

УДК 541.64:536.6:532.78

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

*Н. М. Котов, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов,  
А. Л. Ефремов, Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская,  
А. Н. Озерин, В. И. Селихова, В. А. Сокольский,  
В. С. Щирец*

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) изучено влияние давления до  $8000 \text{ кГ/см}^2$  на плавление и кристаллизацию линейного полиэтилена (ПЭ). Показано, что термограммы плавления и кристаллизации под давлением выше  $4000 \text{ кГ/см}^2$  характеризуются наличием двух пиков. Существование двух пиков является общим явлением для изотропных и ориентированных образцов, монокристаллов и образцов, содержащих кристаллы с выпрямленными цепями. Рентгенографическое исследование показало, что *c*-осевая ориентация у растянутых образцов при отжиге под давлением  $7000 \text{ кГ/см}^2$  исчезает только за вторым эндотермическим пиком, т. е. этот пик соответствует конечной температуре плавления. Присутствие низкотемпературного пика указывает на существование под высоким давлением промежуточной высокобарической фазы. По данным ДТА под высоким давлением построена фазовая диаграмма для изотропных и ориентированных образцов ПЭ до  $8000 \text{ кГ/см}^2$ . Исследовано влияние степени растяжения на плавление ПЭ под давлением  $7000 \text{ кГ/см}^2$ .

Кристаллизация полиэтилена (ПЭ) из расплава [1, 2] и отжиг [3, 4] под достаточно высоким давлением приводят при определенных условиях к образованию кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ). Однако механизм образования КВЦ в настоящее время еще не ясен. Для выяснения этого механизма необходимо изучить процессы плавления и кристаллизации непосредственно под высоким давлением. Прямым и эффективным методом изучения таких процессов является метод дифференциального термического анализа (ДТА) под высоким давлением [5—8]. Однако в [5] термограммы были получены лишь до  $3000 \text{ кГ/см}^2$ , в [6] — до  $4000 \text{ кГ/см}^2$  и в [7, 8] — до  $6000 \text{ кГ/см}^2$ . Во всех указанных работах опыты проводили, в основном, на изотропных образцах ПЭ.

Цель данной работы — систематическое изучение плавления и кристаллизации изотропных и ориентированных образцов, монокристаллов и образцов с КВЦ ПЭ под давлением до  $8000 \text{ кГ/см}^2$ .

Использовали ПЭ низкого давления с малой степенью разветвленности ( $\leq 0,5$  групп  $\text{CH}_3$  на 1000 атомов С) и с узким МВР ( $M_w/M_n=2-3$ ). Средневязкостный молекулярный вес составлял 550 000. Объектами исследования служили изотропные и ориентированные образцы, маты монокристаллов и образцы с КВЦ ПЭ. Получение изотропных и ориентированных пленок описано в [4], матов монокристаллов — в [9]. Образцы с КВЦ получали отжигом ориентированных пленок ПЭ под давлением  $7000 \text{ кГ/см}^2$  при  $262^\circ$  в течение 2 час. со скоростью охлаждения  $\sim 8 \text{ град/мин}$ .

Термограммы плавления и кристаллизации снимали на установке высокого давления методом ДТА, позволяющим получать термограммы при давлениях до  $8000 \text{ кГ/см}^2$  и в диапазоне скоростей нагревания и охлаждения  $1-30 \text{ град/мин}$  [10]. Установку предварительно откалибровывали при атмосферном и высоком давлениях по индиию, висмуту и иодистому серебру. Точность измерения температуры составляла  $\pm 1^\circ$ .

Для анализа использовали образцы весом 0,01–0,05 г. После того, как в установку загружали образец и создавали необходимое давление, включали нагревание с данной скоростью. Во всех случаях, кроме особо оговоренных, скорость нагревания и охлаждения была ~5 град/мин.

