

УДК 620.183:536.76

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И СТРУКТУРЫ  
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*В. Г. Брусенцова, В. И. Герасимов, Л. Н. Василевская,  
Н. Ф. Бакеев*

Предварительная ориентация расплава полимера влияет как на процесс кристаллизации, так и на структуру образующегося материала. Исследование этого влияния представляет существенный интерес в связи с получением волокон и пленок. Для исследования кристаллизации ориентированных расплавов необходимо зафиксировать ориентированное состояние макромолекул. В первых работах для этой цели была предложена стабилизация расплава спшиванием [1, 2]. Позднее появился ряд работ, в которых также использовали спищие ориентированные расплавы полимеров для изучения кристаллизационных процессов в таких расплавах и структуры образующегося материала [3—6]. При кристаллизации спищих гелей полиэтилена (ПЭ) было показано, что в зависимости от степени ориентации образуется *с*-текстура кристаллитов, *а*-текстура или изотропная ориентация кристаллитов. На малоугловых рентгенограммах наблюдаются рефлексы в виде меридионального штриха, характерного для фибрillлярных систем, шара, относящегося к слоевой структуре, кольца, свидетельствующего об изотропной структуре образца. Однако для получения ориентированного расплава во всех случаях использовали спищие образцы. Спивки, несомненно, влияют на химическое строение макромолекул и их подвижность.

В данной работе для получения ориентированного расплава ПЭ была разработана методика, позволяющая зафиксировать расплав в ориентированном состоянии без стабилизации его спшиванием [7]. Была изучена кристаллизация таких расплавов и структура закристаллизованных образцов в зависимости от термической предыстории расплава.

**Экспериментальная часть**

В качестве образца использовали ориентированное моноволокно ПЭ диаметром 200  $\mu\text{m}$ . Молекулярный вес ПЭ 120 000. Моноволокно заполимеризовывали в термостойкое полимерное стекло с температурой стеклования, на несколько десятков градусов превышающей температуру плавления  $T_{\text{пл}}$  ПЭ. Образец получали в виде пластинки  $1,5 \times 25 \times 75 \text{ mm}^3$  (матрица), в массе которой были распределены волокна ПЭ. Плавление моноволокна и последующую кристаллизацию проводили непосредственно в матрице.

Структурные изменения, происходящие в образцах, закристаллизованных в матрице, изучали методом рассеяния рентгеновых лучей в больших и малых углах. Съемку проводили на малоугловой камере [8], позволяющей получать рентгенограммы в больших и малых углах, и на малоугловой камере КРМ-1 с ионизационной регистрацией. Использовали  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение. Была изучена структура образцов, закристаллизованных из расплавов с различной степенью перегрева. Для этого образцы в матрице выдерживали в течение определенного времени при различных температурах выше  $T_{\text{пл}}$  моноволокна в матрице и затем кристаллизовали при 100° (точность терmostатирования  $\pm 0,2^\circ$ ). Для рентгеновских исследований закристаллизованные образцы извлекали из матриц, предварительно набухших в растворителе, инертном к ПЭ. Для прямого изучения структуры расплава ПЭ было проведено рентгеновское исследование образцов в матрице непосредственно при температурах

выше  $T_{\text{пл}}$ , используя температурную приставку к малоугловой камере [9] (точность термостатирования  $\pm 1^\circ$ ).

Процессы кристаллизации и плавления образцов в матрице были изучены методом дифференциального-термического анализа (ДТА). Для проведения ДТА применяли универсальный нагревательный столик к микроскопу конструкции Цурикова и Вольновой [10], позволяющий работать в широком диапазоне температур (точность термостатирования  $\pm 0,5^\circ$ ). Температуру исследуемого образца измеряли платино-платинозолотопалладиевой термопарой с диаметром проволоки 0,15 мм и фиксировали видоизмененным двухточечным самописцем типа ЭПП-09; чувствительность дифференциальной термопары 0,3 мкв. При помощи рамки-держателя и откидных зажимов положение простой и дифференциальной термопар фиксировалось в образце и эталоне. Образец и эталон помещали на предметное стекло, которое вставляли в рамку-держатель. Исследуемый образец и эталон разделяли вдоль предметного стекла тонкой стеклянной палочкой диаметром 0,1 мм, при этом образовывались как бы две микрокюветы, что уменьшало возможность теплообмена между образцом и эталоном. Оборудованную таким образом рамку-держатель с образцом, эталоном и термопарами вставляли в прорез столика, после чего производили запись термограмм. Градуировку термопар проводили по реперным веществам в идентичных с записью термограмм условиях. Образцы для термографических исследований готовили из исходной пластинки с моноволокнами. В непосредственной близости от волокна высверливали канал диаметром 0,6 мм, в который помещали термопару. Для образцов, заключенных в матрицу, в качестве эталона использовали матрицу без волокна, для свободного моноволокна — окись магния. При проведении термографических исследований соблюдали одинаковый режим во всех опытах, скорость нагревания составляла 6°/мин.

