента выбрали циануровую кислоту. Это соединение существует в виде двух таутомеров, у одного из которых преобладают ОН-группы, а у другого С=О-группы, что свидетельствует о высокой лабильности электронной структуры данного соединения. Это позволяло надеяться на заметные изменения при изменении молекулярного окружения в процессе пластического деформирования [10].

По данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа в результате пластического деформирования под давлением 1–2 ГПа полиэтилен переходит из ромбической модификацию в моноклинную, а полипропилен аморфизуется [11, 12]. При нагревании деформированных образцов полиэтилена до 100°C происходит восстановление кристаллической структуры. Однако, зафиксировать процесс рекристаллизации методом ДСК не удается. В случае полипропилена восстановление структуры по данным ДСК сопровождается экзотермическим процессом [13]. На термограммах деформированных под высоким давлением полиолефинов регистрировали широкие эндотермические пики в температурном диапазоне ниже $T_{пл}$ полимера, которые связывали с плавлением сверхмелких кристаллитов [14].

В работах [15–18] методом ДСК исследовали смеси полиэтилена высокой плотности с большим количеством (80–90 мас. %) низкомолекулярных органических соединений, полимеров, оксидов металлов после пластического деформирования под давлением 1–2 ГПа. Установлено, что во всех смесях процесс плавления полимера описывается двойным эндотермическим пиком, а в низкотемпературной области присутствовал широкий эндотермический пик с максимумом при 70–90°C. В некоторых смесях энтальпия плавления полимера возрастала в 1.7 раза.

Пластическому деформированию под давлением 0.5–3.0 ГПа подвергали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) ГОСТ 16303-80, насцентный сверхмолекулярный полиэтилен (ПЭСВМ) и смеси этих полимеров с циануровой кислотой марки ХЧ с температурой плавления 240°C. Смеси полимеров с кислотой готовили в ступке. Деформирование образцов проводили на наковальнях из каленой стали при комнатной температуре. Для анализа выбирали краевую зону образцов. ДСК-анализ проводили на калориметре ДСМ-2М при скорости нагревания 16 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограммах исходных полимеров присутствовали одиночные эндотермические пики плавления с максимумами при 108 и 142°C и энтальпиями 90 и 150 Дж г⁻¹ для ПЭНП и ПЭСВМ, соответственно. На термограммах исходных смесей полимеров с кислотой разного состава при температурах до 180°C присутствовали только пики плавления полимеров.

На рис. 1 приведены термограммы деформированных смесей ПЭСВМ с циануровой кислотой, на которых видно, что при 40 мас. % содержания кислоты в низкотемпературной области появляется широкий эндотермический пик с максимумом при 80–90°C. При 80 мас. % кислоты в образцах плавление полимера описывалось двойным пиком – разница в $T_{пл}$ низкотемпературного и высокотемпературного пиков составляла 12 град. При увеличении содержания кислоты в смеси до 90 мас. % на термограммах можно было наблюдать экзотермический пик с максимумом при 45–50°C и энтальпией 10–30 Дж г⁻¹.

Для оценки энтальпий эндотермических процессов в деформированных под давлением 1 ГПа смесях разного состава использовали метод графического разделения пиков. Установлено, что в результате деформирования энтальпия плавления ПЭСВМ снижалась по мере увеличения содержания кислоты и при 90 мас. % составила 80 Дж г⁻¹.

В исходных порошкообразных материалах, в которых размеры частиц варьируются в пределах 10–150 мкм, количество молекул находящихся на поверхности частиц мало по сравнению с количеством молекул во внутренних областях. В случае смесевых образцов при обработке под высоким давлением пластическому деформированию подвергаются оба компонента. В результате такой обработки гетерогенные области вытягиваются в плоскости деформирования, а их толщина уменьшается; при этом меняется соотношение внутренних и поверхностных молекул в сторону последних. В результате пластического деформирования в смесях образуется протяженная межфазная граница, на которой формируются двойные электрические слои. Таким образом, молекулы на поверхности и молекулы ближайšie к поверхности оказываются в зоне действия сильных электрических полей, которые могут поляризовать молекулы, изменяя их химические свойства, а также оказывая влияние на энергию межмолекулярного взаимодействия.