Плотность образцов определяли методом градиентных труб (толуол – хлорбензол) при 25° с точностью  $\pm 0,001 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Рентгенограммы получали в плоскокассетной камере на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Рассмотрим прежде всего плавление и кристаллизацию под высоким давлением изотропных пленок ПЭ, закристаллизованных охлаждением расплава при атмосферном давлении со скоростью 5 град/мин непосредственно

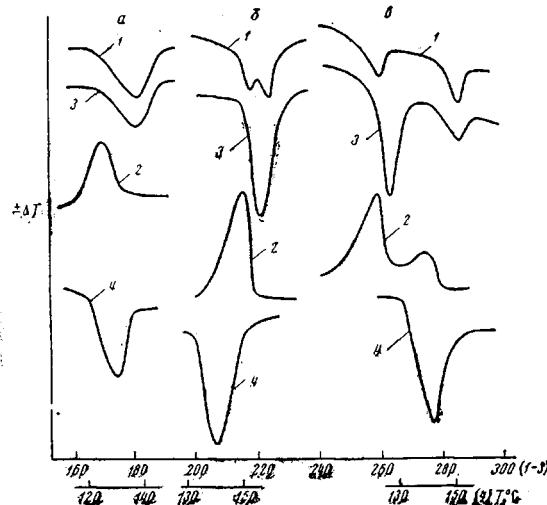


Рис. 1. Термограммы плавления изотропных пленок ПЭ при давлениях 2000 (а), 4000 (б) и 7000  $\text{kG}/\text{см}^2$  (в). Здесь и на рис. 2 цифры у кривых — номера циклов

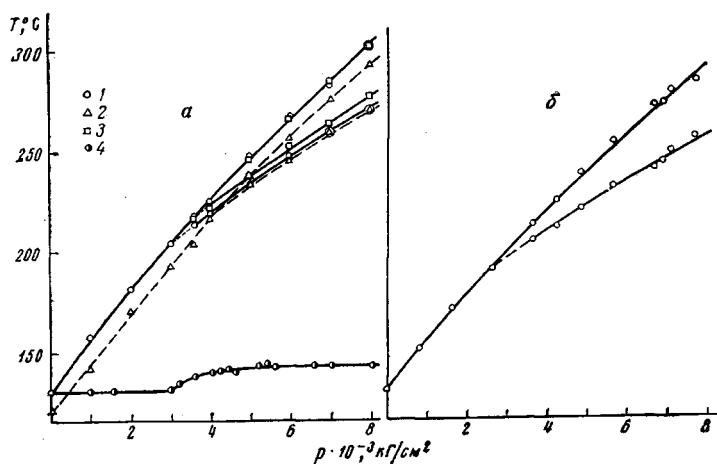


Рис. 2. Барические зависимости для изотропных образцов ПЭ (а) и для ориентированной пленки ПЭ с  $\varepsilon=1500\%$  (б)

в установке высокого давления. Исходные пленки имеют кристаллиты со складчатыми цепями (КСЦ).

Разделим процесс ДТА на четыре цикла. Цикл 1 — плавление исходного образца под высоким давлением при нагревании образца на 20–30° выше конечной температуры плавления при данном давлении; цикл 2 — кристаллизация образца под высоким давлением после цикла 1; цикл 3 — повтор-

ное плавление под высоким давлением после цикла 2; цикл 4 — плавление при атмосферном давлении после цикла 2.

При давлении до  $3000 \text{ кГ/см}^2$  на термограммах плавления и кристаллизации наблюдается один пик, расширяющийся при повышении давления. При выбранных условиях кристаллизации оказалось, что температура повторного плавления (цикл 3) совпадает с температурой плавления исходного образца в цикле 1. Температура плавления при атмосферном давлении совпадает с температурой плавления исходного образца ( $130^\circ$ ), плотность образца после кристаллизации под высоким давлением практически не меняется и равна плотности исходного образца ( $0,946 \text{ г/см}^3$ ) (рис. 1, а). Для данных условий кристаллизации переохлаждение  $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}} \sim 10^\circ$  в этой области давлений.

При давлении  $4000 \text{ кГ/см}^2$  на термограмме плавления исходного образца наблюдается два пика (рис. 1, б, кривая 1). На термограммах кристаллизации и повторного плавления (рис. 1, б, кривые 2 и 3) виден один пик. Температура плавления при атмосферном давлении (цикл 4) возрастает до  $140^\circ$ .