## Результаты и их обсуждение

$T_{\text{пл}}$  моноволокна в матрице, определенная методом ДТА, составляет  $132^\circ$ , что на  $7^\circ$  превышает  $T_{\text{пл}}$  свободного моноволокна ( $125^\circ$ ) (рис. 1).

Представленные на рис. 2 рентгенограммы в больших и малых углах получены с образцов, закристаллизованных в матрицах из расплавов с различной степенью перегрева. Время выдерживания образцов в расплаве составляло 1 час. Исходное моноволокно, как следует из рентгенограмм в больших углах, обладает с-текстурой, и на малоугловой рентгенограмме имеется меридиональный рефлекс, соответствующий большому периоду  $214 \text{ \AA}$  (а). Сходный характер рентгенограмм в больших и малых углах сохраняется для образцов, закристаллизованных после отжига волокна в матрице при  $T_{\text{пл}} 132^\circ$  (б). Для этих образцов наблюдается увеличение большого периода от  $214$  до  $330 \text{ \AA}$ , что обычно имеет место и при отжиге волокна ниже  $T_{\text{пл}}$  в натянутом состоянии [11, 12]. В результате отжига исходных волокон без матрицы при  $115$  и  $120^\circ$  в натянутом состоянии было обнаружено увеличение большого периода соответственно до  $226$  и  $239 \text{ \AA}$ .

Кристаллизация волокон в матрице из расплавов, перегретых до  $133$ — $144^\circ$ , приводит к изменению характера рентгенограмм (в — г). На рентгенограммах в малых углах появляется второй внешний меридиональный рефлекс, соответствующий большому периоду  $280 \text{ \AA}$ . Этот рефлекс у образцов, закристаллизованных из расплавов с температурой  $133$ — $134,5^\circ$ , выражен нечетко. С повышением температуры перегрева интенсивность вновь появившегося рефлекса возрастает и форма становится более резкой. Интенсивность первого внутреннего рефлекса по мере повышения температуры расплава уменьшается. При температуре расплава  $135^\circ$  интенсивности обоих рефлексов приблизительно сравниваются. С дальнейшим увеличением температуры расплава интенсивность внутреннего рефлекса в отличие от наружного уменьшается. Величины больших периодов, соответствующие этим рефлексам, составляют приблизительно  $520$  и  $280 \text{ \AA}$  и практически не меняются (наблюдается небольшое уменьшение второго периода вплоть до  $147^\circ$ ). Различные размеры малоугловых рефлексов вдоль слоевой линии свидетельствуют о большем поперечном размере фибрill с периодичностью  $520 \text{ \AA}$ .

Повышение температуры перегрева расплава сопровождается изменением характера рентгенограмм закристаллизованных образцов и в боль-

К статье В. Г. Брусенцовой и др.

