

УДК 541.64:620.183

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ И ПЛАВЛЕНИИ  
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

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

Изучены кинетика отжига и плавления ориентированного полиэтилена среднего давления в свободном состоянии и в изометрических условиях. Исследования проведены на установке, позволяющей наблюдать визуально и регистрировать с малыми экспозициями рентгеновское рассеяние в больших и малых углах. Показано, что при изменении температуры отжига ориентированного ПЭ малоугловой рефлекс плавно меняет свое положение и интенсивность. При плавлении ориентированного полимера в свободном и изометрическом условиях не наблюдается полной разориентации кристаллитов. При отжиге ориентированного ПЭ в области т. пл. в изометрических условиях образуется расплав, содержащий ориентированную кристаллическую фазу. Кристаллизация такой системы приводит к образованию двух типов структур, соответствующих высокоориентированной и рассеянной *c*-текстуре. Показано, что переход от свободного ориентированного образца к изометрическому и увеличение кратности вытяжки приводят к увеличению т. пл. и росту максимального большого периода при отжиге.

Оrientированные полимеры обладают рядом структурных особенностей, которые определяют поведение таких полимеров при их термообработке. При свободном отжиге ориентированных полимеров наблюдается усадка полимера, разориентация макромолекул, изменение формы и размеров кристаллитов, увеличение большого периода [1–6]. Отжиг ориентированных образцов при постоянной длине (в изометрических условиях) наряду с указанными эффектами, помимо естественной усадки, сопровождается более медленным ростом большого периода [7].

Плавление ориентированных полимеров происходит при более высокой температуре и в более узком температурном интервале по сравнению с изотропными образцами [1, 2, 8–10]. Плавление в изометрических условиях характеризуется дальнейшим повышением температуры плавления, при этом интервал плавления расширяется [1].

Исследование кинетики изменения некоторых физических параметров при отжиге проведено в работе [11] на примере полиэтилена (ПЭ). Было показано, что в изотропных полимерах после повышения температуры происходит резкое ухудшение порядка, который затем постепенно восстанавливается при переходе полимера к новому состоянию. В ориентированном полимере такого нарушения порядка в структуре не наблюдалось.

Во всех опубликованных ранее работах изучение надмолекулярной структуры при отжиге с помощью дифракции рентгеновых лучей в больших и малых углах проводили для исходных и конечных структур без исследования кинетики процесса. Это было обусловлено большими временами экспозиции, необходимыми для получения соответствующих рентгенограмм. В данной работе проведено исследование кинетики структурных преобразований при отжиге ориентированного ПЭ и детально изучена структура полимера при различных температурах отжига.

