

УДК 541.64 : 539 (2+893)

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ
ОТЖИГА ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

*М. Б. Чижмаков, М. Б. Константинопольская,
Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев, Н. М. Котов, Г. П. Белов*

Методом электронной микроскопии изучено влияние температуры и времени отжига под давлением 7 г/см^2 на изменение структуры в ориентированных образцах линейного ПЭ. Показано, что отжиг под давлением в определенном интервале температур приводит к образованию кристаллитов со средними размерами в направлении молекулярных цепей порядка 2000 Å, причем максимальные значения размеров кристаллитов могут достигать 7000 Å. Описание процесса рекристаллизации ПЭ при отжиге под высоким давлением проведено с применением основных положений кинетической теории кристаллизации полимеров.

В работах [1—5] показано, что отжиг ориентированных образцов ПЭ под высоким давлением в определенном интервале температур приводит к образованию больших в направлении молекулярных цепей кристаллитов, размер которых достигает 100 Å и более. Такие кристаллиты называются кристаллитами с выпрямленными цепями (КВЦ). ПЭ с КВЦ характеризуется высокой плотностью, практически не отличающейся от плотности полностью кристаллического полимера, и температурой плавления образцов, близкой к равновесной $T_{\text{пл}}$. При описании рекристаллизационных процессов при отжиге под высоким давлением возникают трудности, связанные с определением продольных размеров больших кристаллитов. В наших работах [1, 2, 4, 5] размеры кристаллитов после отжига под высоким давлением были определены рентгенографически по полуширине соответствующих рефлексов. Однако вследствие ограниченности этого метода при определении размеров кристаллитов, превышающих 1000 Å, представлялось необходимым провести оценку размеров кристаллитов с помощью другого независимого метода. Таким прямым методом определения размеров кристаллитов может служить электронная микроскопия. Кроме непосредственной оценки размеров кристаллитов с помощью электронной микроскопии можно получить важные сведения о морфологических изменениях структуры при отжиге под высоким давлением. Данная работа проведена с целью детального электронно-микроскопического исследования кинетики отжига ориентированных образцов линейного ПЭ под высоким давлением.

В качестве объекта исследования был выбран ПЭ низкого давления с малой степенью разветвленности ($\leq 0,5$ групп CH_3 на 1000 атомов С) и узким ММР ($M_w/M_n = 2-3$) [2, 6]; $M_w = 550\,000$. Изотропные пленки толщиной 2 мкм получали прессованием порошка ПЭ при 170° и давлении 50 ат. Из полученных пленок вырубали плоские лопатки и растягивали на испытательной машине «Instron» на 500% при 87° со скоростью движения 1 см/мин. Растигнутые пленки разрезали на отрезки длиной 10—15 мкм и подвергали отжигу под давлением 7 г/см^2 при различных температурах и временах отжига в установке, описанной ранее [7, 8]. Рентгенографическое определение размеров кристаллитов проводили на дифрактометре ДРОН-1

по методике, изложенной в работе [9]. Ошибка в определении продольного размера кристаллитов l_{002} составляла $\pm 5\%$.

Для электронно-микроскопического изучения структуры после отжига под высоким давлением образцы раскалывали лезвием бритвы. Перед скальванием образцы были охлаждены до температуры жидкого азота, выдержаны при этой температуре 10–15 мин. и затем разрушены. Структуру образцов изучали в электронном микроскопе JeM-100 B, используя метод Pd – C-реплик с низкотемпературных сколов. Палладий на образцы наносили вдоль оси деформации под углом 30° к плоскости скола. Направление деформации определяли по теням от частиц латекса. Для каждого режима отжига под давлением электронно-микроскопические фотографии получали с 5–7 образцов. Средний размер кристаллитов в направлении цепи был определен по методике, описанной в [10]. Для этого на микрофотографиях проводили произвольно вдоль оси растяжения несколько линий и вдоль них замеряли расстояние между границами соседних кристаллитов. Значение среднего размера кристаллитов получали в результате математической обработки 40 фотографий (порядка 500–600 измерений размеров отдельных кристаллитов) для каждого режима отжига под давлением. Ошибка в определении размеров кристаллитов составляла $\pm 10–15\%$.