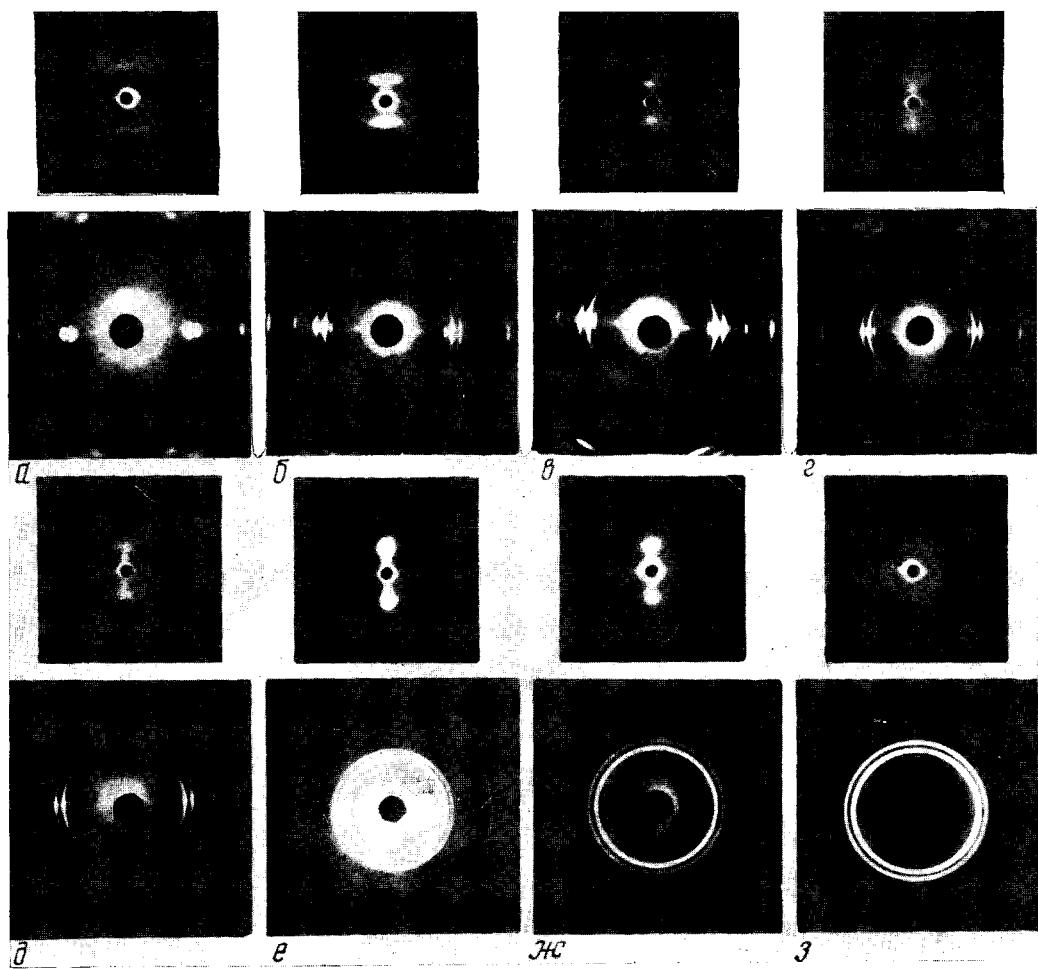


Рис. 2. Рентгенограммы в малых (верхний ряд) и в больших углах (нижний ряд) образцов ПЭ, закристаллизованных из расплавов, выдержаных в течение 1 часа при различных температурах:

а — исходный образец; б — 132; в — 133; г — 140; д — 143; е — 145; ж — 146; з — 147°

ших углах. На рентгенограммах образцов, закристаллизованных из расплавов с температурой 133—134,5°, имеются рефлексы, соответствующие высокориентированной структуре. При дальнейшем увеличении температуры перегрева расплава появляются два вида рефлексов с одними и теми же индексами. Одни из них соответствуют *с*-текстуре кристаллитов с небольшим разбросом осей макромолекул относительно оси волокна. Другие относятся к структуре с большим разбросом осей макромолекул. Такой характер рентгенограмм сохраняется для образцов, закристаллизованных из расплавов с температурой вплоть до 144°. При дальнейшем повышении температуры расплава от 145 до 147° происходят следующие изменения на рентгенограммах закристаллизованных образцов. В малых углах наружный меридиональный рефлекс переходит из фибрillлярного, в виде штриха, перпендикулярного меридиану, в слоевой, идущий вдоль меридиана (*ε*). Затем слоевой малоугловый рефлекс переходит в рефлекс кольцевой формы с равномерным почертнением по окружности, что соответствует изотропной структуре образца (*ε*). Большой период изотропного образца 277 Å. Внутренний малоугловой рефлекс ведет себя иначе — с превращением наружного рефлекса в рефлекс слоевого типа он пропадает вовсе.