При давлениях выше  $4000 \text{ кГ/см}^2$  на термограммах плавления образца наблюдаются два эндотермических пика. На термограммах кристаллизации и повторного плавления под высоким давлением разрешение двух пиков наблюдается только при давлении выше  $4000 \text{ кГ/см}^2$  (рис. 1, б, в).

Обозначим температуру, соответствующую низкотемпературному пику, при нагревании и охлаждении через  $T_{\text{пл}1}$  и  $T_{\text{кр}1}$ , а высокотемпературному пику или плечу —  $T_{\text{пл}2}$  и  $T_{\text{кр}2}$  (рис. 1, в). Можно заметить, что  $T_{\text{пл}1}$  в цикле 3 выше  $T_{\text{пл}1}$  в цикле 1, а  $T_{\text{пл}2}$  в обоих циклах совпадают. Если в цикле 1 производить нагревание со скоростью  $1 \text{ град/мин}$ , то  $T_{\text{пл}1}$  при давлении  $7000 \text{ кГ/см}^2$  будет  $264^\circ$  вместо  $260^\circ$  при скорости нагревания  $5 \text{ град/мин}$ . Это указывает на то, что в процессе нагревания исходный образец рекристаллизуется, причем тем в большей степени, чем ниже скорость нагревания. Переохлаждение  $\Delta T_1 = T_{\text{пл}1} - T_{\text{кр}1}$  в этой области  $\sim 5^\circ$  ( $T_{\text{пл}1}$  берется для цикла 3);  $\Delta T_2 = T_{\text{пл}2} - T_{\text{кр}2} \approx 10^\circ$ . Температура плавления при атмосферном давлении после цикла 2 увеличивается до  $143^\circ$  при скорости нагревания  $5 \text{ град/мин}$ , плотность высока и слабо растет с давлением, достигая  $0,982 \text{ г/см}^3$  после кристаллизации при  $8000 \text{ кГ/см}^2$ .

По этим данным построены барические зависимости температуры плавления исходного образца, температуры кристаллизации, температуры повторного плавления под высоким давлением и температуры плавления при атмосферном давлении после кристаллизации под высоким давлением (рис. 2, а).

ДТА ориентированных образцов, монокристаллов и образцов с КВЦ показал, что характер их плавления и кристаллизации аналогичен плавлению и кристаллизации изотропных образцов, температура же плавления зависит от структуры исходного образца (рис. 3). На рис. 2, б приведены барические зависимости температуры плавления ориентированных образцов ПЭ со степенью вытяжки  $\epsilon = 1500 \%$ . Температуры кристаллизации и повторного плавления этих образцов равны температуре кристаллизации и повторно-

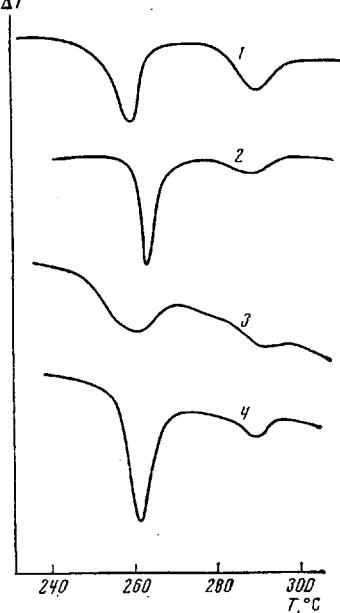


Рис. 3. Термограммы плавления различных образцов ПЭ под давлением  $7000 \text{ кГ/см}^2$ :

1 — ориентированная пленка ( $\epsilon = 1500\%$ ); 2 — ориентированная пленка, отожженная под давлением  $7000 \text{ кГ/см}^2$  при  $262^\circ$  в течение 2 час. (КВЦ); 3 — мат монокристаллов; 4 — мат монокристаллов, отожженный под давлением  $7000 \text{ кГ/см}^2$  при  $260^\circ$  в течение 2 час.

го плавления изотропных образцов ввиду практически полной потери ориентации после плавления. Две ветви при  $p > 4000 \text{ кГ/см}^2$  соответствуют двум эндотермическим пикам при нагревании ориентированного образца ПЭ.