Пластическое деформирование сопровождается колебательными возбуждениями кристаллической решетки; при этом степень разупорядоченности структуры такая же, как в предплавлении и

расплаве. Процесс релаксации кристаллической структуры из таких колебательно-возбужденных состояний соответствует быстрой кристаллизации. Часть центров кристаллизации может находиться на поверхности второго компонента — эпитаксиальная кристаллизация. При таком механизме кристаллизации на подложке формируются мелкие дефектные кристаллы. При достижении критической толщины происходит образование обычных для данного вещества кристаллов. Для мелких кристаллов характерны более низкие $T_{пл}$, чем для крупных. Таким образом, появление на термограммах деформированных смесей с высоким содержанием циануровой кислоты в температурном диапазоне плавления полимера второго эндопика с максимумом на 12°C ниже $T_{пл}$ основного пика плавления указывает на формировании в полимере мелких кристаллитов.

В работе [14] предположили, что широкий эндопик на термограммах деформированных под высоким давлением полиолефинов в диапазоне $50\text{--}100^\circ\text{C}$ связан с плавлением сверхмелких кристаллитов. В работе [19] при кристаллизации из расплава на термограмме присутствовал эндопик с максимумом при 40°C , который связывали с плавлением кристаллитов, образовавшихся при температурах близких к комнатной.

Полученные результаты позволяют заключить, что в полимерной фазе смесей ПЭСВМ с большим содержанием циануровой кислоты, подвергнутых пластическому деформированию под высоким давлением, существуют три типа областей, в которых происходит формирование кристаллической структуры полимера. При пластическом деформировании происходит эпитаксиальный рост мелких дефектных кристаллитов на поверхности кристаллов циануровой кислоты, которые плавятся при 130°C . На образовавшихся кристаллитах формируются обычные кристаллы с $T_{пл} = 142^\circ\text{C}$. После завершения деформирования и сброса давления при температуре близкой к комнатной формируются сверхмелкие кристаллиты, плавлению которых осуществляется в температурном диапазоне $50\text{--}100^\circ\text{C}$.

На термограмме смеси содержащей 90 мас. % циануровой кислоты присутствует экзопик, который, скорее всего, соответствует процессу кристаллизации или рекристаллизации. С появлением этого пика изменяется соотношение высот эндопиков при 130 и 142°C : пик плавления при 142°C становится выше. Ширина эндопиков различается мало, поэтому интенсивности этих пиков можно сравнивать по их высоте. Разница интенсивностей эндопиков при 130 и 142°C практически совпадает с интенсивностью экзопика. Энтальпия