На рентгенограммах в больших углах рефлексы, соответствующие более ориентированной части образца, без изменения ориентации постепенно уменьшаются в интенсивности и исчезают при 145°, т. е. тогда, когда исчезает и внутренний малоугловой рефлекс. Рефлексы, соответствующие структуре с большим разбросом осей макромолекул, претерпевают следующие изменения. Происходит увеличение дуг рефлексов с повышением температуры расплава, что свидетельствует о постепенной разориентации кристаллитов. Наклон осей макромолекул постепенно увеличивается до приблизительно перпендикулярного к оси волокна, в результате чего образуется *α*-текстура кристаллитов при температуре расплава 145° (*ε*). Дальнейшее повышение температуры расплава до 147° приводит к полной разориентации кристаллитов, о чем свидетельствуют кольцевые рефлексы на рентгенограмме в больших углах. На рис. 3 представлена зависимость большого периода образцов от их термической обработки.

При увеличении времени перегрева расплава до 24 час. температурная граница перехода образца в изотропное состояние смещается в область более низких температур. Полностью изотропный образец получается уже при кристаллизации полимера из расплава с температурой 145°. При кристаллизации же из расплавов с температурой 133, 135 и 138° характер рентгенограмм в больших и малых углах не зависит от времени выдерживания образцов в расплаве.

Кристаллизация расплавов непосредственно в матрице была изучена методом ДТА в неизотермических условиях при скорости охлаждения 4 град/мин. Экзотермический пик кристаллизации расплава моноволокна в матрице, выдержанного при температуре на 1—2° выше  $T_{\text{пл}}$ , имеет простой вид (рис. 4, *a*, кривые 3). Температура кристаллизации, регистрируемая по началу процесса кристаллизации, составляет 120°. Расплав, выдержанный при температурах выше 147°, кристаллизуется при 118° (кривые 1). Кристаллизация расплавов, выдержанных в интервале температур 135—144°, фиксируется в виде сложного пика с плечом при 120 и 118° (кривые 2). Методом ДТА были определены  $T_{\text{пл}}$  структур, закристаллизо-

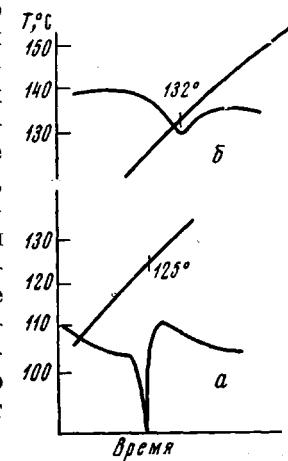


Рис. 1. Термограммы плавления свободного моноволокна ПЭ (*a*) и моноволокна ПЭ в матрице (*b*)

ванных из расплавов с различной степенью перегрева, которые приведены ниже.

Температура расплава, °С	133	135	138	142	148
Время плавления, часы	1	0,25	1	1	1
$T_{пл}$ , °С	138	138,0	128	128	127,5
			127,5		

Как видно,  $T_{пл}$  образцов, закристаллизованных из расплава с температурой 133°, повышается на 6° по сравнению с  $T_{пл}$  исходного образца. При плавлении образца, закристаллизованного из расплава, выдержанного при 135° в течение 15 мин., наблюдаются два пика плавления (рис. 4, б). Образцы, закристаллизованные из расплавов, выдержанных при большей температуре, имеют один пик плавления при 128°.

Сравнивая экспериментальные данные, полученные методами рентгеноструктурного анализа и ДТА, можно заключить,

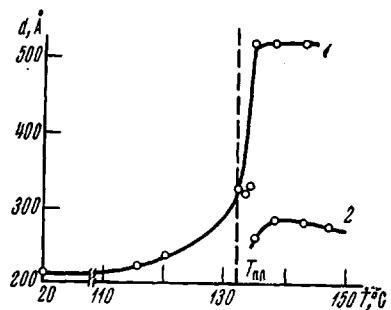


Рис. 3. Зависимость большого периода ПЭ, соответствующего высокоориентированной части образца (1) и менее ориентированной части (2), от термической обработки образца

