Том (А) XVI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1974 № 6

УДК 539.107:541.64

МОРФОЛОГИЯ ОБРАЗЦОВ, ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ИЗ ЧАСТИЧНО РАСПЛАВЛЕННОГО ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Ж. Г. Василенко, В. Г. Брусенцова, И. И. Петрова, В. И. Герасимов, А. Е. Чалых, Н. Ф. Бакеев

Исследована структура моноволокон ПЭ, закристаллизованных в матрице из частично ориентированного расплава, содержащего высокоориентированную кристаллическую фазу. Электронно-микроскопическим методом установлено, что структура формирующихся при такой кристаллизации образцов неоднородна и содержит области с различной величиной большого периода. Размеры больших периодов, определенные электронно-микроскопическим методом по репликам с образцов, протравленных в азотной кислоте и в высокочастотном газовом разряде, равны 300±50 и 500±50 Å и находятся в хорошем соответствии с данными рентгеноструктурного анализа (280 и 520 Å). Указанные области равномерно распределены по сечению волокна.

Ранее было показано, что плавление ориентированного полиэтилена (ПЭ) в замкнутом объеме (в матрице) представляет собой сложный процесс [1]. При таком плавлении возникновению изотропного расплава предшествует образование промежуточной системы, содержащей ориентированные кристаллические области и частично ориентированный расплав. Разориентации сосуществующего с расплавом кристаллического материала при этом не происходит вплоть до полного плавления образца. Рентгенографически и термографически показано, что при кристаллизации системы, состоящей из ориентированной твердой фазы и расплава, формируется образец со сложной структурой. Методом рассеяния рентгеновых лучей в малых углах обнаружено, что этот образец содержит два типа структур, характеризующихся двумя большими периодами. Поскольку образцы были закристаллизованы в матрице, можно было ожидать адгезионного ее влияния на формирующуюся на поверхности образца структуру и неравномерного распределения двух типов структур по сечению образца. В данной работе электронно-микроскопическим методом проведено исследование образцов, закристаллизованных из частично ориентированного расплавленного ПЭ, с целью выяснения морфологии и локализации двух типов структур в образце.

Экспериментальная часть

Использовали образцы ПЭ среднего давления (M=120 000), имеющие различную структуру от высокоориентированной до изотропной по данным рассеяния рентгеновых лучей в больших и малых углах. Изучали структуру исходного ориентированного моноволокна ПЭ (диаметр волокна 200 *мкм*) и изотропного образца ПЭ, закристаллизованного из расплава после полного плавления в матрице ориентированного моноволокна (147°).

Образцы со сложной структурой, содержащие два различных больших периода, обнаруженных рентгенографически, получали кристаллизацией частично расплавленных при 134–145° моноволокон ПЭ в матрице, как описано ранее [1]. Исследуемые волокна извлекали из матриц, предварительно набухших в растворителе, инерт-