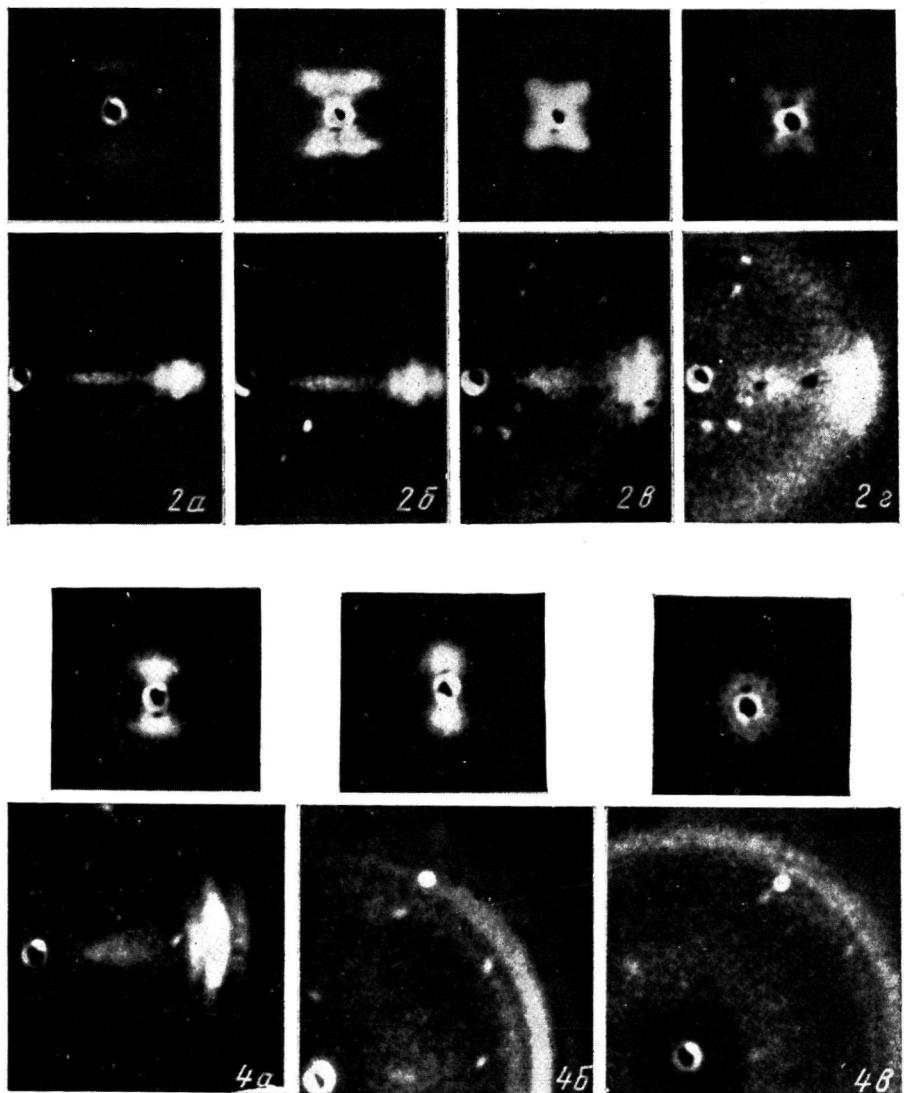


Рис. 2. Рентгенограммы в малых (верхний ряд) и в больших углах (нижний ряд) ориентированного ПЭ, термообработанного в свободном состоянии:

*a* — исходный, *б* — 110 (1 час), *в* — 122,5 (1 час), *г* — 125° (7 мин.)

Рис. 4. Рентгенограммы в малых (верхний ряд) и в больших (нижний ряд) углах ориентированного ПЭ, охлажденного после отжига в свободном состоянии при температурах 122,5 (*а*), 125 (*б*) и 125° (*в*). *а* — *в* — 1 час, *б* и 8 мин. соответственно

