

**ОБЗОРЫ**

УДК 541.64:532.78:539.893

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ОТЖИГ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ  
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ****Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская,  
Н. Ф. Бакеев**

В обзоре рассмотрены вопросы кристаллизации из расплавов и отжига кристаллических полимеров различной морфологии (блочных, моно-кристаллических и ориентированных) под высоким давлением.

Влияние высоких давлений на свойства кристаллических и аморфных полимеров привлекает внимание исследователей в течение четырех последних десятилетий. Обзор более ранних работ в этой области дан Вундерлихом и Давидсоном [1] и Игониным [2].

В данном обзоре, охватывающем в основном работы последних лет, будут рассмотрены вопросы, касающиеся кристаллизации расплавов и отжига кристаллических полимеров различной морфологии под высоким давлением.

**Термообработка полимеров под высоким давлением.** Под термообработкой полимеров под высоким давлением подразумеваются кристаллизацию расплавов и отжиг предварительно закристаллизованных полимеров.

При изотермической кристаллизации расплава образец нагревают выше его температуры плавления  $T_{пл}$  при атмосферном давлении и затем прикладывают давление. Достигнутая при нагреве температура образца является температурой кристаллизации  $T_{кр}$ , а переохлаждение  $\Delta T$  определяется разностью температуры плавления при данном давлении  $T^p_{пл}$  и  $T_{кр}$ , т. е.  $\Delta T = T^p_{пл} - T_{кр}$ .  $T^p_{пл}$  изменяется с давлением в соответствии с законом Клаузиуса — Клапейрона. При  $T_{кр}$  образец выдерживают в течение некоторого промежутка времени и затем охлаждают с определенной скоростью.

При отжиге сначала прикладывают давление, а затем с требуемой скоростью нагревают образец; при выбранной температуре ( $T_{отж}$ ) образец выдерживают некоторое время и после этого охлаждают также с заданной скоростью. Существенное значение при отжиге, так же как и при кристаллизации, имеет переохлаждение, которое в случае отжига определяется как  $\Delta T = T^p_{пл} - T_{отж}$ . При очень быстром охлаждении как в случае кристаллизации, так и в случае отжига имеет место закалка образцов. Иногда для закалки полимера, находящегося при выбранных температуре и давлении, быстро поднимают давление, что эквивалентно резкому увеличению переохлаждения  $\Delta T$ .

При термообработке различных полимеров под высоким давлением наблюдали следующие эффекты: 1) фазовые превращения с образованием новой кристаллической фазы; 2) повышение кристалличности образцов; 3) образование кристаллов с выпрямленной конформацией цепи при кристаллизации и переход от складчатой конформации цепи к выпрямленной при отжиге.

В этом разделе обзора мы рассмотрим первые два эффекта. Подробное обсуждение последнего эффекта ввиду его большого значения с точки зрения понимания природы кристаллического состояния полимеров и механизмов кристаллизации и рекристаллизации в данном обзоре будет проведено отдельно.

Кристаллизация расплава под высоким давлением была исследована для ряда полимеров. Изотактический полипропилен (ИПП) кристаллизовали из расплава под давлением до 5000 atm при различных  $\Delta T$  [3–6]. Кристаллизация в таких условиях приводит к образованию  $\gamma$ -модификации, в то время как при медленном охлаждении расплава в условиях атмосферного давления ИПП кристаллизуется в обычной  $\alpha$ -форме. Образование новой фазы предполагалось также при кристаллизации поливинилиденфторида (ПВФ) из расплава под давлением 3000–5000 atm и температурах 246–292°. Для новой фазы (фаза III)  $T_{пл}=185^\circ$  [7]. Однако в более поздней работе [8] эти же авторы пришли к заключению, что новая фаза представляет собой смесь

*К статье Ю. А. Зубова и др., к стр. 457*

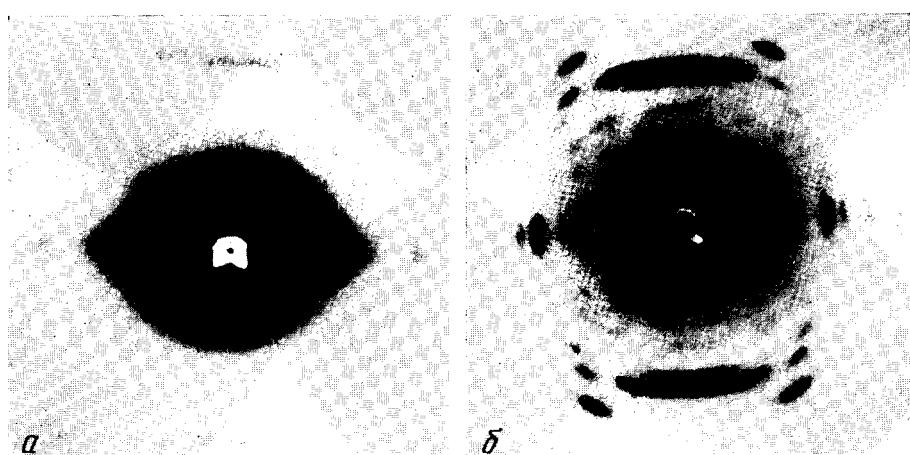


Рис. 2. Рентгенограммы исходного (а) и отожженного под давлением 3000 кг/см<sup>2</sup> при 250° волокон поликаапролактама (Cu K<sub>α</sub>-излучение) (б)

известных фаз I и II. Кристаллизация под давлением 5500 атм при 285° приводит к образованию только одной фазы I с высокой  $T_{\text{пл}}=187^{\circ}$ . Изучению поведения при плавлении сополимеров винилиденфторида с винилфторидом, трифтотриэтиленом и тетрафторэтиленом методом дилатометрии под высоким давлением (до 3000 атм) посвящена работа тех же авторов [9]. Показано, что сополимеры имеют более низкую энтропию и энталпию плавления, чем ПВФ в той же фазе. В образцах, закристаллизованных под высоким давлением, энтропия и энталпия плавления, а также  $T_{\text{пл}}$  возрастают по сравнению с соответствующими параметрами образцов, закристаллизованных при низком давлении.

Хасегава и др. [10] провели исследование влияния отжига под давлением на структуру ориентированных образцов ПВФ, изотактического поли-4-метилпентена-1 (ПМП), ИПП и синдигатического полипропилена (СПП). Были найдены два новых фазовых перехода при обработке ПВФ под давлением 4000 атм и температуре 285°: 1) неориентированная пленка модификации II переходит в модификацию III; 2) в

Таблица 1

Структурные характеристики и механические свойства образцов ПП

Образец, №	$T, ^{\circ}\text{C}$ при давлении 5500 кГ/см <sup>2</sup>	$L_{110}, \text{ \AA}$	$L_{002}, \text{ \AA}$	$\theta_{110}^{\circ}$	$\theta_{002}^{\circ}$	$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	Мол. вес	$\varepsilon, \text{ г/см}^3$	$\sigma_p, \text{ кг/мм}^2$	$E, \text{ кг/мм}^2$
1	Исходный	250	160	7°03'	14°03'	440	—	300 000	0,907	16,3	60
2	250	300	190	7°03'	14°03'	440	—	300 000	0,912	21,0	80
3	285	290	180	7°03'	14°02'	440	—	300 000	0,909	19,0	80
4	300	355	185	7°04'	14°04'	460	—	12 000	0,906	4,4	80
5	315	245	140	7°04'	14°04'	480	165	4 500	6,903	—	—
6	325	—	—	—	—	—	—	1 200	0,893	—	—
		Триклинная модификация									

Примечание.  $\theta_{110}$  и  $\theta_{002}$  — углы дифракции рефлексов 110 и 002;  $L_1$  и  $L_2$  — большие периоды.

ориентированных образцах, растянутых на 500–700% при 150°, модификация II переходит в модификацию I. Показано также, что термообработка под высоким давлением ориентированных образцов ПВФ модификации I увеличивает кристалличность образца. При отжиге кристаллического образца ПМП в области 200–270° при 4500 атм возникает новая кристаллическая модификация с плотностью более высокой, чем плотность известной кристаллической модификации, и плотность аморфной фазы этого полимера (заметим, что в исходном образце ПМП плотность аморфной фазы выше плотности кристаллической). Для СПП также была получена новая кристаллическая модификация. При медленном охлаждении расплава ИПП под давлением 4500 атм были получены образцы, обладающие повышенной хрупкостью, рентгенограммы которых свидетельствовали о наличии  $\gamma$ -модификации, описанной ранее [11]. Однако одноосноориентированные образцы ( $\varepsilon=500$ –800%) смектической модификации ИПП, отожженные при 220° и 4500 атм, рекристаллизовались в обычную  $\alpha$ -модификацию. На фоторентгенограммах наблюдали 50 очень узких рефлексов до 20–89°, которые свидетельствуют о том, что кристалличность образца значительно выше, чем достигаемая при термообработке в условиях атмосферного давления.