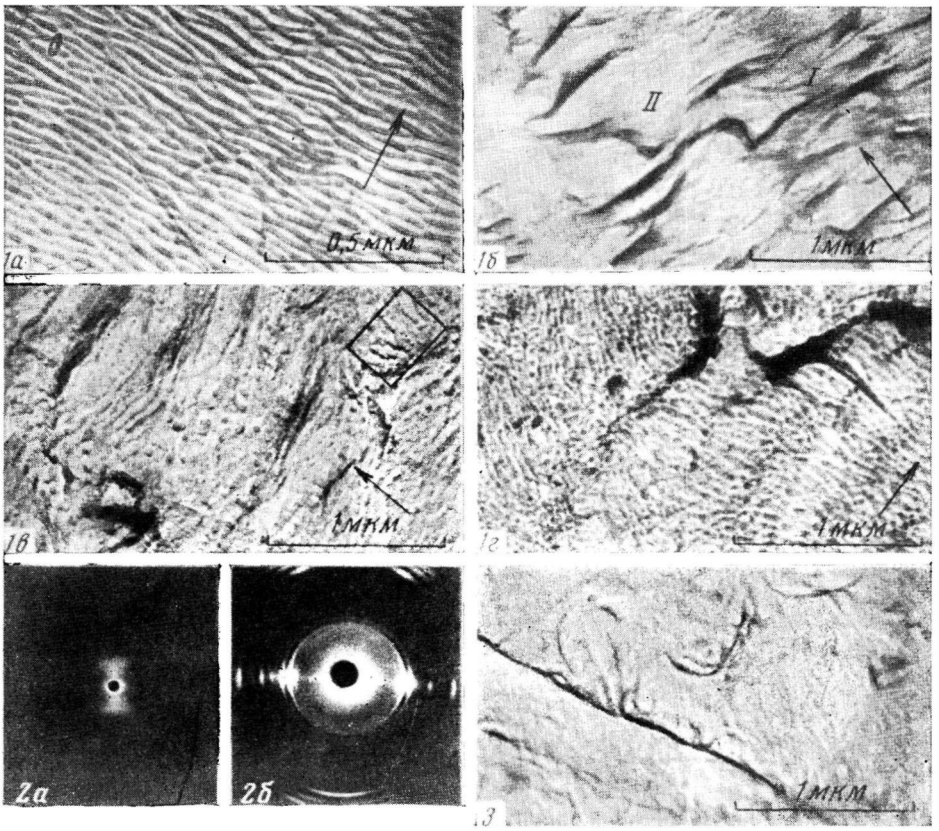

Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии ориентированного моноволокна ПЭ после травления в высокочастотном газовом разряде (*а*); моноволокна ПЭ, закристаллизованного из расплава с температурой перегрева 138° после травления в азотной кислоте (*б*), то же после травления в высокочастотном газовом разряде (*в*, *г*). Выделенные области имеют направления слоев вдоль оси ориентации, направление ориентации указано стрелками

Рис. 2. Рентгенограммы в малых (*а*) и больших углах (*б*) образца ПЭ, закристаллизованного из расплава с температурой перегрева 138°

Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография реплики моноволокна ПЭ, закристаллизованного из расплава с температурой перегрева 147°

ном к ПЭ, и промывали смесью ацетона с метанолом. Структуру всех указанных выше образцов изучали с поверхности и внутри, разрезая волокно вдоль его оси.

Для приготовления электронно-микроскопических препаратов были выбраны методики химического травления в парах азотной кислоты и травления в высокочастотном газовом разряде. Травление в парах азотной кислоты проводили при 76–77° в течение 0,5–1 часа [2]. Использовали дымящую азотную кислоту с концентрацией ~90%. Травление в высокочастотном газовом разряде проводили при давлении кислорода $6 \cdot 10^{-2}$ *тор*, эффективном напряжении 400–500 *в* на расстоянии 210 *мм* от разрядного промежутка в течение 10 мин. [3]. Образцы после травления промывали (4–5 час.) ацетоном и бидистиллатом. С протравленной и промытой таким образом поверхности снимали палладий – углеродные одноступенчатые реплики. Полученные реплики изучали в электронном микроскопе JEM-7.

Результаты и их обсуждение

Анализ электронно-микроскопических данных, полученных с помощью травления в парах азотной кислоты и в газовом разряде, показывает, что выявляемая в обоих случаях структура образцов имеет одинаковый характер. Количественные оценки величин структурных элементов сделаны нами на препаратах образцов, протравленных в безэлектродном газовом разряде.

На репликах, полученных с протравленного ориентированного моноволокна ПЭ, обнаружены слои, расположенные перпендикулярно оси волокна (рис. 1, *а*) *. Такие слои принято связывать с паракристаллической структурой ориентированных образцов. Схема паракристаллических слоев, предложенная Хоземаном и Бонартом, является хорошей моделью отожженных ориентированных полимеров, где соседние микрофибриллы так расположены относительно друг друга, что наблюдается поперечная полосатость, пересекающая несколько фибрилл [4]. В нашем случае картина поперечных слоев наблюдается как на репликах с поверхности, так и на репликах с протравленных продольных срезов ориентированного волокна. Периодичность, рассчитанная по микрофотографиям реплик с протравленных в безэлектродном газовом разряде образцов исходного моноволокна 230±50 Å, соответствует большому периоду структуры. Большой период исходного моноволокна по рентгенографическим данным составляет 214 Å [1].