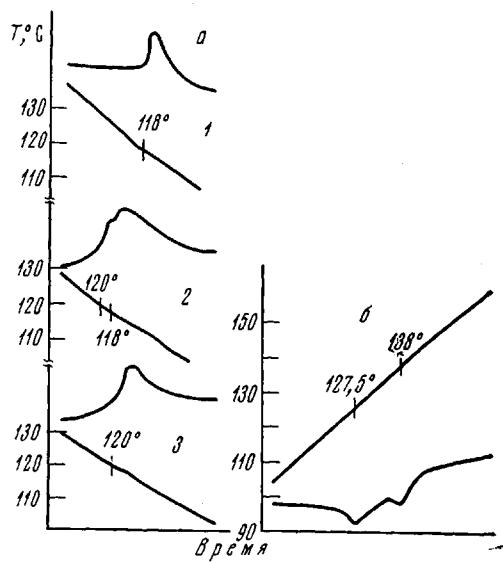


Рис. 4. Термограммы кристаллизации ПЭ из расплава с температурой 133 (3), 138 (2) и 148° (1) (а); термограмма плавления образца ПЭ, закристаллизованного из расплава с температурой 135° (б)

что при кристаллизации расплавов, полученных при плавлении ориентированных моноволокон ПЭ в матрице, возникает сложная структура. Прежде всего, как следует из данных малоуглового рассеяния рентгеновых лучей, образцы, закристаллизованные из расплавов с температурой выше 133°, обнаруживают два дискретных рефлекса, соответствующих большим периодам 520 и 280 Å. Новый рефлекс (280 Å), очевидно, нельзя рассматривать как второй порядок дифракции, поскольку появление второго порядка максимума должно было повлечь увеличение интенсивности первого рефлекса, что не следует из экспериментальных данных. Поэтому можно предположить, что появление двух малоугловых рефлексов обусловлено рассеянием на двух типах структур. Далее, данные рентгеновского исследования в больших углах показывают, что одновременно с появлением второго малоуглового рефлекса в больших углах наряду с рефлексами, соответствующими исходной высокоориентированной  $c$ -текстуре кристаллитов, появляются рефлексы с теми же индексами, но свидетельствующие о наличии сильно рассеянной  $c$ -текстуры. Из этих данных можно заключить, что возникающие в образцах ПЭ два типа структур отвечают двум типам фибрилл с разной ориентацией макромолекул в кристаллитах. Наконец, как было упомянуто выше, рефлексы в больших углах, соответствующие высокоориентированной структуре, по мере увеличения

температуры исходного расплава только уменьшаются в интенсивности и исчезают при  $145^\circ$ , т. е. одновременно с исчезновением внутреннего малоуглового рефлекса ( $520\text{ \AA}$ ). В то же время рефлексы, соответствующие структуре с большим разбросом осей макромолекул, свидетельствует о прогрессирующей разориентации кристаллитов с повышением температуры расплава, переходя к *a*-текстуре при  $145^\circ$  и полной разориентации при  $147^\circ$ . Одновременно наружный малоугловой рефлекс ( $280\text{ \AA}$ ) переходит при  $145^\circ$  из фибрillлярного в виде штриха, перпендикулярного меридиану, в слоевой, идущий вдоль меридиана, и при  $147^\circ$  — в рефлекс кольцевой формы, соответствующий изотропной структуре. Отсюда можно заключить, что наружный малоугловой рефлекс ( $280\text{ \AA}$ ) и рефлексы в больших углах, соответствующие разориентированной части образца, относятся к одной структуре, количество которой возрастает по мере увеличения температуры перегрева расплава, а внутренний малоугловой рефлекс ( $520\text{ \AA}$ ) и рефлексы, соответствующие более ориентированной части образца — к другой структуре, количество которой уменьшается по мере повышения температуры расплава.