Исследование влияния отжига под высоким давлением на структуру и некоторые механические характеристики ориентированных пленок ИПП было проведено также в работе [12]. Ориентированную пленку ИПП ( $\varepsilon=500%$ ) с кристаллической структурой  $\alpha$ -модификации подвергали отжигу под давлением 8000 кГ/см<sup>2</sup> при различных температурах. Основные результаты исследования представлены в табл. 1.

После отжига до 285° наблюдали некоторое увеличение размеров кристаллитов ( $L_{110}$  — поперечный,  $L_{002}$  — продольный) и плотности полимера  $\rho$  (табл. 1, образцы 2 и 3). Эти образцы имели также более высокую прочность на разрыв  $\sigma_p$  и повышенный модуль упругости  $E$ . При термообработке до указанной температуры оставались неизменными моноклинная модификация структуры, периоды кристаллической решетки, ориентация кристаллитов и молекулярный вес полимера. В отличие от предыдущей работы в данном исследовании было найдено, что после отжига ИПП при 300° в образце появляется ориентированная  $\gamma$ -модификация. При повышении температуры отжига до 315° (образец 5) увеличивается содержание триклинической фазы и усиливается дезориентация кристаллитов. После отжига при 325° (образец 6) аксиальная текстура образца исчезает и пленка переходит в полностью изотропное состояние. При этом в полимере имеется только триклинная модификация ИПП. Представляют интерес данные изучения методом рентгеновской дифракции под малыми углами тех же образцов ИПП (рис. 1). Исходный образец 1 характеризовался наличием меридионального максимума, которому соответствовал большой период 440 Å. При отжиге образцов ниже 300° интенсивность малоуглового рефлекса прак-

тически не менялась по сравнению с образцом 1. В образце 4 (отжиг при 300°) наблюдалось очень сильное возрастание интенсивности этого рефлекса. Резкое уменьшение молекулярного веса полимера указывает на процесс деструкции макромолекул при 300°. Поскольку размеры кристаллитов в образце 4 меняются незначительно по сравнению с исходным образцом, а интенсивность малоуглового максимума резко возрастает, был сделан вывод о том, что деструкция полимерных цепей происходит в межкристаллитных внутрифибриллярных областях. Уменьшение плотности дефектных областей обусловливает резкое понижение  $c_p$  образца 4. Более глубокое протекание процесса деструкции в образце 5 наряду с сохранением в образце исходного большого периода вызывает появление второго периода 165 Å. Этим периодам соответствуют две системы кристаллитов.

Те же авторы подвергали отжигу под давлением 3000 кГ/см<sup>2</sup> и при различных температурах ориентированные волокна поликарбоната ( $\epsilon=900\%$ ). После отжига

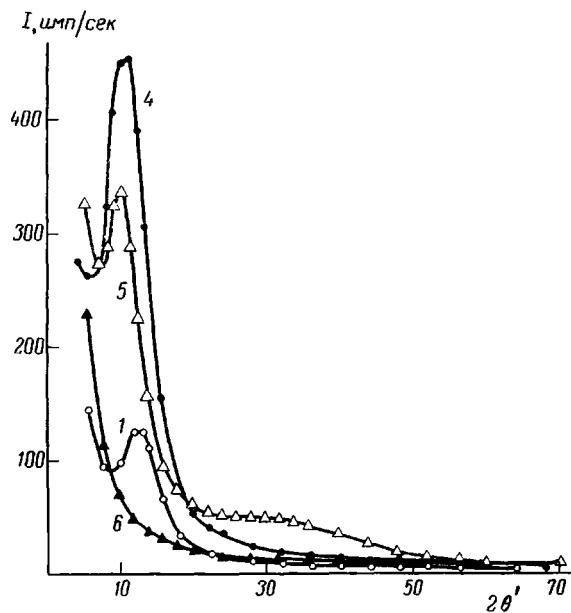


Рис. 1. Распределение интенсивности малоуглового мериодиального рассеяния рентгеновых лучей для ориентированных пленок ПП, отожженных под давлением 8000 кГ/см<sup>2</sup>. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 [12]

при 250° наблюдалось повышение кристалличности образца (рис. 2, а, б, см. вклейку к стр. 297) и резкое увеличение интенсивности малоуглового рефлекса (рис. 3). Принимая во внимание высокую хрупкость образца после отжига, можно заключить, что увеличение интенсивности малоуглового рефлекса связано, как и в ИПП, с деструкцией макромолекул в межкристаллитных внутрифибриллярных областях.

Во всех приведенных выше исследованиях не наблюдали существенного изменения морфологии полимеров. Повышение давления и соответственно  $T_{cr}$  или  $T_{отж}$  приводило к деструкции полимера и сопровождалось эффектами, описанными выше.

Наиболее интересные и важные результаты были получены при исследовании кристаллизации и отжига под высоким давлением полиэтилена (ПЭ). Рассмотрению этих работ посвящена следующая часть обзора.

Кристаллы с выпрямленными цепями. Условия образования кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ), их морфология и общая характеристика. Как известно, пластичные монокристаллы ПЭ построены из молекулярных цепей складчатой конформации [13]. Кристаллические пластины со складчатыми цепями были обнаружены также в сферолитах, блочных и ориентированных образцах различных полимеров [13]. На основании этих данных сформировалось распространенное мнение о том, что при кристаллизации полимеров из растворов или расплавов в подавляющем большинстве случаев возникают кристаллы, цепи в которых складываются сами на себя (КСЦ).

Однако в 1964 г. Вундерлих и Аракава [14] при кристаллизации ПЭ из расплава под высоким давлением получили образцы, которые существенно отличались как по морфологии, так и по плотности и температуре плавления от образцов, закри-

стализованных при атмосферном давлении. В этих опытах авторы использовали линейный нефракционированный ПЭ «Марлекс 50» ( $M_w=1,25 \cdot 10^5$  и  $M_n=1,1 \cdot 10^4$ ). Изотермическую кристаллизацию проводили при  $226^\circ$  (8 час.) и  $236^\circ$  (49 час.) под давлением 4800 и 5300 atm соответственно при переохлаждении  $10^\circ$ . Плотность полученных в этих условиях образцов составляла при  $25^\circ$   $0,994 \text{ г/см}^3$ , что соответствует степени кристалличности по плотности  $\alpha=97\%$  (при расчете принимали удельный объем кристаллической фазы  $1,001 \text{ см}^3/\text{г}$ , аморфной —  $1,173 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Степень кристалличности из рентгенографических измерений достигала 96%, в то время как в образцах, отожженных при  $130^\circ$  и 1 atm (8 час.), — 88%. Максимальная  $T_{\text{пл}}$  образцов, закристаллизованных под высоким давлением, определенная методом ДТА при скоростях нагрева  $1,46$ — $1,66^\circ/\text{мин}$ , достигала  $140,0 \pm 0,5^\circ$  (максимальная  $T_{\text{пл}}$  образцов, за-

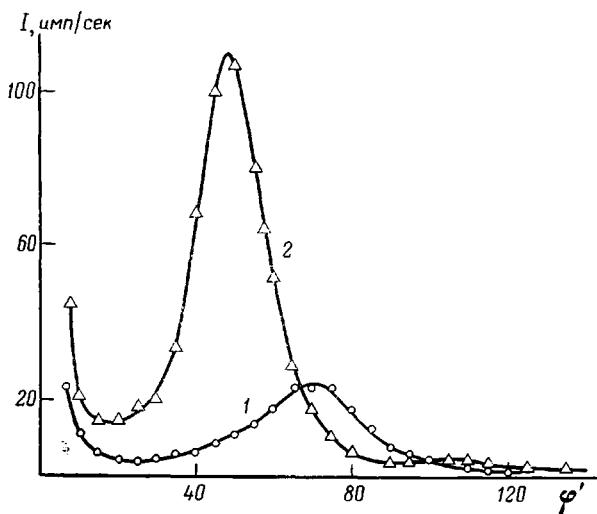


Рис. 3. Распределение интенсивности меридионального рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами ( $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение) для исходного (1) и отожженного при  $250^\circ$  под давлением  $3000 \text{ кГ/см}^2$  волокна поликапролактама (2)

кристаллизованных при  $1 \text{ atm}$ , составляла  $135^\circ$ ). Сравнение экспериментальной максимальной  $T_{\text{пл}}$  с экстраполированной  $T_{\text{пл}}$  парафинов с бесконечной длиной молекулярной цепи  $141 \pm 2,4^\circ$  [15] показало, что полученные образцы имеют почти совершенные КВЦ. Согласно [1], КВЦ называют кристаллы линейного высокополимера достаточно большого молекулярного веса с размером в направлении молекулярной цепи по

#### Таблица 2

Изменение структурных параметров ПЭ «Хостален» после отжига при  $7000 \text{ кГ/см}^2$  в течение 2 час.