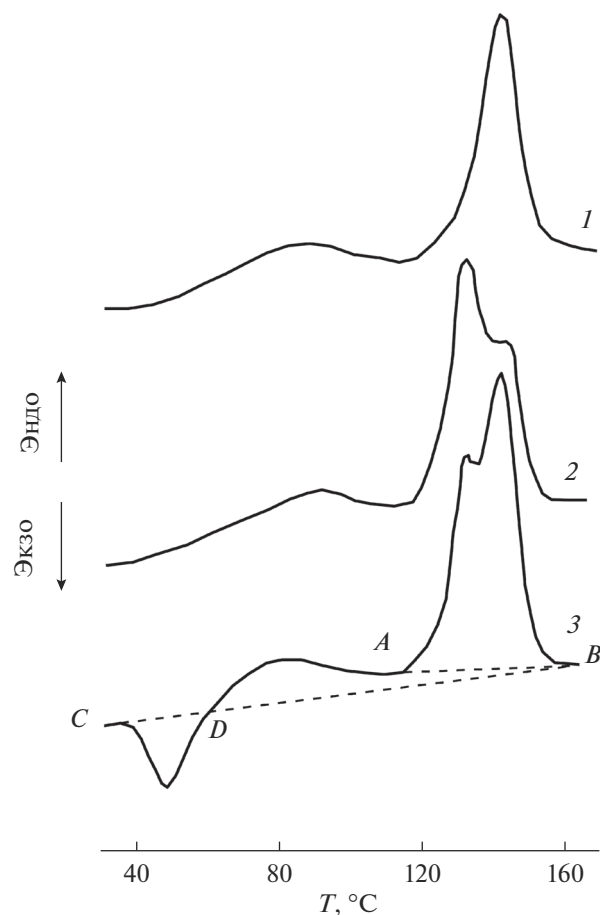


Рис. 1. Термограммы смесей ПЭСВМ с разным содержанием циануровой кислоты: 40 (1), 80 (2), 90 мас. % (3) после деформирования под давлением 1 ГПа (угол поворота наковален 500 град).

кристаллизации обычно либо совпадает с энтальпией плавления кристалла, либо несколько ниже. Можно предположить, что низкотемпературный экзопик относится к процессам структурной перестройки, проходящим в полимерных областях с $T_{пл} = 142^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведены барические зависимости энтальпии плавления ПЭСВМ в смесях с 90 мас. % кислоты, рассчитанные по интенсивности эндопика выше линии AB (рис. 1), и суммарной энтальпии эндотермического процесса, рассчитанной по интенсивности эндопика выше линии BD . Барические зависимости имеют минимум при давлении 1 ГПа, а выше этого давления энтальпии линейно возрастают. Максимальное значение энтальпии плавления составило 240 Дж г^{-1} , а суммарная энтальпия эндотермического процесса достигала 320 Дж г^{-1} . Отметим, что энтальпия плавления полиэтилена высокой плотности со

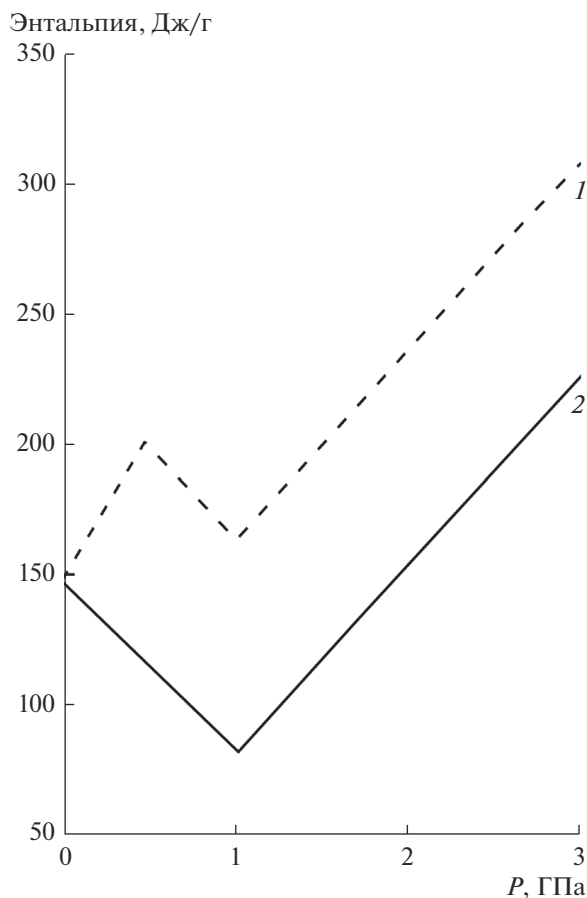


Рис. 2. Барические зависимости суммарной энтальпии эндотермического процесса (1) и энтальпии плавления ПЭСВМ (2) в смеси с 90 мас. % циануровой кислоты.

100% степенью кристалличности составила бы 290 Дж г^{-1} .

Разница энтальпий суммарного эндотермического процесса и плавления полимера отражает энтальпию плавления мелких кристаллитов, и как следует из данных, приведенных на рис. 2, эта величина не зависит от давления деформирования.

При увеличении давления от 1 до 3 ГПа энтальпия плавления ПЭСВМ в смеси с 90 мас. % циануровой кислоты возрастает в 2.75 раза — такое изменение свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия в полимере. Известно, что при увеличении давления усиливается инжекция электронов из металла наковален в деформируемый диэлектрик [20]. Инжектированные электроны захватываются дислокациями. При снятии давления часть структурных дефектов с захваченными электронами выходит из материала образца, а часть остается. При этом сохраняются двойные электрические слои и электростатическое взаимодействие на межфазных границах.