Для того чтобы выяснить, влияет ли способ раскалывания на выявляемую структуру ряда образцов, отожженных под высоким давлением, сколы проводили параллельно поверхности образца вдоль и поперек оси растяжения. Оказалось, что картина поверхности разрушения не зависит от направления скола. Расчет средних размеров кристаллитов для двух направлений сколов показал, что различие между полученными данными находится в пределах ошибки опыта. Поэтому в данной работе сколы для всех образцов проводили вдоль оси растяжения.

Результаты рентгенографического и электронно-микроскопического измерения размеров кристаллитов в направлении цепи при отжиге ПЭ в течение 2 час. под давлением 7 t/cm^2 сведены в табл. 1. В двух случаях методом электронной микроскопии не удалось выявить кристаллитное строение. Для исходных образцов и образцов, отожженных при 245° в течение 2 час., на микрофотографиях была видна фибрillлярная структура.

Таблица 1

Значения средних размеров кристаллитов в направлении молекулярных цепей при отжиге образцов ПЭ под давлением 7 t/cm^2 в течение 120 мин.

T, °C	Размер кристаллитов (Å), определенный	
	рентгенографически по полуширине рефлекса 002	электронно-микроскопическим методом
Исходный	260–300	—
245	380	—
258	625	840
264	1080	1240
275	950	1400
280	—	1710

Фибриллы располагались вдоль оси растяжения, границы между кристаллитами внутри фибрилл не разрешались. По-видимому, электронная микроскопия реплик низкотемпературных сколов дает возможность определять размеры кристаллитов $>500 \text{ \AA}$. К такому же выводу, в частности, пришли авторы работы [3].

После отжига при 258° и выше на микрофотографиях образцов была видна кристаллитная структура с четко различимыми границами между кристаллитами. Для таких образцов было уже возможно на микрофотографиях измерить продольные размеры кристаллитов. В качестве примера на рис. 1, а, б приведены две характерные микрофотографии и на рис. 2, а, б соответствующие им гистограммы распределения кристаллитов по размерам. Из табл. 1 видно, что средние продольные размеры кристаллитов возрастают от 260–300 Å в исходном образце до значений порядка 1500 Å после отжига под давлением в течение 2 час. при $275–280^\circ$; максимальный размер кристаллитов достигает 5000 Å (рис. 2, а, б).

Отжиг под давлением до 250 — 255° не приводит к заметным изменениям структуры образцов по сравнению со структурой исходных образцов, размер кристаллитов увеличивается незначительно. Это означает, что при отжиге до указанных температур рекристаллизационные процессы протекают в малой степени. Отжиг под давлением при температурах в области 260° приводит к резкому увеличению размеров кристаллитов с сохранением в значительной степени их первоначальной ориентации (рис. 1, а). Увеличение температуры отжига до 275 — 280° приводит к дальнейшему увеличению размеров кристаллитов по сравнению с отжигом при 258 —



Рис. 1. Микрофотографии образцов, отожженных под высоким давлением при 264 (а), 275° (б—е) и $\tau=120$ (а, б), 2 (е) и 3120 мин. (е). Обозначение рисунков б и е см. с правой стороны

264° , а ориентация кристаллитов при этом заметно ухудшается (рис. 1, б). Характерной особенностью кристаллитов после отжига при 275° и выше является образование кристаллитов с сильно склоненными торцевыми гранями. Причина возникновения таких кристаллитов в настоящее время остается неясной. Отжиг образцов при температурах выше 290° , как показано ранее [4], приводит к уменьшению размеров кристаллитов и полной их дезориентации. Причина такого изменения размеров кристаллитов, их формы и ориентации связана с возникновением под давлением новой высокобарической фазы ПЭ [11—13], которая для давления 7 г/см^2 существует в интервале температур 260 — 290° [4]. Нижняя температура (260°) соответствует фазовому переходу в ПЭ под давлением из ромбической модификации в высокобарическую гексагональную, а верхняя (290°) является температурой плавления последней.