Образец, №	$T_{\text{отж.}}, ^\circ\text{C}$	$L_{302}, \text{\AA}$	$L, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$
1	Исходный, без отжига	190	215	0,958
2	240	225	280	0,972
3	250	335	400	0,971
4	260	395	575	0,972
5	270	285	200	0,972

меньшей мере  $2000 \text{ \AA}$ , что соответствует молекулярному весу не менее 20 000 и является по порядку величины общепринятым нижним пределом, характерным для высокополимерной молекулы. Это значение представляет собой также длину кристалла, выше которой эффекты, обусловленные торцевой поверхностью кристалла, становятся вичтожно малыми. Так, монокристальная ламель ПЭ с выпрямленными цепями, имеющая толщину  $3000 \text{ \AA}$  в направлении цепи, показывает уменьшение  $T_{\text{пл}}$  меньше чем на  $1^\circ$  по сравнению с экстраполированной  $T_{\text{пл}}$  для кристаллов с бесконечной длиной цепи.

Кристаллом с полностью выпрямленными цепями называют кристалл, размер которого в направлении макромолекулы равен или превышает длину цепи.

Малоугловые рентгенографические измерения не показали дискретного или диффузного рассеяния в области ниже 600 Å (предел разрешения прибора). В последующей работе [16] была изучена морфология тех же самых образцов ПЭ, кристаллизованных из расплава под высоким давлением.

Электронно-микроскопические картины поверхностей разлома образцов показали пластииноподобные кристаллические структуры, аналогичные пластиинам, наблюдавшим ранее Андерсоном [17] в линейном низкомолекулярном ПЭ ( $\bar{M}_n < 12\ 000$ ), изотермически кристаллизованном при атмосферном давлении. Относительное количество этих пластиин увеличивалось по мере повышения давления, и при высоких давлениях 4800 atm ( $T_{kp}=226^\circ$ , время кристаллизации  $t_{kp}=8$  час.) и 5300 atm ( $T_{kp}=236^\circ$ ,  $t_{kp}=49$  час.) они занимали всю поверхность разлома (рис. 4). Особенностью пластиин явились полосы, которые в недеформированных образцах составляли прямой угол с широкой поверхностью пластины. Среднее расстояние между полосами было 200–300 Å. Молекулярные цепи параллельны полосам, что было показано наблюдением в оптический микроскоп пластиин, прикрепленных к реплике, и подтверждено дифракционными исследованиями в электронном микроскопе [16]. Толщина пластиин в среднем составляла 2500 Å, хотя имелись пластины со значительно большей толщиной (до 3 мкм). Их протяженность в направлении, перпендикулярном толщине, была значительно больше. Ориентацию двух других осей элементарной ячейки определить не удалось.

Поскольку толщина пластиин сравнима со средней длиной цепи, было сделано заключение, что молекулы находятся в выпрямленной форме или по меньшей мере они не могут быть свернуты многократно. При этом было отмечено два возможных способа построения пластиин: 1) толщина пластины соответствует длине молекулы, т. е. образуются кристаллы с полностью выпрямленными цепями; при этом способе построения пластиин предполагается фракционирование по молекулярным весам при кристаллизации; 2) молекулы внутри пластиин могут быть различной длины и подстраиваются друг к другу своими концами, образуя складки на гранях кристалла, перпендикулярных цепи.

Обнаруженное Вундерлихом и Аракава явление образования КВЦ при кристаллизации ПЭ под высоким давлением инициировало развитие исследований в этом направлении в последующие годы.

Рентгенографическое исследование образцов ПЭ, кристаллизованных из расплава под высоким давлением, приведено в работе [18]. Фоторентгенограммы, полученные в плоскокассетной камере с Cu K $\alpha$ -излучением при малой расходимости первичного пучка рентгеновых лучей, показали, что дифракционные кольца 110 и 200 состоят из ясно различных пятен. Приближенная оценка дала значение 100 мкм для самого большого размера кристалла в направлении, перпендикулярном цепи. Поскольку пятна оставались неизменными до конечной  $T_{pl}=140^\circ$ , было сделано заключение, что пятна своим происхождением обязаны высокомолекулярному полимеру. В тех же образцах наблюдали слабые рефлексы триклинической модификации ПЭ [19] с  $T_{pl}=131^\circ$ .

В работе [20] приведены данные по плотности, морфологии и плавлению линейного ПЭ ( $\bar{M}_w=8 \cdot 10^4 - 1,4 \cdot 10^5$ ) и полиметиlena (ПМ) с молекулярным весом  $1,4 \cdot 10^7$ , кристаллизованных из расплава под давлением до 4800 atm. ПМ после кристаллизации под давлением содержал более толстые (до 10 мкм) пластины, чем ПЭ, однако их толщина была меньше длины молекулярных цепей. На рентгенограммах этих образцов отсутствовало аморфное гало. При кристаллизации под давлением резкое повышение плотности образцов наблюдалось выше 2300 atm при приблизительно постоянном переохлаждении ( $\Delta T=2-20^\circ$ ). Выше 4000 atm  $\rho=0,990$  г/см<sup>3</sup>, а при 4800 atm – 0,997 г/см<sup>3</sup>, что соответствует  $\alpha=98\%$ . Плавление изучали дилатометрически при крайне медленной скорости нагрева. Максимальная  $T_{pl}=138,7^\circ$  для ПЭ ( $\bar{M}_w=10^5$ ) и  $141,4^\circ$  для ПМ. Было высказано предположение, что более низкая  $T_{pl}$  ПЭ обусловлена эффектом разбавления низкоплавкой парафиновой частью.

Кристаллизация под высоким давлением сополимеров на основе этилена и разветвленного ПЭ. В [21] была изучена кристаллизация сополимеров этилена с пропиленом и бутеном-1 при  $227^\circ$  и 4100–4900 atm. Было



Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок реплики разлома образца ПЭ, кристаллизованного из расплава под высоким давлением [16]

установлено, что полученные образцы, по меньшей мере частично, имели морфологию КВЦ. Все семь сополимеров, которые содержали от 0,2 до 1,7 боковых групп на 100 атомов С, имели максимальную  $T_{\text{пл}}=138 \pm 0,8^\circ$ , совпадающую с  $T_{\text{пл}}$  ПЭ.  $T_{\text{пл}}$  этих сополимеров, кристаллизованных при атмосферном давлении, составляла 129,3–135,1°. Было также обнаружено, что при кристаллизации под давлением разветвленного ПЭ (33 группы  $\text{CH}_3$  на 1000 атомов С) на кривых ДТА не появляется высокотемпературного пика, что свидетельствует об отсутствии КВЦ. Работа [22] посвящена ДТА образцов ПЭ средней плотности (2,6 группы  $\text{CH}_3$  на 1000 атомов С), линейного ПЭ «Марлекс» (1,4 группы  $\text{CH}_3$  на 1000 С) и высокомолекулярного ПМ, кристаллизованных из расплава под давлением до 5000 atm. Полученные образцы анализировали методом ДТА при нагреве в условиях атмосферного давления. Было обнаружено заметное влияние разветвлений на способность цепей кристаллизоваться в выпрямленной конформации. При одинарковых давлениях и температурах значительно большая доля ПЭ средней плотности кристаллизуется в складчато-цепной конформации по сравнению с линейным ПЭ. У ПЭ средней плотности и «Марлекса», кристаллизованных под давлением 5000 и 3000 atm, было найдено четыре эндотермических пика. Второй и четвертый относились к плавлению кристаллов со складчатыми и выпрямленными цепями. Строгое доказательство происхождения двух других пиков



было дано позже [23], где было показано, что наличие их связано с фракционированием по молекулярным весам при кристаллизации. Изменение скорости нагрева от 1 до 10 град/мин заметно влияло на положение пиков плавления на кривых ДТА, особенно для ПМ. Смещение пиков плавления к более высоким температурам с увеличением скорости нагрева свидетельствовало об эффекте перегрева образцов.