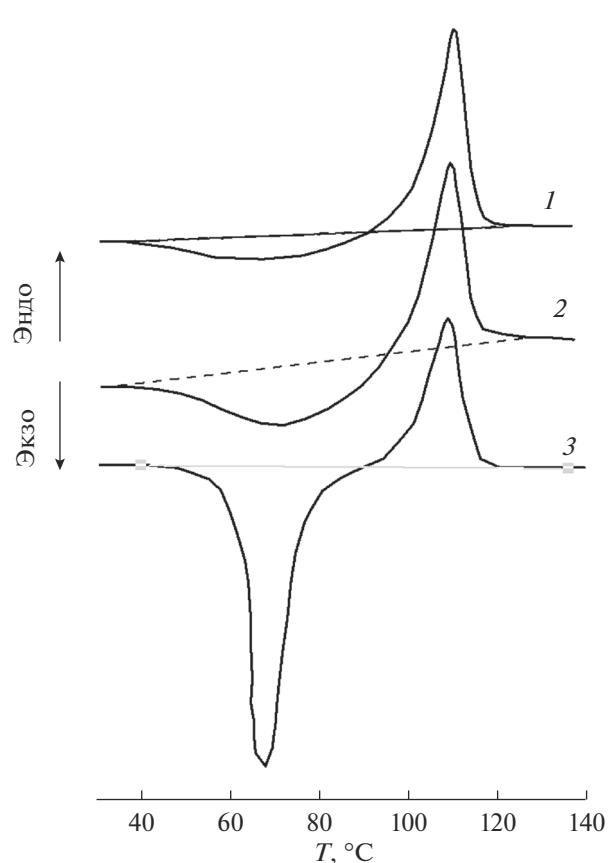


Рис. 3. Термограммы смесей ПЭНП с разным содержанием циануровой кислоты: 60 (1), 80 (2), 90 мас. % (3) после деформирования под давлением 1 ГПа (угол поворота наковален 500 град).

тостатическое взаимодействие на межфазных границах. По-видимому, именно этот эффект дает вклад в увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия.

На рис. 3 приведены термограммы смесей ПЭНП с разным содержанием циануровой кислоты, из которых видно, что обработка под давлением 1 ГПа приводит к появлению экзотермического пика, энтальпия которого возрастает по мере увеличения содержания в смесях кислоты. При этом энтальпия плавления полимера снижается от 100 до 50 Дж г^{-1} (рис. 4).

Экзотермические пики на термограммах могут свидетельствовать о протекании в смесевых образцах, как химических реакций, так и холодной кристаллизации. В случае ПП деформирование под давлением 1–2 ГПа приводило к активации в образцах холодной кристаллизации.

Следует отметить, что максимальное значение энтальпии экзотермического процесса было получено в образцах с весовым соотношением компонентов ПЭНП-90% кислоты, а молярное соотношение

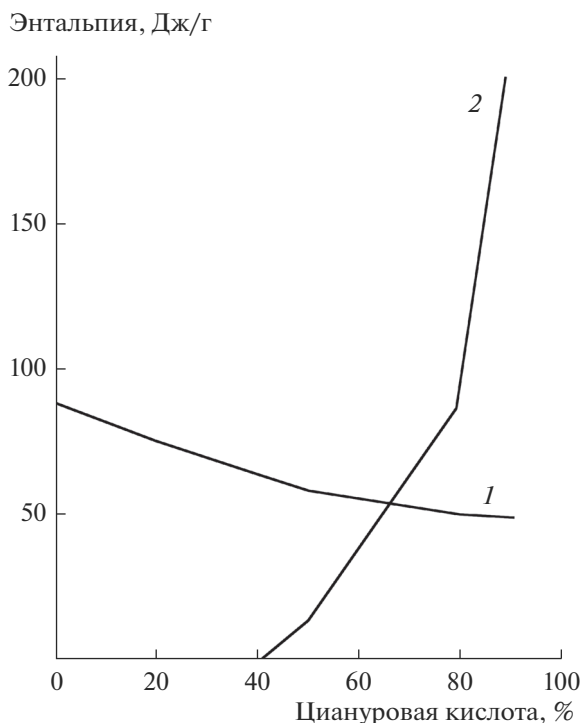


Рис. 4. Зависимости энтальпии плавления ПЭНП (1) и экзотермического процесса (2) от содержания в смеси циануровой кислотой после деформирования под давлением 1 ГПа.