Для того чтобы выяснить, какова роль новой фазы в образовании кристаллитов больших размеров в определенном интервале температур, были

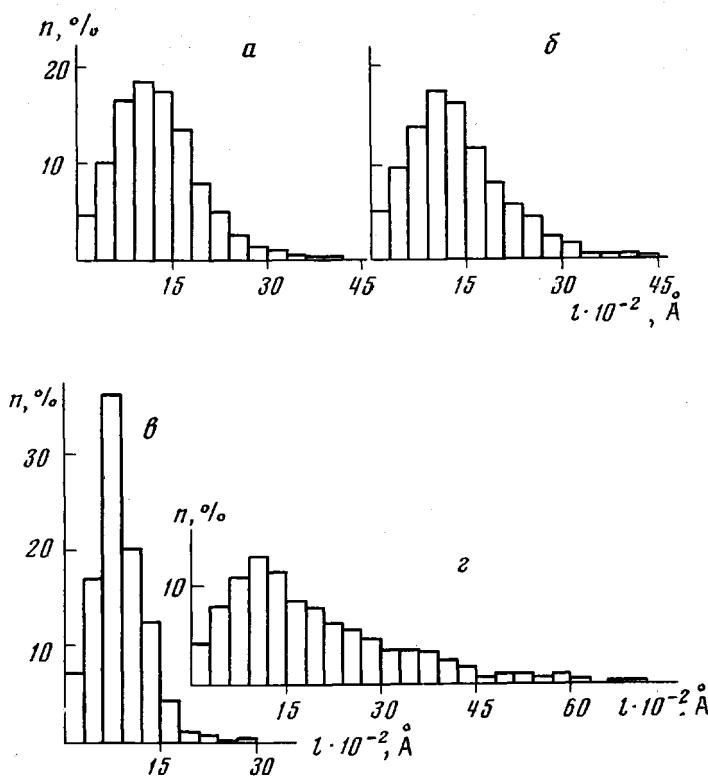


Рис. 2. Гистограммы распределения кристаллитов по размерам для образцов, отожженных под высоким давлением (а-г, см. пояснения к рис. 1)

поставлены опыты по кинетике отжига под давлением. С этой целью для двух температур отжига в области фазового перехода электронно-микроскопически исследовано влияние времени отжига под давлением на величину среднего продольного размера кристаллитов. На рис. 3 приведена зависимость среднего размера кристаллитов от времени для температур отжига 264 и 275°, на рис. 1, *в*, *г* — микрофотографии образцов после отжига при 275° в течение 2 и 3120 мин. и на рис. 2, *в*, *г* — соответствующие им гистограммы распределения кристаллитов по размерам. Видно, что

для обеих температур отжига зависимость среднего размера кристаллитов от логарифма времени отжига носит линейный характер. С увеличением длительности отжига размеры кристаллитов увеличиваются. Так, например, средний размер кристаллитов после отжига при 275° в течение 2 мин. составлял 850 Å, после отжига при той же температуре в течение 3120 мин. — 1930 Å. Гистограммы показывают, что образцы после отжига под давлением характеризуются широким распределением кристаллитов по размерам, наличием как кристаллитов со сложенными цепями (КСЦ), так и КВЦ. Увеличение длительности отжига под давлением приводит к относительному уменьшению КСЦ и увеличению доли КВЦ, распределение стано-

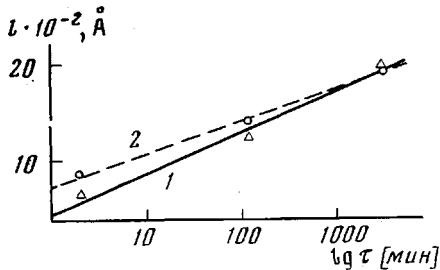


Рис. 3. Зависимость среднего размера кристаллитов ПЭ от времени при температурах отжига 264 (1) и 275° (2)

нием как кристаллитов со сложенными цепями (КСЦ), так и КВЦ. Увеличение длительности отжига под давлением приводит к относительному уменьшению КСЦ и увеличению доли КВЦ, распределение стано-

вится более неоднородным, появляются кристаллиты, имеющие продольные размеры до 7000 Å (рис. 2, в, г).