Эффект перегрева и  $T_{\text{пл}}$  под давлением. Перегрев является особенностью КВЦ. Все до сих пор полученные КВЦ — ПЭ [24], полиоксиметиlena [25], политетрафторэтилена [26] и поликаапролактама [27] обнаруживают общую особенность — медленную скорость плавления. Это приводит к тому, что при больших скоростях нагрева наблюдаются высокие значения  $T_{\text{пл}}$  и широкая область плавления [28]. Опыты по плавлению [24], выполненные на ДТ-анализаторе при скоростях нагрева между 0,5 и 65 град/мин и на стеклах с электропроводящим слоем в оптическом микроскопе при скоростях нагрева до 3200 град/мин, показали, что для КВЦ ПЭ ( $M_w=8 \cdot 10^4$ ) и ПМ ( $M_w=1,4 \cdot 10^7$ ) перегрев наблюдается во всей области используемых скоростей нагрева. ПЭ с КСЦ, кристаллизованный из расплава при атмосферном давлении, показывает очень слабый перегрев, а монокристаллы ПЭ не обнаруживают перегрева даже при скоростях нагрева 3000 град/мин. Таким образом, изучение зависимости  $T_{\text{пл}}$  от скорости нагрева дает дополнительную информацию о структуре исследуемых образцов. Большинство складчатых полимерных кристаллов, полученных при кристаллизации из раствора и расплава, метастабильны и имеют тенденцию к рекристаллизации перед плавлением при медленном нагреве. Рекристаллизация при медленных скоростях нагрева, как и перегрев при больших скоростях, увеличивает  $T_{\text{пл}}$ . При определении истинной  $T_{\text{пл}}$  следует избегать реорганизации, рекристаллизации и перегрева, иначе говоря, выбирают путь нулевого прироста энтропии [29]. Для метастабильных КСЦ этот путь осуществляется при больших скоростях нагрева, для равновесных КВЦ — при скоростях нагрева, близких к нулю. Поэтому для КВЦ равновесная  $T_{\text{пл}}$  определяется либо дилатометрически при очень медленных скоростях нагрева, либо калориметрически при нулевой скорости нагрева, т. е. при ступенчатом нагреве, или экстраполяцией  $T_{\text{пл}}$ , полученных методом ДТА, к нулевой скорости нагрева. Определенная таким образом (при давлении 1 atm)  $T_{\text{пл}}$  КВЦ линейного ПЭ с  $M_w=1 \cdot 10^5$  составляет  $138,5^\circ$ , ПМ —  $141,5^\circ$  ( $M_w \sim 1 \cdot 10^7$ ). Эти значения  $T_{\text{пл}}$  на несколько градусов превышают  $T_{\text{пл}}$  КСЦ и совпадают с предельной  $T_{\text{пл}}$  ПЭ для соответствующих значений молекулярных весов [29–32].

Плавление полимеров непосредственно под высоким давлением исследовано в значительном количестве работ [33–43]. Было показано, что с увеличением давления  $T_{\text{пл}}$  полимеров возрастает, так же как и для низкомолекулярных веществ, в соответствии с уравнением Клаузиуса – Клапейрона

$$\frac{\Delta T_{\text{пл}}}{\Delta p} = T_{\text{пл}}^0 \frac{\Delta v}{\Delta H},$$

где  $\Delta v$  – изменение удельного объема при плавлении,  $\Delta H$  – мольная теплота плавления,  $T_{\text{пл}}^0$  – равновесная температура плавления при 1 атм. Повышение  $T_{\text{пл}}^0$  с давлением для полимеров значительно больше, чем для металлов, и близко к длинноцепочечным углеводородам [44]. Данные различных авторов по зависимости  $T_{\text{пл}}$  от давления для ПЭ приведены на рис. 5. Следует отметить, что кривые  $T_{\text{пл}}=f(p)$  уменьшают наклон с увеличением давления, что связано с понижением скимаемости веществ с давлением.  $T_{\text{пл}}$  для разветвленного ПЭ (33 группы СН<sub>3</sub> на 1000 С) и для сополимера этилена с бутеном-1 лежат ниже, чем для линейного гомополимера, при всех изученных давлениях. Основная часть данных по плавлению получена для образцов линейного ПЭ «Марлекс» с КСЦ методом дилатометрии при медленных скоростях нагрева [37–39], когда КСЦ могут реорганизоваться в более совершенные. Несмотря на это, наблюдается довольно хорошее согласие с кривыми плавления, полученными методом ДТА [40, 41] и дилатометрии [42] при больших скоростях нагрева.

В работе Давидсона и Вундерлиха [43] исследовано плавление под давлением КСЦ и КВЦ ПЭ «Марлекс» методом ДТА при скорости нагрева 4 град/мин. Авторы считают, что скорость нагрева была достаточно быстрой и КСЦ не успевали рекристаллизоваться. Для КВЦ наблюдали некоторый перегрев. Данные этой работы подтверждают, что высокие  $T_{\text{пл}}$  КВЦ сохраняются и при высоких давлениях. При этом с ростом давления расхождение в  $T_{\text{пл}}$  КСЦ и КВЦ увеличивается. Начальный наклон кривых  $T_{\text{пл}}=f(p)$ , по данным работы [43], составляет  $3,52 \cdot 10^{-2}$  для ПЭ с КВЦ и  $2,21 \cdot 10^{-2}$  град/атм для ПЭ с КСЦ. Вычисленное по уравнению Клаузиуса – Клапейрона для равновесного плавления при 1 атм значение  $T_{\text{пл}}/p=3,2 \cdot 10^{-2}$  град/атм, что согласуется с величиной  $3,52 \cdot 10^{-2}$  град/атм [43] для КВЦ. Интервал плавления с повышением давления расширяется [39, 40]. Так, если при 1 атм для ПЭ он составляет 24°, то при 3000 атм область плавления увеличивается до 59° [39].

Данные по плавлению полимеров под высоким давлением использованы также для расчета энтропии плавления и теплоты плавления как функции давления. По-видимому, наиболее достоверные результаты получены в работах [37, 41, 42], где показано падение значений  $\Delta S$  и  $\Delta H$  при повышенных давлениях. В работе [39] получено увеличение  $\Delta S$  при повышении давления, что находится в противоречии с результатами предыдущих работ.

Теплота плавления образцов ПЭ, полученных кристаллизацией под высоким давлением, выше, чем кристаллизованных при 1 атм [45, 46, 40]. Так,  $\Delta H$  для образцов ПЭ, закристаллизованных при 4350 атм и 227° [19, 20], оцененная в дифференциально-сканирующем калориметре при скорости нагрева 5 град/мин, составляет 69,2 кал/г, что согласуется со значениями  $\Delta H$  образцов ПЭ с менее высокой кристалличностью, полученных при атмосферном давлении, при экстраполяции кристалличности на 100% [47–49] и с  $\Delta H$  линейных углеводородов с бесконечной длиной цепи [50].

Были измерены также удельные теплоемкости  $C_p$  образцов ПЭ с КВЦ, полученных в работе [14], и ПМ с  $M=10^7$  и  $a=98\%$  в области 180–400° К [51]. Эти эпазы также удовлетворительно совпадают с экстраполированными значениями  $C_p$  парафинов с бесконечной длиной цепи [50] и ПЭ с  $a=100\%$  [52]. Из данных работы [51] следует, что КВЦ не показывают никакого предплавления или вращательных переходов вплоть до температур, очень близких к  $T_{\text{пл}}$ , т. е. имеют узкую область плавления.

Равновесные температуры растворения ПЭ с КВЦ значительно превышают температуры растворения образцов ПЭ с КСЦ, кристаллизованных из раствора [53]. Однако ПЭ, кристаллизованный 40 дней при 130°, имеет температуру растворения, одинаковую с ПЭ, кристаллизованным под высоким давлением [54].

Механизм образования КВЦ в ПЭ. В ряде работ рассматривается механизм образования КВЦ в ПЭ. В [55] было показано, что с помощью КВЦ в качестве зародышей кристаллизации в переохлажденном расплаве или растворе ПЭ не удастся заметно понизить степень переохлаждения, необходимую для начала роста кристаллов, т. е. с помощью таких зародышей нельзя вырастить КВЦ при атмосферном давлении.