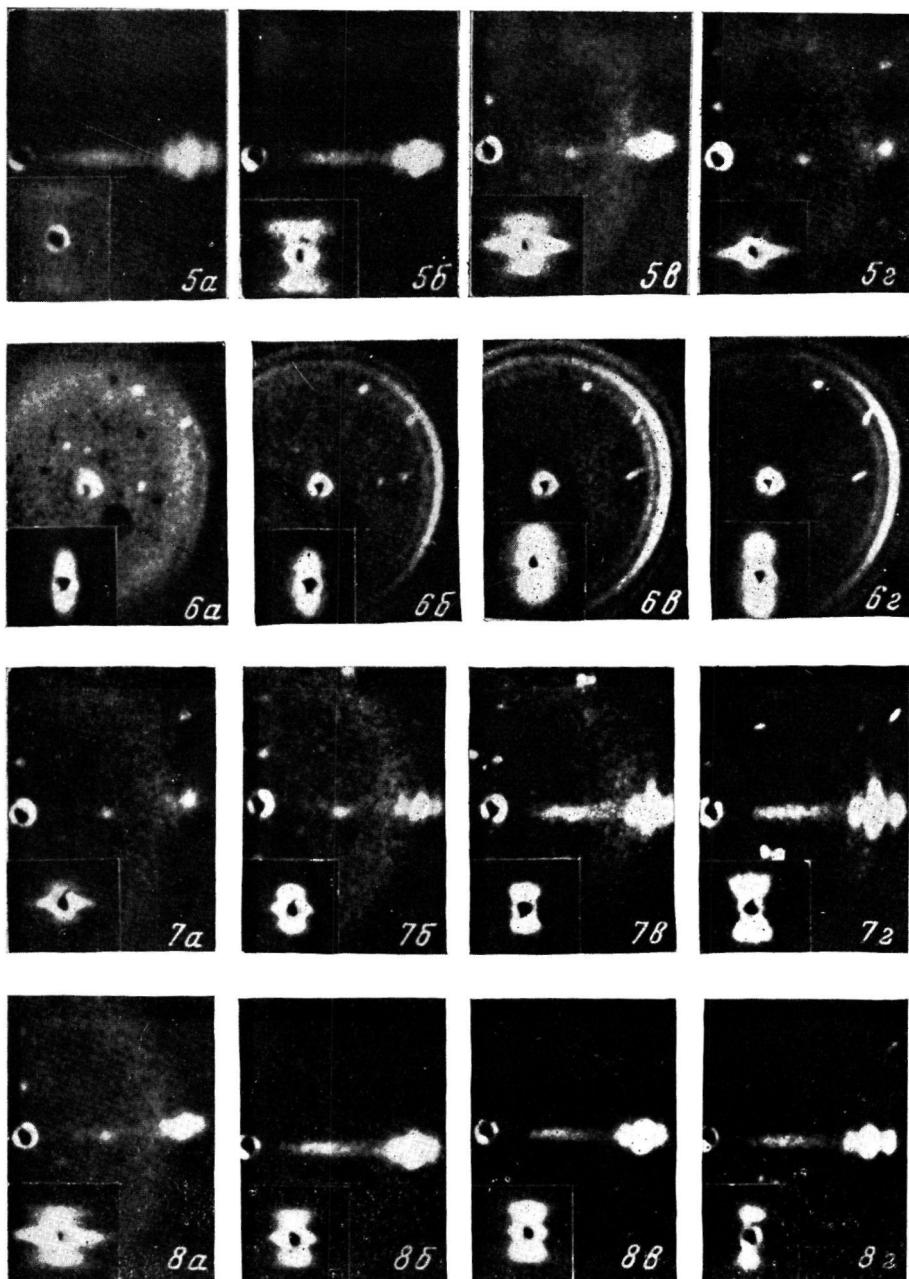


Рис. 5. Рентгенограммы в малых и в больших углах ориентированного ПЭ, термообработанного в изометрических условиях в течение 1 часа при температурах 120 (б), 125 (в), 127,5° (г), а — исходный образец

Рис. 6. Рентгенограммы в малых и в больших углах ориентированного ПЭ (охлаждение) при температурах 115 (а), 105 (б) и 20° (в) (в изометрических условиях) и 20° (г) (после четырехкратной вытяжки образца при 130°)

Рис. 7. Рентгенограммы в малых и в больших углах ориентированного ПЭ, охлаждаемого в изометрических условиях от 127,5°: 125 (а); 120 (б); 115 (в) и 20° (г)

Рис. 8. Рентгенограммы в малых и в больших углах ориентированного ПЭ, охлаждаемого в изометрических условиях от 125°: а — 125, б — 120, в — 115, г — 20

## Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в работе использовали ориентированные образцы ПЭ среднего давления (ПЭСД) с молекулярным весом 120 000. Образцы получали ориентацией на 1000 и 2000% блоков ПЭ, сформованных под давлением. Скорость растяжения 0,5 см/мин, 55°.

