

УДК 678.01 : 53+678.742

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ  
ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ. IV

*М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева,  
В. А. Каргин*

В предыдущей работе [1] при изучении условий возникновения вторичных структур в полиэтилене низкого давления не учитывалось влияние молекулярного веса полимера. По-видимому, именно это обстоятельство затрудняло получение монокристаллов полиэтилена в условиях быстрого испарения растворителя. Если считать, что основной структурной единицей при образовании и росте кристалла является пачка цепей полимера, то можно было предположить, что для построения монокристалла полимера необходимо наличие однородных не только по строению, но и по величине структурных единиц. Широкое же распределение молекул полимера по молекулярным весам в нефракционированном полимере будет, очевидно, препятствовать однородному построению пачки, что в свою очередь окажет влияние на дальнейший процесс структурообразования.

С целью изучения влияния молекулярного веса на процессы упорядочения и возникновения вторичных структур был расфракционирован полиэтилен низкого давления со средним молекулярным весом 190 000.

Фракционирование проводили на колонне [2], усовершенствованной в лаборатории С. С. Медведева Физико-химического института им. Карпова. Молекулярный вес определяли вискозиметрическим методом [3]. Расчет молекулярного веса полиэтилена низкого давления проводили по формуле, предложенной Трементози [4]. Было получено 10 фракций с молекулярными весами от 21 000 до 650 000. Исследование проводили на электронном микроскопе марки УЭМБ-100 с прямым электронно-оптическим увеличением от 10 000 до 60 000.

Для изучения структурообразования фракционированного полиэтилена в электронном микроскопе 0,01%-ный кипящий раствор каждой фракции полиэтилена в ксилоле наносили на коллоксилиновую подложку, нагретую до различных температур. Исследование вторичных структур проводили при изменении температуры подложки от комнатной до 120° с интервалами в 10°. Однако характерные структурные изменения имеют место в более широком интервале температур (от комнатной до 100° и от 100° и выше). Поэтому в работе будут приведены микрофотографии наиболее характерных вторичных структур для каждой области температур.

Оказалось, что фракции полиэтилена с молекулярным весом от 21 000 до 300 000 образуют в растворе одинаковые вторичные структуры в одном и том же интервале температур. При нанесении кипящего ксилольного раствора на подложку при комнатной температуре получаются кристаллы дендритного характера (рис. 1).

Начиная с 40 и до  $90^\circ$ , на подложке образуются пластинчатые кристаллы пирамидальной формы, хорошо известные в литературе [5]. На рис. 2 представлена типичная микрофотография, полученная для полиэтилена молекулярного веса 21 000 при  $70^\circ$ . На большой плоскости основания, имеющего ромбовидную форму, расположено много более мелких пирамидальных кристаллов. Отдельные слои, образующие соседние кристаллы, перекрываются, не мешая друг другу. На рис. 3 (молекулярный вес 21 000, температура подложки  $90^\circ$ ) хорошо видно, что рост кристаллов идет по дислокационному механизму. На рис. 4 приведена микродифракция, снятая с участка монокристалла полиэтилена. Кристаллы получаются в фракционированном полиэтилене низкого давления молекулярного веса от 21 000 до 300 000 при температуре подложки от комнатной до  $100^\circ$ . Кроме того, интересно отметить, что изменение концентрации раствора полимера в пределах от 0,001 до 0,1% не сказывается на характере вторичных образований в зависимости от температуры. На рис. 5 (мол. вес 30 000, температура  $90^\circ$ ) отчетливо видны кристаллы, полученные из 0,1%-ного ксилольного раствора. Эти кристаллы менее совершенны, чем возникшие в более разбавленном растворе (рис. 2). На микрофотографии можно рассмотреть, что утолщения и наросты располагаются чаще всего по краям плоскости основания. Таким образом, фракционированный полиэтилен с молекулярным весом до 300 000 при сравнительно низких температурах ( $\text{до } 100^\circ$ ) дает пластинчатые кристаллы. Очевидно, что регулярное строение и одинаковый размер молекулярных цепей значительно облегчают условия образования однородных структурных единиц, что ведет в свою очередь к быстрому упорядочению их в более высоко организованные структуры. Выше  $100^\circ$  возникают структуры, подобные структурам в нефракционированном полиэтилене при этой же температуре [1]. На снимках (рис. 6) появляются полосатые структуры и ленты. Возникшие кое-где плоскости часто образуют завихрения, подобные зародышам сферолитов. Это совпадает с данными Ли Ли-шень, Андреевой и Каргина [6], показавшими, что при  $\sim 100^\circ$  происходит резкое ослабление сил связи между отдельными лентами, образующими кристаллы. Начиная с молекулярного веса 300 000 и выше, характер вторичных структур изменяется. При температуре подложки от комнатной до  $90^\circ$  наряду с пластинчатыми образованиями возникают хорошо сформированные спиралеобразные структуры. На рис. 7 дана микрофотография раствора полиэтилена низкого давления молекулярного веса 360 000 при  $70^\circ$ . Одновременно с пластинками хорошо видны типичные спирали. Легко можно рассмотреть как утолщенные места спирали перерастают в плоскости. Местами видны полосатые структуры. Возникшие спиралевидные образования довольно гибки (рис. 8; мол. вес 30 000, температура  $90^\circ$ ).