Исследование термической стабильности разломов образцов ПЭ с КВЦ показало, что поверхностные слои плавятся на 40° ниже равновесной  $T_{\text{пл}}$  [56, 57]. При последующем охлаждении частично расплавленных образцов происходит кристаллизация поверхностных слоев с образованием складчато-цепных кристаллов. КСЦ растут эпитаксически в виде пластиц, при этом поверхность разлома приобретает характерный «волнообразный» вид. Эти «волны» имеют складки размером 150–200 Å. Цепи в них расположены параллельно цепям в КВЦ, являющихся «подложкой». Из этих наблюдений Вундерлихом был сделан вывод о двухступенчатом механизме образования

ния КВЦ в ПЭ [58]. Согласно этому механизму, на первой стадии кристаллизации происходит образование КСЦ с длиной складки, соответствующей  $T_{\text{кр}}$  и степени переохлаждения. На второй стадии начинается утолщение кристалла в направлении молекулярной цепи. Это заключение подтверждается также наблюдением формы пластин. Авторы полагают, что увеличение толщины пластины по мере удаления от центра сферолита с КВЦ или закругление пластины в месте их контакта при кристаллизации служат доказательством постепенного роста высоты складки в процессе кристаллизации. Высокие температуры кристаллизации, осуществимые при использовании высоких давлений, способствуют утолщению. В результате этого КСЦ преобразуется в термодинамически более устойчивые КВЦ. Окончательно достигнутый размер кристалла в направлении цепи зависит от условий кристаллизации [59] и молекулярного веса [60]. Область полной кристаллизации ( $\rho=0,994 \text{ г/см}^3$ ) при давлении 5000 атм лежит при 195–230°, т. е. при переохлаждении 10–30°. Высокая кристалличность достигается относительно быстро (26–30 мин.). Медленное охлаждение слабо повышает плотность образца. Скорости кристаллизации и плавления уменьшаются при увеличении давления [59]. Как только достигается  $T_{\text{пл}}$  при фиксированном давлении, плотность образцов резко падает.

При выбранных оптимальных условиях кристаллизации большее выпрямление цепей достигается для образцов с более высокими молекулярными весами. Однако увеличение молекулярного веса в 1000 раз приводит только к десятикратному увеличению выпрямления цепей [60]. Установлено также [60, 61], что вплоть до  $\bar{M}_w = 10\,000–12\,000$  все образцы показывают эвтектическое разделение на кристаллы с выпрямленными цепями, т. е. происходит фракционирование по молекулярным весам. При молекулярном весе выше 10 000–12 000 образуются смешанные кристаллы. В связи с тем, что низкомолекулярный материал разделяется на кристаллы узкого молекулярно-весового распределения, ДТА показывает ряд небольших форпиков в КВЦ с широким молекулярно-весовым распределением [23]. В [62] показано, что при кристаллизации смеси линейного ПЭ низкого ( $\bar{M}_n=11\,260$ ) и высокого ( $\bar{M}_n=100\,000$ ) молекулярного веса из расплава под давлением до 3000 атм происходит фракционирование и сегрегация макромолекул по молекулярному весу.

Ринс и Бессет [63] исследовали кристаллизацию расплава под давлением 4,9±0,25 кбар трех узких фракций ПЭ. Электронно-микроскопически измеряли размер кристаллов вдоль направления цепи в зависимости от молекулярного веса, температуры и времени кристаллизации. Установлено, что кристаллизация ПЭ под высоким давлением приводит к образованию пластины, толщина которых увеличивается с ростом температуры и времени кристаллизации подобно тому, как это имеет место при кристаллизации расплава при атмосферном давлении. После кристаллизации под давлением замечено десятикратное увеличение толщины пластины по сравнению с исходной толщиной. Максимальная толщина пластины достигала 1,1 мкм. По мнению авторов, кристаллизация под давлением приводит к более полному выпрямлению цепей по сравнению с отжигом в идентичных условиях.

Иной механизм образования КВЦ был рассмотрен в [64] на основании результатов кристаллизации ПЭ под давлением 5 кбар при температурном градиенте по образцу. Перед наложением давления на образец в виде стержня устанавливали температурный градиент таким образом, что имелось три разных зоны. Первая зона после наложения давления соответствовала степеням переохлаждения  $\Delta T \geq 20^\circ$ , вторая –  $\Delta T \leq 20^\circ$  и третья находилась при температуре выше, чем  $T_{\text{пл}}$  КВЦ для данного давления. После выдерживания в течение 1 часа образец резко переохлаждали повышением давления до 10 кбар. При этом было обнаружено, что в первой зоне образуются КСЦ (это согласуется с данными других авторов); во второй зоне кристаллизация протекает с образованием КВЦ, что также характерно для кристаллизации ПЭ при  $\Delta T \leq 20^\circ$ . Наиболее интересным оказалось то, что в третьей зоне, первоначально находившейся при  $T > T_{\text{пл}}$  КВЦ, после закалки были обнаружены КВЦ. Сопоставляя известные данные по кинетике изотермической кристаллизации и отжига, авторы сделали заключение, что появление КВЦ в третьей зоне обусловлено быстрым их ростом из первоначальных зародышей КВЦ, возникших во второй зоне.

На основании этого факта авторы пришли к выводу, что КВЦ могут образовываться непосредственно из расплава без взаимосвязи с КСЦ, причем первичное зародышеобразование КВЦ протекает медленно, а их рост – быстро.

Следует, однако, отметить, что ранее предпринятые попытки по использованию КВЦ в качестве зародышей кристаллизации [55] при кристаллизации расплава ПЭ при атмосферном давлении окончились неудачей. Одной из причин этого может быть то, что кристаллизацию проводили при атмосферном давлении, в то время как в работе [64] – при давлении 5 кбар. Это единственная работа, опубликованная в виде краткого сообщения, в связи с чем подробности эксперимента, к сожалению, изложены весьма недостаточно. Поэтому вопрос о механизме образования КВЦ до сих пор остается дискуссионным.

Однако результаты работ по отжигу под высоким давлением образцов ПЭ при температуре ниже  $T_{\text{пл}}$  [65–67] могут свидетельствовать в пользу механизма двухступенчатого роста КВЦ. С этой точки зрения процесс отжига под давлением аналогичен отжигу при атмосферном давлении [68–70]. В работе [67] объектом от-

жига под давлением 5,1 кбар служили образцы линейного ПЭ с  $M_w=153\,000$  и  $M_w/M_n=18$  и различной кристалличностью. Для сравнения был изучен отжиг тех же самых образцов при атмосферном давлении. КВЦ были получены под давлением при отжиге в течение 20 час. при 238–242°, что близко к  $T_{пл}$  КВЦ при 5,1 кбар [43]. По мнению авторов, тот факт, что, под давлением практически не имеет места отжиг до тех пор, пока температура не повышается до температур, близких к  $T_{пл}$  исходного материала, является доказательством того, что отжиг зависит главным образом от переохлаждения  $\Delta T=T_{пл}-T_{отж}$  и не так сильно от самой  $T$ . Отжиг при атмосферном давлении не дает кристаллов со столь же высоким совершенством, хотя по мере увеличения  $T_{отж}$  вплоть до 132,5° наблюдается непрерывное повышение  $T_{пл}$  образцов. На основании полученных результатов сделано заключение, что отжиги при атмосферном и высоких давлениях аналогичны по природе.

Влияние отжига и кристаллизации под высоким давлением на структуру монокристаллов ПЭ. Влияние отжига под давлением на структуру складчатых монокристаллов ПЭ впервые было изучено Брауном и Эби [71–73]. Монокристаллы, полученные из 0,1%-ного раствора ПЭ в тетрахлорэтилене при 75°, отжигали при 130° под различным давлением до максимальной величины 610 атм. Авторы наблюдали уменьшение размера большого периода от 400 Å при атмосферном давлении до 135 Å после отжига при 610 атм. Поскольку  $T_{пл}$  кристаллов была 120°, а реактор перед приложением давления нагревали до 130°, этот результат можно объяснить предварительным плавлением и последующей кристаллизацией расплава при охлаждении.