Рентгенографическое исследование ориентированных образцов проводили на специальной установке [12], позволяющей наблюдать визуально и регистрировать за очень короткие промежутки времени дифракционные картины как в больших, так и в малых углах. Эта особенность установки дает возможность изучать кинетику изменения структуры полимеров при отжиге образцов. В качестве источника рентгеновых лучей в данной установке использовали микрофокусную трубку RU-3HM Rigaku Denki с размером фокуса  $1200 \times 40 \text{ мкм}^2$  ( $i_a = 7,0 \text{ мкм}$ ,  $U_a = 55 \text{ кВ}$ ). Коллимацию рентгеновского пучка осуществляли двумя круглыми диафрагмами диаметром 100—140 мкм; разммы коллиматоров и их взаимное положение выбирали из условия оптимальной геометрии камеры [13]. Дифракционные картины регистрировали с помощью четырехкаскадного электронно-оптического преобразователя (ЭОП) с магнитной фокусировкой электронного пучка [12]. Расстояние образец — входное окно ЭОП при малоугловых исследованиях выбирали в зависимости от характера дифракционной картины и варьировали от 250 до 400 мм. Малоугловые рентгенограммы, приведенные ниже, были получены при расстоянии 300 мм. Рентгенограммы в больших углах получали при приближении образца к входному окну ЭОП, имеющему диаметр 40 мм, так, чтобы в поле зрения ЭОП оказывались соответствующие большееугловые рефлексы. Дифракционные картины регистрировали фотометодом с помощью фотоаппарата «Зенит» на пленку КН-3 чувствительностью 180 ед. ГОСТ. Время экспозиции менялось от 1 до 60 сек., в зависимости от характера образца и температуры, при которой проводился отжиг. Поскольку при усилении дифракционной картины в ЭОП и во время фоторегистрации менялся масштаб изображения, для определения величины большого периода в работе использовали эталон — вещество, дающее четкий малоугловый рефлекс, равный 285 Å. В качестве такого эталона использовали термоэластопластика типа SBS — тройной блок-сополимер стирол — бутадиен — стирол.

При температурных исследованиях образцы помещали в температурную приставку, которая позволяла изучать структуру ориентированных полимеров в свободном состоянии и при фиксированной длине. Для исследования структурных изменений, происходящих в ориентированном полимере при термообработке его в свободном состоянии, ориентированный образец ПЭ помещали в температурную приставку таким образом, что конец образца имел возможность свободно перемещаться и не препятствовать усадке образца. В случае изометрического отжига образец помещали в печь с закрепленными концами. Точность термостатирования  $\pm 1^\circ$ .

## Результаты и их обсуждение

**Кинетика изменения большого периода при отжиге.** С целью выяснения кинетики изменения надмолекулярной структуры дифракционные картины в больших и малых углах были получены для каждой температуры отжига после 1, 2, 4, 8, 15, 30 и 60 мин. от начала термостатирования. Анализ рентгенограмм, снятых в малых углах, показывает, что при заданной температуре величина большого периода устанавливается в основном в течение первых 30 мин. В течение последующих 30 мин. изменение большого периода незначительно. Характер изменения большого периода близок к линейной логарифмической зависимости от времени. На рис. 1 представлено изменение величины большого периода, измеренного по малоугловым рентгенограммам, от времени при различных температурах для образца, отжигаемого в изометрических условиях. В случае свободно усаживающегося образца характер временной зависимости большого периода сохраняется, однако получается больший разброс на кривых, так как мерить сложный четырехточечный наклонный рефлекс, получающийся при свободной усадке ориентированного образца, труднее, чем рефлекс в виде меридионального штриха от образца в изометрических условиях.

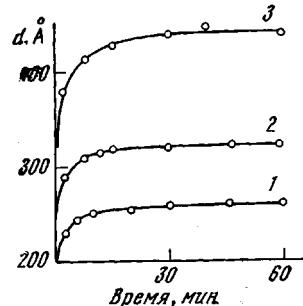


Рис. 1. Зависимость большого периода  $d$  от времени обработки ориентированного ПЭ в изометрических условиях при 110 (1), 120 (2) и 125° (3)

Рефлексы на малоугловых рентгенограммах при изменении величины большого периода плавно перемещаются по полю рентгенограммы без скачкообразного изменения их положения и интенсивности. На рентгенограммах в больших углах также не наблюдается уменьшения интенсивности рефлексов при изменении большого периода, т. е. при изменении надмолекулярной структуры.