Таким образом, начиная с молекулярного веса 300 000 и выше, в фракционированном полиэтилене низкого давления наряду с пластинчатыми структурами существуют хорошо развитые спиралеобразные структуры. Это можно объяснить тем, что, в силу иной подвижности отдельных элементов молекул полимера, с увеличением размеров цепей затрудняется возможность образования однородных структурных единиц. А это в свою очередь вызывает затруднения во всем процессе упорядочения и возникновения более высоких вторичных структур.

Выше  $100^\circ$  сложных вторичных структур на микрофотографиях не видно. Образуются полосы, из которых формируются ленты (рис. 9).

Все вышеописанные структуры получают из раствора путем быстрого охлаждения. Для получения кристаллов больших размеров 0,001%-ный раствор полиэтилена одной из фракций заливали в ампулу, которую запаивали и помещали в глицериновый термостат, снабженный терморегулятором. Кристаллизацию проводили путем медленного охлаждения ( $2^\circ/\text{час}$ ) от  $140^\circ$  до комнатной температуры. В этом случае можно получить и кристаллы величиной до  $100 \mu$ .

На рис. 10 представлена фотография таких кристаллов (молекулярный вес 30 000) при увеличении  $200\times$ . Это еще раз подтверждает высказанное предположение о необходимости образования однородных структурных единиц при построении монокристалла, так как при медленном охлаждении создаются для этого более благоприятные условия.

Для исследования полученных образцов в электронном микроскопе готовую суспензию наносили на подложку при комнатной температуре. Однако полученные таким способом кристаллы имеют большие размеры и намного превышают поле зрения электронного микроскопа. Поэтому для получения кристаллов меньшей величины ксилольный раствор полиэтилена сначала охлаждали от  $140^\circ$  со скоростью  $2^\circ/\text{час}$  до  $90^\circ$ . Далее ампулу выдерживали в термостате при  $90^\circ$  в течение часа и затем быстро охлаждали. В результате получалась суспензия более мелких и несовершенных кристаллов. Эти кристаллы можно исследовать в электронном микроскопе (рис. 11). Они имеют строение листистых звезд, характерное для дендритных кристаллов. Одновременно в этих условиях (по-видимому, в результате быстрого охлаждения) получаются спиралеобразные структуры, собранные в плотный каркас (рис. 12). Таким образом, спиральные структуры полиэтилена были получены непосредственно в растворе.

Вероятно, процесс образования вторичных структур протекает на основе уже имеющихся в растворе пачечных образований, аналогичных роям, обнаруживаемым в низкомолекулярных жидкостях. Но эти рои или пачки не следует идентифицировать с коллоидными частицами, поскольку растворы полимеров являются термодинамически равновесными системами. Однако надо напомнить, что рои, достигающие довольно больших размеров, имеют продолжительное время существования. Благодаря этому они могут являться теми первичными структурными элементами, из которых строятся все более сложные структуры. В зависимости от условий эти первичные структуры — пачки цепей — могут быть более или менее регулярными, от чего будет зависеть характер образующихся в дальнейшем вторичных структур. Поэтому благодаря возможности образования регулярных по строению и одинаковых по размеру структурных единиц можно получить и единичные кристаллы.