Вандерлих [74] изучал влияние давления до 6000 атм на кристаллизацию ПЭ из разбавленных растворов 0,05%-ного раствора «Марлекс 50» в толуоле нагревали при атмосферном давлении до выбранной  $T_{кр}$ , затем давление повышали, выдерживали в течение 2–12 час. и после охлаждения со скоростью 4 град/мин снимали давление. Наивысшая  $T_{кр}$  была 170° при давлении 5200 атм. Исследование суспензии в интерференционном микроскопе показало дендритные кристаллы, толщина которых только на 15% выше по сравнению с толщиной кристаллов, полученных при атмосферном давлении при той же степени переохлаждения. Отсутствие эффекта образования КВЦ в этой работе, по-видимому, связано с низкой температурой кристаллизации.

Осуги и др. [75] проводили отжиг монокристаллов ПЭ «Марлекс 50», полученных кристаллизацией из 0,1%-ного раствора полимера в ксиоле при 120°, при различных температурах и давлениях от 1 до 1970 атм. При отжиге сначала поднимали давление, а затем со скоростью 4 град/мин повышали температуру. Продолжительность отжига составляла 3 часа при повышенном давлении и 1,5 часа – при атмосферном. Показано, что закономерности изменения большого периода в зависимости от температуры отжига монокристаллов при различном давлении одни и те же: сначала большой период изменяется медленно, а затем вблизи  $T_{пл}$  – быстро. Время отжига выше 2 час. не оказывает влияния на величину большого периода. Платино-угольные реплики с отожженных образцов показали, что морфология кристаллов после отжига как при атмосферном, так и при высоком давлении совершенно идентична.

Следующая попытка получить КВЦ путем отжига монокристаллов ПЭ была предпринята Риисом и Бассетом [65]. Отжигу подвергали таблетку ПЭ, состоящую из монокристаллов, полученных из 0,1%-ного раствора ПЭ в ксиоле при 75°. Во время отжига образцы находились под давлением около 5 кбар и температуре  $325\pm0,5$ ° в течение 26 мин. Поскольку  $T_{пл}$  исходного ПЭ была 129°, можно утверждать, что и в данном исследовании имело место плавление образца с последующей кристаллизацией из расплава. Однако факт сохранения образцом первоначальной молекулярной ориентации остается при этом непонятным. В этой же работе отжигали пленки ПЭ, состоящие из колыцевых сферолитов, при давлении около 5 кбар и 325°. Наблюдалось увеличение размера колец вблизи центра, хотя размеры и взаимное расположение сферолитов в пленке оставались неизменными. Эти результаты также трудно объяснимы.

В следующей работе тех же авторов [66] был проведен отжиг в течение 30 мин. при различных температурах под давлением 7 кбар монокристаллов ПЭ «Марлекс 6002», полученных из 0,05%-ного раствора ПЭ в ксиоле при 70°. Была изучена зависимость  $T_{пл}$  кристаллов от  $T_{отж}$  под высоким давлением (рис. 6). Как следует из графика,  $T_{пл}$  монокристаллов ПЭ, отожженных при 270°, резко возрастает и достигает значения 140°, характерного для КВЦ. Молекулярная ориентация в образцах при этом не меняется. Дальнейшее повышение  $T_{отж}$  образцов до 290° ведет к понижению  $T_{пл}$  вплоть до значения  $T_{пл}$  исходного образца. Следовательно, зависимость  $T_{пл}=f(T_{отж})$  носит экстремальный характер, причем максимальное значение  $T_{пл}$  лежит в области 270°. Время отжига в интервале 5–30 мин. влияет на  $T_{пл}$ , так как в зависимости от времени меняется соотношение материала со складчатой и выпрямленной конформациями цепей, что следует из гистограмм, полученных на основании анализа электронно-микроскопических снимков. Аналогичные результаты были получены на блочных образцах ПЭ той же марки.

Фишер и Пудербах [76] также изучали отжиг монокристаллов ПЭ при высоких давлениях и температурах. Кристаллы получали из раствора ПЭ «Марлекс 50» в

тетрахлорэтилене при  $70^\circ$ . Таблетки монокристаллов отжигали при давлениях 1–4200 атм и  $115\text{--}220^\circ$ . Значения большого периода монокристаллов ПЭ, отожженных при различных температурах и давлениях (в том числе и атмосферном), ложатся на одну кривую зависимости большого периода от  $\Delta T$ . Это значит, что большой период является функцией только переохлаждения. Авторы приходят к заключению, что при отжиге монокристаллов под высоким давлением не происходит образования КВЦ. К сожалению, в этой работе отсутствуют данные по измерению  $T_{\text{пл}}$  и плотности монокристаллов после отжига.

Влияние отжига под высоким давлением на структуру ориентированного ПЭ. Первая попытка изучения влияния отжига под давлением на структуру ориентированных пленок ПЭ 6011 L была предпринята в работе Фишера и Пудербаха [76]. Цель работы состояла в проверке механизма роста

Рис. 6. Изменение  $T_{\text{пл}}$  монокристаллов ПЭ в зависимости от  $T_{\text{отж}}$  под давлением 7 кбар [66]

Рис. 7. Размеры  $L_{002}$  кристаллитов (а), оптическая плотность полосы поглощения  $1303 \text{ см}^{-1}$  (б),  $\rho$  (в) и  $T_{\text{пл}}$  образцов ПЭ после отжига под давлением 3000 (1), 5000 (2), 7000 кГ/см<sup>2</sup> (3) [78] (г)

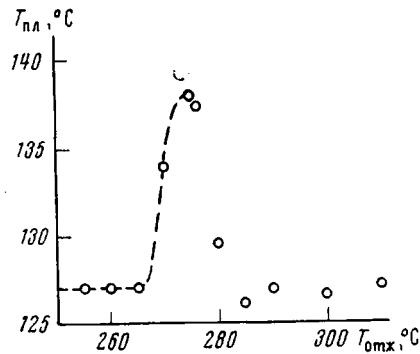


Рис. 6

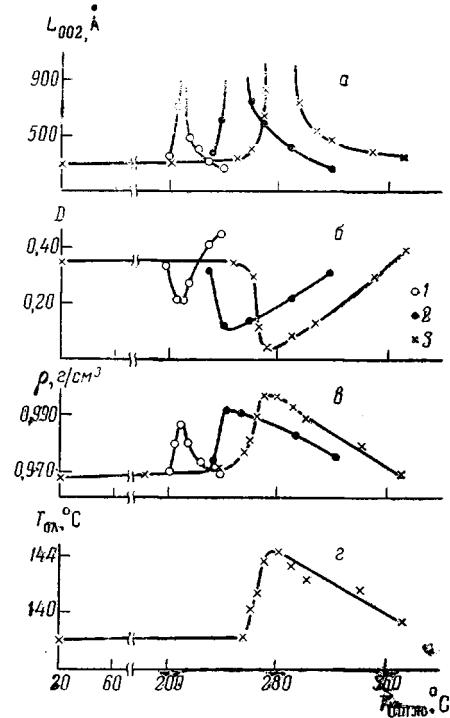


Рис. 7

монокристаллов с выпрямленными цепями. Образцы отжигали под давлением 1–4200 атм в интервале температур  $115\text{--}220^\circ$ . Свойства отожженных образцов были изучены с помощью рентгенографии под малыми углами, электронной микроскопии и ДТА. Было установлено, что после обработки не наблюдается ни повышения  $T_{\text{пл}}$ , ни образования высокотемпературного плеча пика ДТА. Теплосодержание и плотность образцов после отжига также не показали заметных изменений. Электронно-микроскопические исследования отожженных под давлением образцов обнаружили фибрillярную структуру, характерную для исходного ориентированного полимера. Характер изменения большого периода с температурой после отжига при высоком давлении такой же, как и при атмосферном давлении, а величина большого периода определяется разностью  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{отж}}(\Delta T)$ . На основании полученных данных авторы пришли к заключению, что в ориентированном ПЭ при отжиге под высоким давлением не происходит образования КВЦ и ставят под сомнение справедливость обсуждаемого выше двухступенчатого механизма возникновения КВЦ. Однако в работе отсутствуют данные для образцов, отожженных под давлением при  $\Delta T < 18^\circ$ , т. е. как раз для той области  $T_{\text{отж}}$ , где следует ожидать наиболее существенных изменений в полимере. Кроме этого, на образование КВЦ, по-видимому, существенное влияние может оказывать разветвленность полимера [21]. Этот вопрос также не рассматривается в цитируемой работе.