**Структурные изменения при отжиге и плавлении ориентированного ПЭ в свободном состоянии.** Перейдем теперь к данным, характеризующим структурные изменения, происходящие в ориентированном ПЭ, усаживаемом в свободном состоянии при различных температурах, т. е. рассмотрим рентгенограммы, снятые через 1 час после изменения температуры (рис. 2). На фотографиях представлены лишь части большеугловых рентгенограмм, на которых видны рефлексы 110 и 200. При увеличении температуры отжига от 20 до 122,5° происходят следующие изменения на рентгенограммах (рис. 2, а–в). Малоугловой рефлекс из меридионального штриха превращается сначала в четырехточечный рефлекс, а затем в наклонную четырехточку. При этом максимум малоуглового рефлекса приближается к центру рентгенограммы, а его интенсивность существенно увеличивается. Качественно о степени увеличения интенсивности можно судить по изменению экспозиции съемки малоугловых рефлексов, которая для исходного образца составляла 60–120 сек., а в случае образца, отожженного при 110–120°, 2–4 сек. Форма малоуглового рефлекса свидетельствует о наличии в отожженном образце фибрillлярной структуры, состоящей из скопленных кристаллитов [14]. С увеличением температуры отжига происходит рост поперечных размеров кристаллитов и величины большого периода от 214 до 350 Å. Рентгенограммы в больших углах показывают, что в этом интервале температур в полимере остается *c*-текстура кристаллитов и лишь незначительно увеличивается дисперсия направления осей макромолекул относительно оси ориентации. Начиная со 122,5°, наряду с кристаллическими рефлексами, на рентгенограммах появляется слабое аморфное гало. При приближении к области плавления происходит значительная усадка образца (рис. 3). При всех рассмотренных температурах

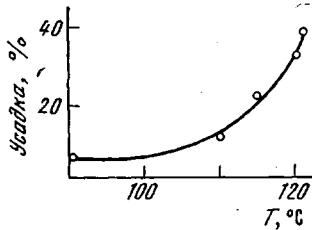


Рис. 3. Усадка ориентированного ПЭ при термообработке в свободном состоянии

вплоть до 122,5° в образцах устанавливается стабильная структура, практически не изменяющаяся в течение длительного времени отжига. Аналогичные эффекты были обнаружены и описаны ранее [7, 11].

Увеличение температуры еще на 2,5° (125°) приводит к тому, что через 8 мин. образец плавится, однако после первой минуты рентгенограммы как в малых, так и в больших углах практически не изменяются и аналогичны рентгенограммам рис. 2, в. Спустя 6 мин. начинает уменьшаться интенсивность малоуглового рефлекса, а на большеугловых рентгенограммах увеличивается интенсивность аморфного гало. Наряду с этим, имеются еще четкие кристаллические рефлексы. Ориентация кристаллитов практически не меняется. Уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса сопровождается незначительным уменьшением большого периода (на ~15 Å). Подобное уменьшение большого периода наблюдали ранее [15]. Седьмая минута (рис. 2, г) характеризуется дальнейшим уменьшением интенсивности малоуглового рефлекса и увеличением доли аморфного гало в больших углах. Это свидетельствует о том, что значительная часть образца уже расплавилась. Важно отметить, что кристаллиты переходят в расплав, не разориентируясь перед плавлением, о чем свидетельствует неизменность положения рефлексов в больших углах, и наблюдается только уменьшение их интенсивности. Наконец, на восьмой минуте происходит плавление всего образца. Малоугловые рефлексы исчезают, а на рентгенограмме в больших углах имеется только изотропное аморфное гало.

Из рассмотренных данных можно сделать вывод о том, что вплоть до плавления ориентированного ПЭСД в свободном состоянии не происходит полной разориентации кристаллитов. Частичная разориентация и усадка имеют место при отжиге, однако вплоть до плавления сохраняется ориентация кристаллитов, близкая к *c*-текстуре.