Реплики с образцов, закристаллизованных из расплава с температурой перегрева 134–143°, имеют вид, отличный от реплик, рассмотренных выше. На рис. 1, *б – г* представлены реплики с поверхности образца, закристаллизованного в матрице из расплава с температурой перегрева 138°, протравленного в парах азотной кислоты и в высокочастотном газовом разряде. Часть реплики на этих рисунках обнаруживает картину структуры, сходную со структурой исходного образца (рис. 1, *б*, область *I*), т. е. четко выраженные паракристаллические слои, но с большей величиной периодичности (~ 550 ± 50 Å). Кроме того, имеются области (рис. 1, *б*, область *II*), в которых ориентация слоев менее четко выражена, а большой период, определенный по электронно-микроскопическим фотографиям, составляет 300 ± 50 Å. В таких областях часто обнаруживаются структурные элементы, подобные сферолитным снопам, образующим ленты, распространяющиеся на несколько микрон вдоль оси волокна (рис. 1, *б*, *в*).

Рентгенографически в этом образце, закристаллизованном из расплава с температурой перегрева 138°, обнаружено два типа структур с большими периодами 520 и 280 Å соответственно. Показано, что структура с большей периодичностью относится к нерасплавившейся фазе с увеличившимся при отжиге большим периодом. Другая часть образца, имеющая меньший большой период, соответствует той части полимера, которая кристаллизуется из расплава. На рентгенограмме в малых углах первой структуре отвечает меридиональный штрих, соответствующий большому

* Рис. 1–3 – см. вклейку к стр. 1249.

периоду 520 Å (рис. 2). На широкоугловой рентгенограмме к этой части образца относятся рефлексы, характерные для высокоориентированной *c*-текстуры. Другой части образца, имеющей меньшую величину периодичности, на рентгенограмме в малых углах отвечает меридиональный штрих, соответствующий большому периоду 280 Å, а на широкоугловой рентгенограмме — рассеянная *c*-текстура (рис. 2).

Образец, закристаллизованный в матрице из расплава с меньшей температурой перегрева, например 134°, обнаруживает структуру исходного ориентированного ПЭ. Однако уже в этом образце имеется структура, идентифицированная, как часть полимера, закристаллизовавшаяся из расплава. Доля этой структуры незначительна по сравнению с долей такой же структуры в образце, закристаллизованном из расплава с температурой перегрева 138°.

С увеличением температуры перегрева расплава от 138 до 143° количество областей, имеющих снопообразную структуру, увеличивается, а доля структуры с большим периодом ~ 500 Å уменьшается. Такие же результаты получены и при рентгенографических исследованиях этих образцов [1].

Следует отметить, что в образцах, обнаруживающих две структуры, наблюдаются области, имеющие направление слоев вдоль оси ориентации (рис. 1, *б*, *в*). Эти слои чаще всего расположены на границе областей, характеризующихся различными большими периодами. Доля этих областей незначительна.

При сравнении реплик с поверхности протравленных волокон и реплик с протравленных продольных срезов обнаружено, что области, образованные структурами с периодичностью 500 и 300 Å, располагаются, в основном, равномерно по сечению образца.

Образец, закристаллизованный из расплава с температурой перегрева 147°, дает изотропную картину со сферолитной структурой (рис. 3).

Таким образом, полученные электронно-микроскопические данные свидетельствуют о наличии двух типов структур в образцах, закристаллизованных из частично расплавленного ориентированного ПЭ, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа, полученные нами ранее [1]. Величины больших периодов, определенные рентгенографически и по электронно-микроскопическим фотографиям, приблизительно совпадают. Кроме того, электронно-микроскопические данные дополняют картину, полученную рентгенографически, выявляя распределение двух типов структур равномерно по всей массе образца.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
27 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Г. Брусенцова, В. И. Герасимов, Л. П. Василевская, Н. Ф. Бакеев,* Высокомолек. соед., *A14*, 1109, 1972.
2. *R. P. Palmer, H. J. Cobbold,* Makromolek. Chem., *74*, 174, 1964.
3. *Б. М. Лукьянович, Е. И. Евко, М. Ф. Киселев,* Заводск. лаб., *32*, 128, 1965.
4. *P. Hosemann,* Polymer, *3*, 349, 1962.