В сообщении [77] впервые приводятся данные, свидетельствующие о возникновении КВЦ в ориентированных ( $\epsilon=1500\%$ ) пленках линейного ПЭ ( $M_n=550\,000$ ,  $M_w/M_n=2\text{--}3$ ) при отжиге под высоким давлением. Отжиг образцов проводили при 7000 атм в интервале  $20\text{--}400^\circ$  в течение 2 час. Установлено, что после отжига под давлением 7000 атм при  $270^\circ$  образцы ПЭ характеризуются: резким увеличением среднего размера кристаллита в направлении молекулярных цепей  $L_{002} \geq 1000 \text{ \AA}$

(в исходном образце  $L_{002}=300 \text{ \AA}$ ); исчезновением аморфного гало на рентгенограммах под большими углами; отсутствием меридионального малоуглового рефлекса и повышением  $T_{\text{пл}}$  образца. Следует отметить, что, несмотря на заметное рассеяние текстуры,  $c$  – осевая ориентация кристаллитов в значительной степени сохраняется.

В следующей работе тех же авторов [78] проведено изучение влияния отжига (2 часа) при различных температурах и давлениях 3000, 5000 и 7000  $\text{kG/cm}^2$  на структуру указанных выше ориентированных пленок ПЭ. В дополнении к указанным в кратком сообщении [77] характеристикам структуры были получены значения  $\rho$  и оптической плотности полосы  $1303 \text{ cm}^{-1}$  ( $D$ ). Из рис. 7 видно, что при всех используемых давлениях имеется оптимальная  $T_{\text{отж}}^0$ , которой соответствует наибольший размер  $L_{002}$ , минимум оптической плотности и максимум  $\rho$ . Чем больше давление, тем выше  $T_{\text{отж}}^0$ . Позже эти же авторы измерили  $T_{\text{пл}}$  при атмосферном давлении образцов, отожженных при различных температурах под давлением 7000  $\text{kG/cm}^2$ . Скорость нагрева составляла 4 град/мин. Как следует из рис. 4,  $\rho = f(T_{\text{отж}})$  изменяется аналогично  $\rho = f(T_{\text{пл}})$ . Следует заметить, что молекулярный вес полимера при всех  $T_{\text{отж}}$  под давлением оставался практически неизменным.

Относительно причины образования КВЦ при отжиге под высоким давлением авторы высказывают следующее предположение. При отжиге до оптимальной температуры (включительно) происходит процесс рекристаллизации, сопровождающийся частичным плавлением КСЦ и ростом высоты складки. Об увеличении размера складки свидетельствует возрастание  $L_{002}$  и большого периода в узком интервале температур перед  $T_{\text{отж}}^0$ . Высокое значение  $T_{\text{отж}}$ , которое становится возможным только при больших давлениях, обуславливает большую величину складки или даже переход к полностью выпрямленным цепям. При дальнейшем повышении температуры происходит частичное плавление КВЦ и при охлаждении возникают кристаллиты меньших размеров. Из имеющихся в работе данных нельзя сделать однозначное заключение о конформации молекул в этих кристаллитах, т. е. остается неясным вопрос, происходит ли обратный переход от КВЦ к КСЦ или размер кристаллитов уменьшается вследствие возникновения дефектов в КВЦ. Однако, принимая во внимание уменьшение  $\rho$ ,  $T_{\text{пл}}$  и увеличение оптической плотности после отжига образцов выше  $T_{\text{отж}}^0$  и результаты работы [57], следует допустить обратный переход от КВЦ к КСЦ.

Те же авторы провели отжиг в течение 2 час. ориентированных при  $95^\circ$  ( $\varepsilon=1300\%$ ) пленок ПЭ «Хостален GD 6250» ( $[\eta]=1,17$  в  $\text{o-ксилоле}$  при  $120^\circ$ , разветвленность 5 групп  $\text{CH}_3$  на 1000 С) при давлении 7000  $\text{kG/cm}^2$  и температурах, указанных в табл. 2. Образец 4 характеризуется таким же рассеянием текстуры, как в предыдущей работе [78] образец высоколинейного ПЭ, отожженный при  $T_{\text{отж}}=270^\circ$  и 7000  $\text{kG/cm}^2$ . Образец 5 почти полностью изотропен. Большой период ( $L$ ) в нем уже не соответствует  $L_{002}$ . Как видно из данных табл. 2, отжиг в течение 2 час. при всех температурах не приводит к образованию КВЦ в «Хосталене». Возникает вопрос: почему в отличие от высоколинейного ПЭ в «Хосталене» не происходит образования КВЦ? В качестве одной из причин можно назвать значительную разветвленность цепей «Хосталена», другой – отличие в строении аморфных областей этих полимеров. В высоколинейном ПЭ ( $\varepsilon=1500\%$ ) малоугловой максимум проявляется в виде плато, в «Хосталене» ( $\varepsilon=1300\%$ ) он хорошо выражен. Поэтому можно принять, что в высоколинейном ПЭ больше проходных цепей, чем в «Хосталене». Возможна и другая причина различного поведения при отжиге под давлением обоих ПЭ. «Хостален» обладает более широким молекулярно-весовым распределением. Вследствие этого образование КВЦ в «Хосталене» может препятствовать сильно развитая торцевая поверхность КВЦ, которая делает энергетически более выгодным возникновение КСЦ. Несмотря на отсутствие однозначных доказательств причин, препятствующих образованию КВЦ в «Хосталене», нам кажется, что существенным фактором при возникновении КВЦ в процессе отжига под давлением может являться соотношение между количеством складчатых и проходных цепей, которое обуславливает различный энергетический вклад поверхности кристаллита  $\sigma_c$ , перпендикулярной молекулярным цепям. Возможно, что указанный фактор оказывает влияние на кинетику рекристаллизации под давлением, т. е. требуется более продолжительный отжиг, чтобы получить КВЦ в «Хосталене». В подтверждение сказанному следует отметить, что если отжигать при  $270^\circ$  под давлением 7000  $\text{kG/cm}^2$  в течение 2 час. высоколинейный ПЭ [78], растянутый лишь на 500%, то в образце, несмотря на высокую плотность ( $0,996 \text{ g/cm}^3$ ) и большой размер  $L_{002}$  ( $\geq 1000 \text{ \AA}$ ), сохраняется слабый малоугловой рефлекс, которому соответствует большой период 530  $\text{\AA}$ , что, по-видимому, указывает на наличие некоторого количества складчатых кристаллов с относительно небольшой высотой складки. Предположение о влиянии количества проходных цепей на возникновение КВЦ согласуется со сделанным в работе [63] заключением о том, что кристаллизация из расплава приводит к большему выпрямлению цепей, чем отжиг при идентичных условиях.

О получении ориентированного ПЭ с КВЦ сообщается также в работе [79]. Исследование проводили на линейном ПЭ марки «Alathon 7050» и «Marlex 6009». Кристаллизацию осуществляли в капилляре диаметром 0,508 см, длиной 2,56 см с вход-

ным углом  $90^\circ$  с помощью капиллярного реометра «Instron» при постоянной скорости движения поршня. Установлено, что при  $140^\circ$  движение поршня со скоростями выше, чем  $0,5 \text{ см/мин}$ , приводит к кристаллизации, которая проявляется в виде осцилляций на кривой давление – время. Ориентированные КВЦ образуются в капилляре на расстоянии  $0,32\text{--}0,49 \text{ см}$  от входа. Идентификация этих кристаллитов проведена по повышению  $T_{\text{пл}}$  (примерно со  $134$  до  $139^\circ$ ) и наличию эффекта перегрева. Позже было проведено изучение структуры таких образцов [80].

Таким образом, из приведенных данных следует, что КВЦ могут образовываться как при кристаллизации расплава, так и при отжиге первоначально закристаллизованных в виде КСЦ образцов. Для образования КВЦ необходимо соблюдение определенных условий. Прежде всего как при кристаллизации расплава, так и при отжиге существенное значение имеет степень переохлаждения. В обоих случаях, например под давлением около  $5 \text{ кбар}$ , совершенные КВЦ образуются при  $\Delta T \geq 20^\circ$ . При больших переохлаждениях в образце наблюдаются только КСЦ. Значение степени переохлаждения, при котором возможно образование КВЦ, зависит от величины давления. При этом с понижением давления температурный интервал  $\Delta T$ , в котором возможно образование КВЦ, сужается, и при атмосферном давлении практически не удается получить очень совершенных КВЦ. Как видно из данных по зависимости  $T_{\text{пл}} \text{ ПЭ}$  от давления [43] (рис. 5),  $T_{\text{пл}} \text{ КВЦ} > T_{\text{пл}} \text{ КСЦ}$ . Это должно приводить к понижению термической стабильности КСЦ. С повышением давления  $T_{\text{пл}} \text{ КВЦ} - T_{\text{пл}} \text{ КСЦ}$  растет [43]. В результате расширяется температурный интервал, в котором возможно существование только КВЦ. Вместе с тем систематическое изучение структуры ориентированных образцов ПЭ при отжиге под давлением [78] показывает, что при повышении давления от  $3000$  до  $7000 \text{ кГ/см}^2$  приблизительно при равных  $\Delta T$  повышается степень совершенства и размеры КВЦ (увеличивается  $\rho$ , уменьшается оптическая плотность и возрастает  $T_{\text{пл}}$ ) и наиболее совершенные КВЦ удается получить только при давлении  $\geq 5 \text{ кГ/см}^2$ . Но с ростом давления увеличивается и оптимальная температура отжига. Отсюда можно сделать заключение, что наряду с  $\Delta T$  играет роль и абсолютная температура отжига.