Приведенные данные, казалось бы, противоречат результатам, полученным в [14, 16], где при отжиге ориентированных образцов ПЭ наблюдали переход от *c*-текстуры к *a*-текстуре и затем к изотропному образцу по мере повышения температуры отжига. Однако в указанных работах образцы после отжига охлаждали и исследовали при комнатной температуре. В связи с этим, в данной работе была исследована морфология образцов, получающихся при охлаждении ориентированного ПЭ, отожженного в свободном состоянии при различных температурах. Образцы, полученные после отжига при 122,5° (рис. 2, *e*), показывают хорошую ориентацию кристаллитов на рентгенограмме в больших углах, а в малых углах — меридиональный штрих (рис. 4, *a*). При кристаллизации образца после полного его плавления образуется изотропная структура (рис. 4, *e*). И только образец, в котором плавление прошло не полностью (рис. 2, *г*), имеет при комнатной температуре, как следует из рентгенограмм в больших углах, *a*-текстуру и шаровой рефлекс в малых углах (рис. 4, *б*). Как показывают данные по кристаллизации спицовых ориентированных расплавов [17], *a*-текстура образуется при наличии некоторой ориентации в расплаве. Следовательно, в рассматриваемом нами случае расплав ориентирован, вероятно, за счет нерасплавившейся части полимера. При этом, чем меньше доля нерасплавленного полимера, тем менее ориентирован расплав и структура, образующаяся при охлаждении ближе к изотропной. Именно эти условия определяют очень узкий температурный интервал и трудности при получении *a*-текстуры кристаллитов при отжиге неспицового ориентированного ПЭ. Приведенные рентгенографические данные свидетельствуют о том, что существенная разориентация структуры происходит при тепловой усадке ориентированных образцов ПЭСД не за счет разворота и деформации кристаллитов, а вследствие кристаллизации расплавленного образца.

**Структурные изменения при отжиге и плавлении ориентированного ПЭ в изометрических условиях.** При увеличении температуры отжига от 20 до 120° большой период увеличивается от 213 до 320 А, интенсивность малоуглового рефлекса возрастает, ориентация макромолекул при этом не изменяется, как видно из большеугловых рентгенограмм (рис. 5, *а—б*). В результате термообработки образца при 125° в течение 1 часа (рис. 5, *в*) величина большого периода возрастает до 440 А, однако интенсивность малоуглового рефлекса при этом уменьшается. Наряду с меридиональным рефлексом, на малоугловой рентгенограмме наблюдается интенсивное экваториальное диффузное рассеяние. В больших углах интенсивность кристаллических рефлексов уменьшается и вместе с ними появляется изотропное аморфное гало (рис. 5, *г*). Напомним, что в случае отжига свободного образца при 125° наблюдается полное его плавление.

Повышение температуры на 2,5° (127,5°) приводит к тому, что меридиональный малоугловой рефлекс почти исчезает, а интенсивное экваториальное рассеяние остается. На большеугловых рентгенограммах интенсивность аморфного гало увеличивается, а кристаллические рефлексы присутствуют в виде едва заметных точек на экваторе рентгенограммы (рис. 5, *г*).

При 130° через 15 мин. исчезает рассеяние в малых углах, а на рентгенограмме в больших углах остается лишь аморфное гало. При дальнейшем повышении температуры картина рассеяния не изменяется.

Охлаждение расплава от 132° сопровождается кристаллизацией, которая приводит к изотропной картине в больших и малых углах. Несмотря на то, что рентгенограммы в больших и малых углах при 130° имеют тот же вид, что и при 132°, кристаллизация такого образца дает наряду с изотроп-

ной структурой небольшую долю  $\alpha$ -текстуры кристаллитов. На рис. 6, а– $\varepsilon$  представлены рентгенограммы в малых и больших углах образца, охлаждаемого от  $130^\circ$ . Начиная со  $115^\circ$ , в малых углах появляется рассеяние вдоль меридиана рентгенограммы (рис. 6, а). На рентгенограмме в больших углах наблюдается аморфное гало и  $\alpha$ -текстура кристаллитов. При дальнейшем понижении температуры в малых углах, наряду с меридиональным рефлексом, появляется слабое рассеяние в виде кольца (рис. 6, б), усиливающееся при охлаждении (рис. 6, в). На большеугловой рентгенограмме при этом исчезает аморфное гало, и кроме  $\alpha$ -текстуры кристаллитов появляются изотропные рефлексы. Можно предположить, что в образце, нагретом до  $130^\circ$ , макромолекулы частично сохраняют ориентацию вдоль оси образца, что и приводит к появлению  $\alpha$ -текстуры при последующей кристаллизации. Дополнительное растяжение при  $130^\circ$  приводит к уменьшению доли неориентированного полимера, что следует из ослабления интенсивности изотропных рефлексов в малых и больших углах (рис. 6, г). Это, вероятно, связано с улучшением ориентации макромолекул в расплаве.