Условия возникновения единичных кристаллов особенно благоприятны в монодисперсных системах.

### Выводы

1. Исследовано влияние молекулярного веса на процесс структурообразования в полиэтилене низкого давления.
2. В фракционированном полиэтилене с молекулярным весом до 300 000 при температуре до  $100^\circ$  образуются только пластинчатые кристаллы пирамидальной формы. Начиная с молекулярного веса 300 000 и выше, наряду с кристаллами сосуществуют хорошо развитые спиралеобразные структуры. При повышении температуры (выше  $100^\circ$ ) во всех фракциях образуются преимущественно пачечные структуры и ленты.
3. Путем медленного охлаждения в термостате получена суспензия кристаллов полиэтилена; кристаллы достигают размеров до  $100\ \mu$ .
4. При последовательном медленном, а затем быстрым охлаждении раствора полиэтилена были получены спиральные структуры непосредственно в растворе.
5. Показано, что изменение концентрации раствора в пределах от 0,1 до 0,001% не сказывается на характере вторичных образований. Вероятно, процесс образования вторичных структур протекает уже на основе имеющихся в растворе пачечных образований.

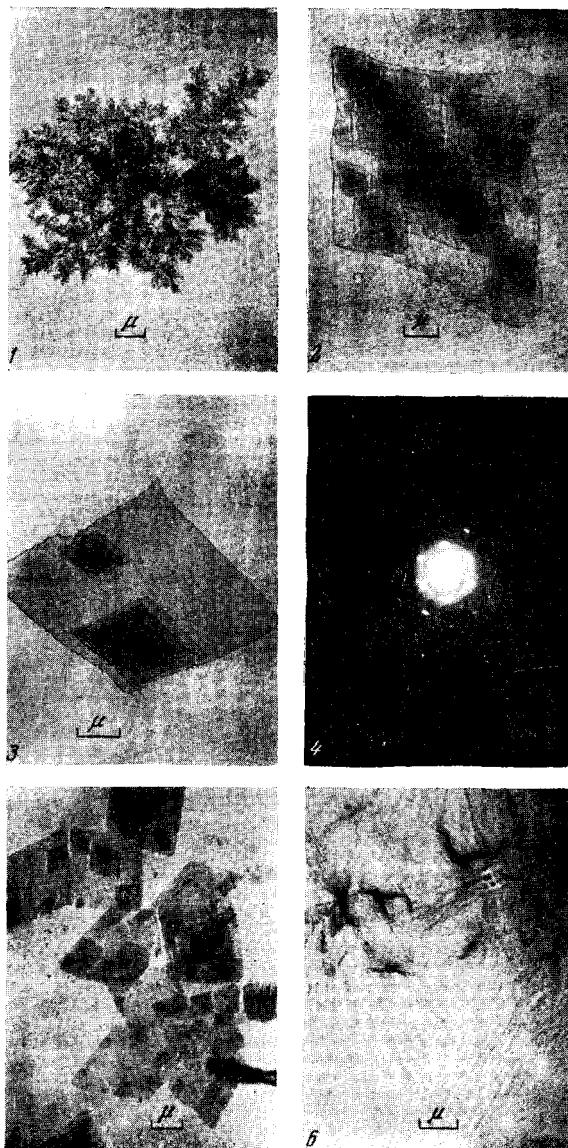


Рис. 1. Полиэтилен низкого давления мол. веса 52 400, высаженный при комнатной температуре (0,01%), 5000  $\times$

Рис. 2. Полиэтилен мол. веса 21 000, нанесенный из ксиолльного раствора на подложку при 70° (0,01%), 7000  $\times$

Рис. 3. Ксиолльный раствор полиэтилена низкого давления мол. веса 21 000 при температуре 90° (0,01%), 8000  $\times$