Таким образом, из представленного в обзоре материала видно, что особое внимание привлекает вопрос об образовании кристаллов с выпрямленными цепями в ПЭ при кристаллизации из расплава и отжиге при высоких давлениях. Установлено, что образование КВЦ зависит от степени переохлаждения, температуры и времени кристаллизации (или отжига), используемого давления, молекулярной и надмолекулярной структуры исходного материала. Однако влияние этих факторов в настоящее время изучено недостаточно полно и требует дальнейшего исследования. Поэтому вопрос о механизме образования КВЦ остается дискуссионным, хотя большинство данных свидетельствует в пользу двухступенчатого механизма образования КВЦ.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
22 VI 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. Wunderlich, T. Davidson, J. Polymer Sci., 7, A-2, 2043, 1969.
2. Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А10, 2713, 1968.
3. K. D. Pae, D. R. Moggow, J. A. Sauer, Nature, 211, 514, 1966.
4. J. L. Kardos, A. W. Christiansen, E. Baer, J. Polymer Sci., 4, A-2, 777, 1966.
5. K. D. Pae, J. Polymer Sci., 6, A-2, 657, 1968.
6. J. A. Sauer, K. D. Pae, J. Appl. Phys., 39, 4959, 1968.
7. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B2, 219, 1968.
8. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B4, 889, 1970.
9. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B4, 897, 1970.
10. R. Hasegawa, Y. Tanabe, M. Kobayashi, H. Tokodoko, A. Sawaoka, N. Kawai, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1073, 1970.
11. E. J. Addink, J. Beintema, Polymer, 2, 185, 1961.
12. Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская, В. И. Селихова, А. П. Коробко, В. А. Сокольский, А. С. Трифонов, А. В. Крюков, В. А. Кагрин, Высокомолек. соед., А13, 1078, 1971.
13. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
14. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3697, 1964.
15. M. G. Broadhurst, J. Chem. Phys., 36, 2578, 1962.
16. P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3707, 1964.
17. F. R. Anderson, J. Appl. Phys., 35, 64, 1964.
18. P. J. Holdsworth, A. Keller, J. Macromolec. Sci., B1, 595, 1967.
19. A. Turner-Jones, J. Polymer Sci., 62, 53, 1962.
20. T. Arakawa, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., C16, 653, 1967.
21. T. Arakawa, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., 4, A-2, 53, 1966.

22. J. L. Kardos, E. Baer, P. H. Geil, J. L. Koenig, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **204**, 1, 1965.
23. R. B. Prime, B. Wunderlich, L. Melillo, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 2091, 1969.
24. E. Hellmuth, B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3039, 1965.
25. M. Jaffe, B. Wunderlich, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **216–217**, 203, 1967.
26. E. Hellmuth, B. Wunderlich, J. M. Rankin, *Appl. Polymer Symp.*, **2**, 101, 1966.
27. F. N. Liberti, B. Wunderlich, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 833, 1968.
28. B. Wunderlich, *Kunststoffe*, **55**, 333, 1965.
29. B. Wunderlich, *Polymer*, **5**, 611, 1964.
30. R. G. Brown, R. K. Eby, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1156, 1964.
31. K. H. Illers, H. Hendus, *Makromolek. Chem.*, **113**, 1, 1968.
32. K. Kamide, K. Ohno, T. Kawai, *Makromolek. Chem.*, **137**, 1, 1970.
33. L. A. Wood, N. Bekkedahl, R. E. Gibson, *J. Chem. Phys.*, **13**, 475, 1945.
34. W. Parks, R. B. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 203, 1949.
35. S. Matsuoka, B. Maxwell, *J. Polymer Sci.*, **32**, 131, 1958.
36. S. Matsuoka, C. J. Aloisio, *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 116, 1960.
37. S. Matsuoka, *J. Polymer Sci.*, **57**, 569, 1962.
38. K. H. Hellwege, W. Knappe, P. Lehmann, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **183**, 110, 1962.
39. E. Baer, J. L. Kardos, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2027, 1965.
40. P. A. Балтенас, Л. А. Игонин, *Докл. АН СССР*, **163**, 917, 1965.
41. J. Osugi, K. Hara, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **36**, 28, 1966.
42. F. E. Karasz, L. D. Jones, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2234, 1967.
43. T. Davidson, B. Wunderlich, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 377, 1969.
44. R. R. Nelson, W. Webb, J. A. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1956, 1960.
45. B. Wunderlich, C. M. Cormier, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 987, 1967.
46. K. H. Illers, H. Hendus, *Kunststoffe*, **57**, 193, 1967.
47. H. Hendus, K. H. Illers, *Kunststoffe*, **57**, 3, 1967.
48. E. W. Fischer, G. Hinrichsen, *Polymer*, **7**, 195, 1966.
49. L. Mandelkern, J. G. Fatou, R. Denison, J. Justin, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 803, 1965.
50. M. G. Broadhurst, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **A67**, 233, 1963.
51. B. Wunderlich, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2078, 1965.
52. B. Wunderlich, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1203, 1962.
53. C. M. Cormier, B. Wunderlich, *J. Polymer Sci.*, **4**, A-2, 666, 1966.
54. L. Mandelkern, M. R. Gopalan, J. F. Jackson, *J. Polymer Sci.*, **B5**, 1, 1967.
55. B. Wunderlich, C. M. Cormier, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1844, 1966.
56. B. Wunderlich, L. Melillo, *Science*, **154**, 1328, 1966.
57. B. Wunderlich, L. Melillo, C. M. Cormier, T. Davidson, G. Snyder, *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 485, 1967.
58. B. Wunderlich, L. Melillo, *Makromolek. Chem.*, **118**, 250, 1968.
59. T. Davidson, B. Wunderlich, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 2054, 1969.
60. R. B. Prime, B. Wunderlich, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 2061, 1969.
61. R. B. Prime, B. Wunderlich, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 2073, 1969.
62. J. L. Kardos, H. M. Li, K. A. Huckshold, *J. Polymer Sci.*, **9**, A-2, 2061, 1971.
63. D. V. Rees, D. S. Bassett, *J. Polymer Sci.*, **9**, A-2, 385, 1971.
64. P. D. Calvert, D. R. Uhlmann, *J. Polymer Sci.*, **B8**, 165, 1970.
65. D. V. Rees, D. C. Bassett, *Nature*, **219**, 368, 1968.
66. D. V. Rees, D. C. Bassett, *J. Polymer Sci.*, **B7**, 273, 1969.
67. C. L. Gruner, B. Wunderlich, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 2099, 1969.
68. W. O. Statton, P. H. Geil, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 357, 1960.
69. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, *Angew. Chemie*, **74**, 551, 1962.
70. D. C. Bassett, J. M. Phillips, *Polymer*, **12**, 730, 1971.
71. R. G. Brown, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **7**, 240, 1962.
72. R. K. Eby, R. G. Brown, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **7**, 241, 1962.
73. R. G. Brown, R. K. Eby, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1156, 1964.
74. B. Wunderlich, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1245, 1963.
75. J. Osugi, K. Hara, N. Hirai, J. Hikasa, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **34**, 59, 1964.
76. E. W. Fischer, H. Puderbach, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **235**, 1260, 1969.
77. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, А. П. Коробко, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., **B12**, 570, 1970.
78. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, Н. Ф. Бакеев, А. В. Крюков, В. А. Сокольский, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., **A14**, 2090, 1972.
79. J. H. Southern, R. S. Porter, *J. Macromol. Sci.*, **B4**, 541, 1970.
80. R. G. Crystal, J. H. Southern, *J. Polymer Sci.*, **9**, A-2, 1641, 1971.