При охлаждении образца, содержащего расплав и высокоориентированные кристаллические фибриллы ( $127,5^\circ$ ) (рис. 5, г), постепенно усиливается интенсивность экваториальных рефлексов в больших углах и меридиональных – в малых (рис. 7, а, б). Кроме того, на малоугловых рентгенограммах исчезает диффузное экваториальное рассеяние. Начиная со  $115^\circ$ , в больших углах появляются рефлексы, соответствующие рассеянной  $c$ -текстуре (рис. 7, в), наряду с существующей высокоориентированной  $c$ -текстурой. В данном случае имеются два типа структур, описанных нами ранее [18]. В малых углах, начиная со  $115^\circ$ , происходит расширение меридионального рефлекса в направлении меридиана и постепенный его переход в рефлекс, характерный для слоевой структуры.

Таким образом, согласно рентгенографическим данным, можно предположить, что при охлаждении расплава, содержащего фибриллы, вначале происходит эпигаксиальная кристаллизация расплава на твердой фазе с аналогичной ориентацией цепей и периодичностью, близкой к периоду в нерасплавленной части. Наряду с этим, часть расплава кристаллизуется при более низкой температуре в виде более разориентированной структуры и с меньшим значением большого периода. При охлаждении образца, содержащего незначительную долю расплава (рис. 8, а), происходит лишь эпигаксиальная кристаллизация его. При этом в больших углах наблюдается лишь усиление интенсивности рефлексов, соответствующих высокоориентированной  $c$ -текстуре (рис. 8, б–г), а на малоугловых рентгенограммах меридиональный штрих постепенно переходит в рефлекс, характерный для слоевой структуры. При охлаждении образца от  $120^\circ$ , т. е. когда наблюдается лишь обычный отжиг, характер рентгенограмм в малых и в больших углах не изменяется и наблюдается лишь незначительное уменьшение величин большого периода.

На основании приведенных рентгенографических исследований процесс термообработки ориентированного ПЭ в изометрических условиях можно представить себе следующим образом. При увеличении температуры до  $120^\circ$  происходит отжиг образца, сопровождающийся увеличением большого периода. Этот процесс был подробно изучен в ряде работ [7, 6, 19]. При повышении температуры до  $125$ – $127,5^\circ$  происходит частичное плавление образца, о чем свидетельствует появление аморфного гало на большеугловых рентгенограммах. Наряду с расплавом, в образце имеется нерасплавленная часть полимера, характеризующаяся более высокой степенью ориентации по сравнению с исходным образцом (рис. 5, в, г). По-видимому, нерасплавленная фаза образована высокоориентированными фибриллами. Меридиональный штрих на малоугловых рентгенограммах свидетельствует о том, что кристаллиты расположены упорядоченно вдоль оси образца. Кроме того, наличие малоуглового экваториального диффуз-

ного рассеяния указывает на то, что фибриллы расположены на расстоянии друг от друга, а промежутки между ними заполнены расплавом и (или) микропорами. Плавление ориентированного образца в изометрических условиях происходит при  $132^\circ$ , т. е. на  $7^\circ$  выше, чем плавление свободного образца, интервал плавления шире, так как аморфное гало появляется уже при  $125^\circ$ . Подобные особенности в поведении ориентированных полимеров были отмечены ранее [1]. Разориентации кристаллитов перед плавлением не происходит. Более того, сосуществующий с расплавом кристаллический материал обладает лучшей ориентацией макромолекул по сравнению с исходным образцом.