Для оценки влияния степени вытяжки на температуру плавления под высоким давлением были получены термограммы плавления при давлении  $7000 \text{ кГ/см}^2$  для образцов с  $\varepsilon = 0 - 2350\%$  (рис. 4). Видно, что степень вытяжки (в пределах погрешности эксперимента) не влияет на  $T_{\text{пл}1}$ ,  $T_{\text{пл}2}$  увеличивается с  $285^\circ$  для неориентированных образцов до  $290^\circ$  для образцов с  $\varepsilon = 1000\%$ , дальнейшее увеличение  $\varepsilon$  не приводит к изменению  $T_{\text{пл}2}$ .

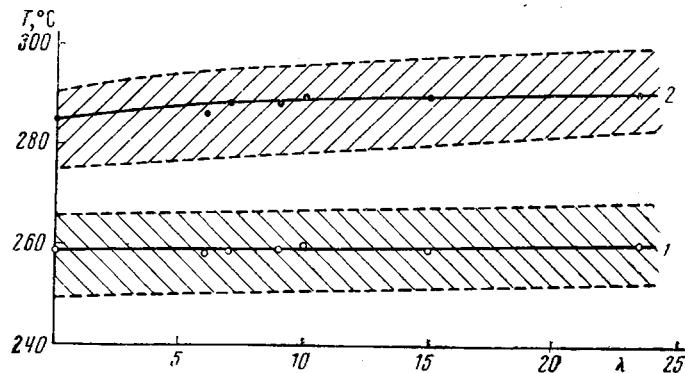


Рис. 4. Зависимость температуры плавления под давлением  $7000 \text{ кГ/см}^2$  от степени вытяжки  $\lambda$ . Ширина заштрихованной области соответствует ширине первого (1) и второго (2) эндотермического пиков

Рассмотрим подробнее барические зависимости, представленные на рис. 2. Из приведенных результатов наибольший интерес, безусловно, представляет область существования двух пиков на термограммах при давлении выше  $4000 \text{ кГ/см}^2$ . Вопрос заключается в том, какому процессу соответствуют высокотемпературный и низкотемпературный пики.

Авторы работы [7] наблюдали это явление на образцах с КВЦ, при этом измерения объема показали, что оба пикам соответствует скачок удельного объема, т. е. оба эти перехода являются фазовыми переходами первого рода. Авторы предположили, что между расплавом и твердой ромбической фазой в ПЭ под высоким давлением существует промежуточная твердая высокобарическая фаза, ответственная за образование КВЦ. В работе [8] на основании электронно-микроскопических и оптических исследований было сделано предположение, что в промежуточной области структура образцов является жидкокристаллической.

Отжиги ориентированных образцов, проведенные нами в течение 2 час. с последующим быстрым охлаждением (скорость охлаждения не меньше  $40 \text{ град/мин}$ ) в области первого эндотермического пика и в промежуточной области между  $T_{\text{пл}1}$  и  $T_{\text{пл}2}$ , показали сохранение  $c$ -осевой текстуры (рис. 5, а, б), в то время как отжиг при температуре выше  $T_{\text{пл}2}$  приводит к практической полной потере ориентации (рис. 5, в). Следовательно, приведенные рентгенограммы указывают, что конечной точкой плавления является  $T_{\text{пл}2}$ . Это заключение согласуется с выводом работы [11]. Принимая во внимание, что первому эндотермическому пiku соответствует скачок удельного объема [7], можно утверждать, что первый пик связан с фазовым переходом первого рода.

Используя имеющийся экспериментальный материал, мы не можем дать однозначного ответа на вопрос, является ли промежуточная фаза жидкокристаллической или твердой и какова ее роль в образовании КВЦ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие двух пиков на термо-