Рис. 4. Микродифракция, снятая с монокристалла полиэтилена

Рис. 5. Кристаллы, полученные из 0,1%-ного ксиолльного раствора полиэтилена (мол. вес 30 000), 5600  $\times$

Рис. 6. Ксиолльный раствор полиэтилена мол. веса 54 000 при температуре 120°, 8000  $\times$

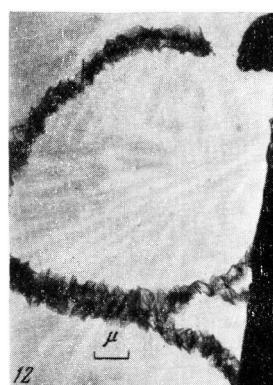
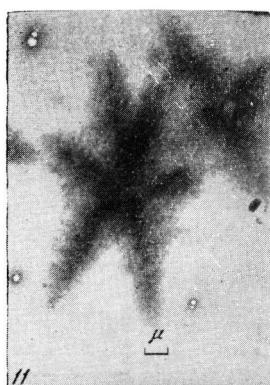
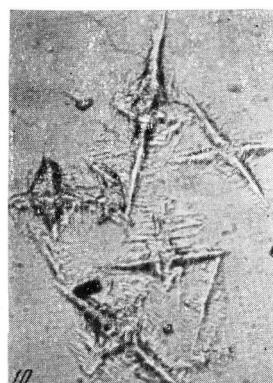
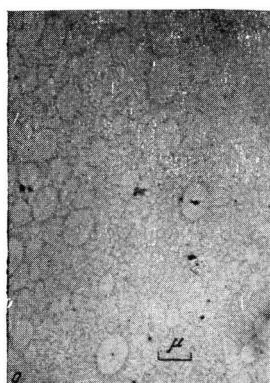
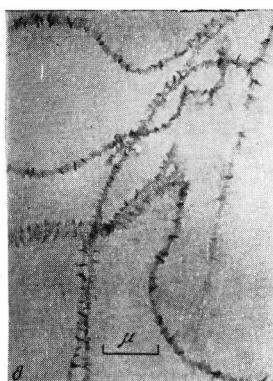


Рис. 7. Микрофотография раствора полиэтилена мол. веса 360 000 при 70°, 6000 ×  
Рис. 8. Спиралевидные образования, полученные из раствора полиэтилена мол. веса 300 000 при 90°, 10 000 ×

Рис. 9. Полиэтилен мол. веса 300 000, высаженный при 120°, 5600 ×

Рис. 10. Кристаллы полиэтилена, полученные путем медленного охлаждения в термостате, 200 ×

Рис. 11. Кристаллы, полученные при последовательном — сначала медленном, затем быстрым охлаждении, 3500 ×

Рис. 12. Спиралеобразные структуры, полученные непосредственно в растворе, 5600 ×

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 25, 174, 1963.
  2. P. S. Fransis, R. C. Cooke, I. H. Elliot, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.
  3. V. Desreux, J. Bischoff, Bull. Soc. Chim. Belg., 59, 93, 1950.
  4. Q. A. Tremontozzi, J. Polymer Sci., 36, 113, 1959.
  5. A. Keller, Phil. Mag., 2, 1171, 1957.
  6. Ли Ли-шень, Н. С. Андреева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 1238, 1961.
- 

## EFFECT OF THE MOLECULAR WEIGHT ON THE STRUCTURATION OF LOW-PRESSURE POLYETHYLENE

**M. B. Konstantinopolskaya, Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin**

### S u m m a r y

The effect of molecular weight on the nature of the structuration process in low pressure polyethylene has been investigated. It has been found that solutions of fractionated low pressure polyethylene with molecular weight up to 300,000 form only lamellar crystals at  $t^{\circ}$  up to 100°. From 300,000 and higher well developed helical structures form alongside the crystals. Above 100° all fractions predominantly form bundles and ribbons. Change in concentration within the limits of 0.1 to 0.001% has no effect on the secondary structures. Apparently the formation of the latter proceeds on bundles already present in the solution.