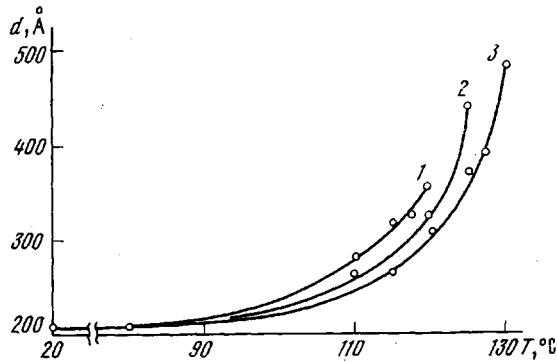


Рис. 9. Зависимость  $d$  ориентированного ПЭ от температуры отжига:

1 — в свободном состоянии; 2, 3 — изометрический нагрев;  
степень вытяжки 1000 (1, 2) и 2000% (3)

В свете изложенных данных, представляло интерес рассмотреть отжиг ориентированного образца при дальнейшем увеличении кратности вытяжки. Выше были рассмотрены результаты для ориентированного образца ПЭ, растянутого на 1000%. Увеличение степени вытяжки до 2000% приводит к следующему изменению в поведении ПЭ при отжиге в изометрических условиях. Прежде всего, в исходном образце наблюдается уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса по сравнению с растянутым на 1000% при сохранении значения величины большого периода. Это связано, по-видимому, с улучшением порядка в аморфных областях. Ранее указывалось на независимость большого периода от степени деформации, начиная с некоторой кратности вытяжки [7, 20]. С повышением температуры отжига интенсивность малоуглового рефлекса растет, величина большого периода увеличивается. Плавление смещается в сторону более высоких температур. При  $130^\circ$  на малоугловой рентгенограмме наблюдается еще четкий меридиональный штрих, соответствующий большому периоду  $480 \text{ \AA}$ , в то время как в образце, растянутом на 1000% при  $130^\circ$ , кристаллические рефлексы исчезают. Зависимость величины большого периода от температуры отжига при термообработке свободного образца и образцов в изометрических условиях, растянутых на 1000 и 2000%, приведена на рис. 9. В случае свободного образца большой период в зависимости от температуры изменяется более быстро, как это уже отмечали в работе [7]. Величина максимального большого периода при переходе от свободного образца к отожженному в изометрических условиях образцу растет, при этом растянутый образец имеет большее значение периода. Таким образом, увеличение кратности вытяжки образца приводит к возрастанию температуры плавления и максимальной величины большого периода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Jllers, Angew. Makromolek. Chem., 12, 89, 1970.
2. E. W. Fischer, G. Hinrichsen, Kolloid Z. und Z. für Polymere, 213, 28, 1966.
3. A. Peterlin, L. Olf, J. Polymer Sci., 4, A-2, 587, 1966.
4. K. T. White, Nature, 175, 895, 1961.
5. B. Ke, A. W. Sisko, J. Polymer Sci., 50, 87, 1961.
6. Ф. Х. Д жейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
7. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваники, Г. С. Маркова, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.
8. A. Peterlin, G. Meinel, J. Polymer Sci., B3, 783, 1965.
9. A. Peterlin, G. Meinel, J. Appl. Phys., 36, 3028, 1965.
10. M. Maeda, K. Ishikawa, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1865, 1970.
11. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chemie, 74, 551, 1962.
12. М. М. Бутлов, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цваники, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.
13. В. И. Герасимов, Кристаллография, 15, 156, 1970.
14. В. И. Герасимов, Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.
15. A. S. Posner, L. Mandelkern, C. R. Worthington, A. F. Diorio, J. Appl. Phys., 31, 536, 1960.
16. J. L. Hay, A. Keller, J. Mater. Sci., 1, 41, 1966; 2, 538, 1967.
17. W. O. Statton, J. Polymer Sci., 28, 423, 1958.
18. В. Г. Брусяндова, Л. П. Василевская, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A14, 1109, 1972.
19. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Кагин, Докл. АН СССР, 187, 126, 1969.
20. F. J. Balta-Calleja, A. Peterlin, J. Mater. Sci., 4, 722, 1969.