*К статье Н. М. Котова и др.*

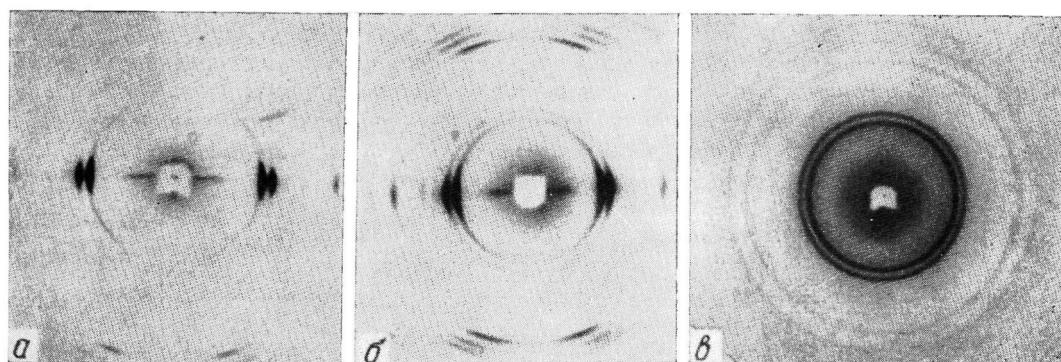


Рис. 5. Рентгенограммы ориентированных образцов, отожженных под давлением 7000 кГ/см<sup>2</sup> в течение 2 час. при 262° (в области первого эндотермического пика) (a); 275° (в области между эндотермическими пиками) (b) и 300° (за вторым эндотермическим пиком) (c)

*К статье Г. А. Лебедева, к стр. 1164*

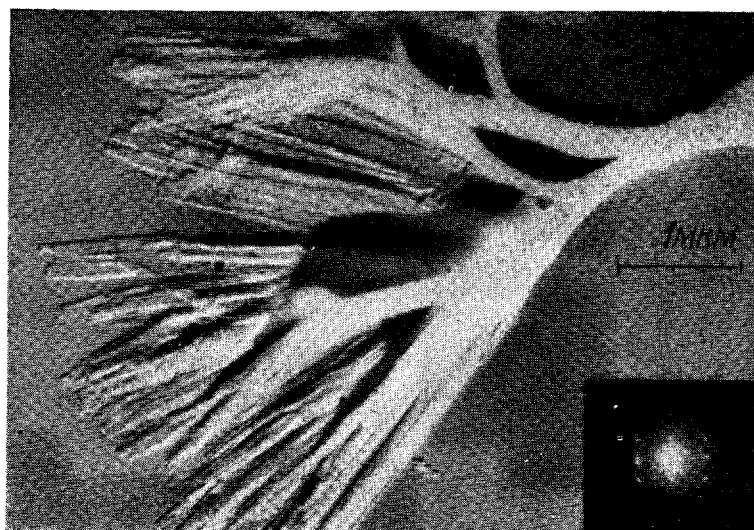


Рис. 1. Сферолитный зародыш и точечная электронограмма от одиночной ламели

граммах плавления и кристаллизации под давлением выше  $4000 \text{ кГ/см}^2$  характерно для изотропных и ориентированных образцов, монокристаллов и образцов с КВЦ ПЭ. Этот факт, по-видимому, указывает на универсальность механизма рекристаллизации и плавления ПЭ под высоким давлением.

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

Подступила в редакцию  
13 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3697, 1964.
  2. B. Wunderlich, T. Davidson, J. Polymer Sci., 7, A-2, 2043, 1969.
  3. L. C. Gruner, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., 7, A-2, 2099, 1969.
  4. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словоготова, Н. Ф. Бакеев, А. В. Крюков, В. А. Сокольский, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A14, 2090, 1972.
  5. Р. А. Балтенаас, Л. А. Игонин, Докл. АН СССР, 163, 917, 1965.
  6. T. Davidson, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., 7, A-2, 377, 1969.
  7. D. C. Bassett, B. Turner, Nature Phys. Sci., 240, 146, 1972.
  8. M. Yasuniwa, Ch. Nakafuku, T. Takemura, Polymer J. (Japan), 4, 526, 1973.
  9. Л. А. Осинцева, Л. Ю. Златкевич, М. Б. Константинопольская, В. Г. Никольский, В. А. Сокольский, А. В. Крюков, Высокомолек. соед., A16, 240, 1974.
  10. В. А. Сокольский, Н. М. Котов, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Ф. Я. Фролов, О. С. Веселов, Высокомолек. соед., A16, 1420, 1974.
  11. D. C. Bassett, D. R. Carder, Phil. Mag., 28, 513, 1973.
-