ние компонентов составляло почти 1 : 1. Химические процессы часто сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов, что легко можно зафиксировать при термогравиметрических измерениях. Было установлено, что при нагревании смесей ПЭНП-90% кислоты, обработанных под давлением 1.5 ГПа, происходит монотонное и равномерное снижение массы образцов. При 80°C масса образцов уменьшалась на 0.25%, а при 140°C лишь на 0.45%. Таким образом, если в смесях и протекает химический процесс, то он не сопровождается значительным уменьшением массы образцов.

В смесях ПЭНП-90% кислоты энтальпия плавления полимера после деформирования под давлением 1.5 ГПа составляет 50 Дж г⁻¹. Энтальпия кристаллизации не может быть больше энтальпии плавления, а может быть либо равной, либо меньше. Таким образом, энтальпия экзотермического процесса на 170 Дж г⁻¹ или более превосходит энтальпию процесса кристаллизации.

Процесс восстановления кристаллической структуры полимера сопровождается выделением энергии запасенной на структурных дефектах, разного рода границах раздела, формируемых в полимерной фазе в процессе пластического деформи-

рования. Наряду с этим в смесевых образцах формируется протяженная межфазная граница, являющаяся средоточием зарядовых состояний.

Циануровая кислота оказывает существенное влияние на процесс формирования надмолекулярной структуры полиэтилена. Это влияние различается для ПЭСВМ и ПЭНП. В смесях с ПЭСВМ основным эффектом является бимодальное плавление, при котором энтальпия плавления полимера оказывается в 1.78 раза выше, чем в исходном полимере, а также эндотермический пик, свидетельствующий о плавлении сверхмелких кристаллитов. При 95 мас. % кислоты в смесях проявляется экзотермический пик, который может быть связан с кристаллизацией полимерных цепей.

В смесях с ПЭНП проявлялся экзопик кристаллизации с максимумом при 75°C, энтальпия которого возрастала при увеличении содержания кислоты в смесях, а энтальпия плавления полимера снижалась.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания; тема 0082-2014-0015 "Разработка методологии синтеза новых высокополимеров, олигомеров и макрономеров и изучение влияния структуры полимеров на их свойства"; АААА-А17-117032750201-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981.
2. Тамеев А.Р., Юсупов А.Р., Ванников А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 585.
3. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 403.
4. Асламазова Т.Р., Аверин А.А., Золотаревский В.И., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 282.
5. Flamm D.L., Auciello O. Plasma deposition, treatment, and etching of polymers: the treatment and etching of polymers. Elsevier, 2012.
6. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 418.
7. Пономарев А.В., Ершов Б.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 566.
8. Iriyama Y., Yasuda T., Cho D.L. et al. // J. Applied Polymer Science. 1990. V. 39. P. 249–264.
9. Wu D.Y., Gutowski W.S., Li S., Griesser H.J. // J. Adhesion Science and Technology. 1995. V. 9. № 4. P. 501–525.
10. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 533.

11. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677–2682.
12. Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692–1698.
13. Жорин В.А., Киселев М.Р. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 403–407.
14. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953–958.
15. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин И.И., Тихонов А.П. // Докл. Академии наук. 2001. Т. 378. № 1. С. 64–67.
16. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 7. С. 1262–1265.
17. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 54–60.
18. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 254–259.
19. Qiu J., Xu D., Zhao J., Niu Y., Wang Z. // J. Polymer Sci., Part B: Polym. Phys. 2008. V. 46.:19 doi 10.1002/polb
20. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 911–913.