На сложный характер образующейся структуры указывают и результаты ДТА по кристаллизации расплавов и плавлению образующихся структур. Образец, закристаллизованный из расплава с температурой  $133^\circ$ , имеет  $T_{\text{пл}} 138^\circ$ , что выше  $T_{\text{пл}}$  исходного волокна в матрице. Так как  $T_{\text{пл}}$  определяется размерами кристаллитов и степенью упорядоченности, то естественно предположить, что повышенная  $T_{\text{пл}}$  соответствует плавлению структуры с большим периодом ( $520\text{ \AA}$ ). Следует отметить, что уже при кристаллизации из расплава с температурой  $133^\circ$  образец имеет незначительную долю второй структуры, которая на малоугловой рентгенограмме проявляется в виде нечеткого сгущения над исходным меридиональным штрихом. Однако доля этой структуры еще слишком мала, и тепловой эффект ее плавления не фиксируется методом ДТА. При кристаллизации такого расплава наблюдается экзотермический пик при  $120^\circ$ . Кристаллизация более перегретых расплавов ( $133$ — $144^\circ$ ) приводит к появлению сложного пика кристаллизации: одна часть полимера кристаллизуется при  $120$ , а другая — при  $118^\circ$  (рис. 4, *a*, кривые 2).

Таким образом, можно было бы предположить, что более высокая температура кристаллизации ( $120^\circ$ ) соответствует кристаллизации структуры с большим периодом ( $520\text{ \AA}$ ) и лучшей ориентацией, и структура с большим разбросом осей кристаллитов относительно оси текстуры с периодом  $280\text{ \AA}$  образуется при более низкой температуре кристаллизации ( $118^\circ$ ). Однако, как свидетельствуют данные температурного рентгена, образец в матрице выше  $T_{\text{пл}}$  содержит наряду с расплавом (на что указывают данные ДТА) высокоориентированную нерасплавившуюся структуру. На рентгенограмме, снятой с расплава ПЭ в матрице при  $138^\circ$ , был обнаружен четкий меридиональный штрих, соответствующий большому периоду ( $520\text{ \AA}$ ). В больших углах рентгенограмма содержит рефлексы, характерные для исходной *c*-текстуры кристаллитов.

На основании всех этих данных плавление моноволокна ПЭ, заключенного в матрицу, и последующую кристаллизацию расплава можно представить себе следующим образом. При выдерживании образца выше  $T_{\text{пл}}$  происходит плавление части полимера, тем большей, чем выше температура расплава. Расплавившаяся жидкая фаза ПЭ создает гидростатическое давление и повышает  $T_{\text{пл}}$  оставшегося полимера. Последний рекристаллизуется в результате отжига с увеличением большого периода. При последующем охлаждении расплава часть полимера эпитаксиально кристаллизуется на нерасплавившейся структуре с аналогичной ориентацией цепей и одинаковым значением большого периода ( $520\text{ \AA}$ ), другая часть расплава кристаллизуется в виде более разупорядоченной структуры с большим периодом ( $280\text{ \AA}$ ) уже без непосредственного влияния нерасплавившейся фазы. Для расплавов с температурой  $133$ — $134^\circ$  кристаллизация,

как следует из данных ДТА, в основном носит эпигексиальный характер. Увеличение температуры расплава приводит к появлению второй структуры ( $280\text{ \AA}$ ), которая в определенном интервале температур расплава (до  $145^\circ$ ) имеет преимущественную ориентацию, что свидетельствует о сохранении ориентации цепей в расплаве. Степень разориентации этой структуры растет с повышением температуры до изотропной при перегреве расплава до  $147^\circ$ , переходя через слоевую структуру с *a*-текстурой. Тот факт, что малоугловой рефлекс кольцевого типа возникает из слоевого рефлекса и на его месте, еще раз подтверждает заключение о том, что кольцевой малоугловой рефлекс от неориентированного ПЭ представляет собой совокупность слоевых рефлексов, а не фибрillлярных, расположенных изотропно по сфере [13].

При плавлении образцов, закристаллизованных из расплавов с температурой  $135-144^\circ$ , естественно ожидать появления на термограммах плавления двух пиков, соответствующих плавлению двух типов структур. Такая картина действительно наблюдается для образца, закристаллизованного из расплава с температурой  $135^\circ$ . На термограммах имеются два эндо-термических пика плавления (рис. 4, б). При  $128^\circ$  плавится структура с более разориентированными кристаллитами ( $280\text{ \AA}$ ); при  $138^\circ$  происходит плавление высокоориентированной структуры с большим периодом  $520\text{ \AA}$ . Однако, как следует из рентгеновских данных, структура с большим периодом ( $520\text{ \AA}$ ) присутствует в образцах, полученных из расплавов с температурой вплоть до  $145^\circ$ . С увеличением температуры расплава доля этой структуры уменьшается и полностью исчезает при  $145^\circ$ . Частичное сохранение ее в расплаве выше  $138^\circ$  может быть обусловлено увеличением доли расплавленного полимера и, следовательно, увеличением давления в матрице, препятствующего полному плавлению кристаллической структуры с большим периодом  $520\text{ \AA}$ .

Таким образом, при плавлении моноволокна ПЭ в матрице образуется ориентированный расплав, содержащий высокоупорядоченную кристаллическую фазу. Степень ориентации расплава зависит от температуры перегрева. При охлаждении такого расплава происходит кристаллизация части расплава в виде эпигексиальной кристаллизации на поверхности нерасплавившегося полимера. Другая часть расплава ПЭ кристаллизуется в виде более разупорядоченной структуры, которая, однако, сохраняет преимущественную ориентацию при перегреве расплава больше чем на  $10^\circ$  выше  $T_{\text{пл}}$ .

## Выходы

1. Методами рассеяния рентгеновых лучей в больших и малых углах и ДТА изучены фазовые превращения и структура ориентированного полиэтилена (ПЭ) в матрице.

2. Показано, что при плавлении ориентированных моноволокон ПЭ в матрице образуется расплав, содержащий высокоупорядоченную ориентированную кристаллическую фазу. На основании исследований структуры ПЭ, закристаллизованного из такого расплава, сделан вывод о том, что в интервале температур, больше чем на  $10^\circ$  превышающем  $T_{\text{пл}}$  ПЭ, в матрице сохраняется преимущественная ориентация цепей в расплаве.

3. Показано, что кристаллизация расплавов, полученных при плавлении ориентированных моноволокон ПЭ в матрице, приводит к образованию полимера со сложной надмолекулярной структурой. В результате образуется ориентированный полимер, характеризующийся наличием двух типов структур: высокоориентированной структуры с большим периодом  $520\text{ \AA}$  и  $T_{\text{пл}} 138^\circ$  и менее ориентированной структуры с большим периодом  $280\text{ \AA}$  и более низкой  $T_{\text{пл}}$  ( $128^\circ$ ).

4. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что при кристаллизации расплавов, содержащих кристаллическую фазу, часть

расплава эпитаксиально кристаллизуется на нерасплавившейся структуре, другая часть — без непосредственного влияния присутствующей кристаллической фазы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
5 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1214, 1236, 1959.
2. L. Mandelkern, D. E. Roberts, A. G. Diorio, A. S. Posner, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4148, 1959.
3. R. Kitamatsu, A. Chu, W. Tsuju, J. Polymer Sci., B5, 257, 1967.
4. T. Kawai, A. Juchi, H. Tonami, Kolloid-Z. und. Z. für Polymere, 221, 28, 1967.
5. T. T. Li, R. J. Volungis, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 20, 199, 1956.
6. M. J. Hill, A. Keller, J. Macromol. Sci.-Phys., B3, 153, 1969.
7. В. Г. Брусенцова, Л. П. Василевская, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., Б12, 490, 1970.
8. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
9. В. И. Герасимов, Приборы и техника эксперимента, 1969, № 5, 221.
10. Г. Г. Чуринов, В. А. Вольнова, Заводск. лаб., 10, 1253, 1952.
11. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2131, 1964.
12. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.
13. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А11, 2652, 1969.

---

#### STUDY OF THE PHASE TRANSITIONS AND STRUCTURE OF ORIENTED POLYETHYLENE

*V. G. Brusentsova, V. I. Gerasimov, L. P. Vasilevskaya, N. F. Bakeev*

#### Summary

The crystallization of oriented polyethylene (PE) melts, the melting and structure of the samples crystallized from these melts have been studied by small- and large-angle x-ray scattering as well as by differential thermal analysis. It has been shown that during the melting of the PE monofilament in matrix an oriented melt containing highly ordered crystalline phase is formed. The orientation degree of this melt depends on the temperature of overheating. On cooling, part of the melt crystallized epitaxially on the surface of unmelted polymer. Another part of the PE melt crystallizes with the formation of a less ordered structure. This structure retains preferred orientation when the melt is overheated to the temperature more than 10° higher than the melting point of the PE filament in matrix.

---