В данной работе электронно-микроскопическим методом поперечные размеры кристаллитов не определяли. Причина этого связана с тем, что при разрушении образцов возможно образование случайной полосатости поверхности в направлении скола, не имеющей отношения к структуре образцов [14]. Однако ранее рентгенографически было показано [2], что увеличение длительности отжига под давлением приводит к увеличению среднего поперечного размера кристаллитов. Таким образом, рост средних размеров кристаллитов идет при отжиге под давлением как в продольном, так и в поперечном направлении. Поэтому можно считать, что увеличение продольного размера кристаллитов вызвано ростом одних кристаллитов за счет других.

Рекристаллизация включает в себя два процесса. С одной стороны, плавление нестабильных при температуре отжига кристаллитов [15] с последующей кристаллизацией частичного расплава на сохранившихся кристаллитах. Экспериментальное наблюдение частичного плавления описано в работах [16–18]. С другой стороны, в процессе рекристаллизации происходит увеличение размеров кристаллитов в направлении молекулярных цепей – явление изотермического утолщения [16, 19]. Для описания рекристаллизации под давлением можно использовать основные положения кинетической теории кристаллизации полимеров [20]. Согласно этой теории, средний размер кристаллита l_s^* , стабильного при данном переохлаждении, в направлении молекулярных цепей определяется формулой

$$l_s^* = 2\sigma_e T_{\text{пп}} / \Delta h, \Delta T, \quad (1)$$

где σ_e – торцевая поверхностная энергия; Δh – энталпия плавления; ΔT – переохлаждение; в случае отжига $\Delta T = T_{\text{пп}} - T$ (T – температура отжига).

Известно [16], что при изотермическом утолщении размер кристаллита растет со временем отжига по логарифмическому закону

$$l = l_s^* + B \lg \tau, \quad (2)$$

где $B = 2,3 kT / \left(2g \frac{\sigma^2}{\sigma_e} + \frac{E}{l_0} \right)$, E – энергетический барьер движения кон-

цов цепей через кристаллит; g – высота ступеньки роста (для ПЭ $g = 2,54$ Å); σ – боковая поверхностная энергия; l_0 – длина мономерного звена (для ПЭ $l_0 = 1,27$ Å); k – постоянная Больцмана. Значения параметров, характеризующих процесс рекристаллизации ПЭ при отжиге под давлением, были получены с использованием кинетических кривых роста кристаллитов (рис. 3); данных по зависимости температуры плавления при атмосферном давлении от $1/l_{002}$ для образцов исходного ориентированного ПЭ и отожженных при давлении 7 r/cm^2 [4]; эмпирического соотношения [21]:

$$\sigma / \Delta h, b_0 \approx 0,1 = \text{const},$$

где b_0 – толщина мономолекулярного слоя при росте кристаллита из расплава.

Расчеты проведены аналогично тому, как это сделано в работах [4, 12]. Результаты вычислений сведены в табл. 2, из которой видно, что энталпия плавления высокобарической фазы примерно в 3 раза меньше энталпии плавления ромбической фазы, составляющей, согласно [4], $2,93 \cdot 10^9 \text{ erg/cm}^3$. Из этого следуют два важных вывода. Во-первых, вследствие уменьшения энталпии плавления из уравнения (1) в предположении постоянства σ_e получим, что минимальный стабильный размер кристаллитов в направлении молекулярных цепей при одинаковом переохлаждении для отжига под высоким давлением в 3 раза выше, чем в случае отжига при

1 ат. Поэтому переход при отжиге под давлением в новую высокобарическую фазу должен приводить к резкому возрастанию начальных размеров кристаллитов (табл. 2); во-вторых, вследствие уменьшения Δh_f , и из данных по структуре высокобарической фазы [11] следует, что новая фаза менее плотно упакована, чем ромбическая. Уменьшение плотности упаковки новой фазы должно приводить к сильному снижению энергетического барьера E в процессе изотермического утолщения. Действительно, проведенные выше оценки приводят к очень низким значениям E . Это обуславливает аномально высокие скорости утолщения, достигающие более 300 Å/порядок времени (мин.). При отжиге ПЭ в нормальных условиях

Таблица 2

Значения термодинамических параметров, характеризующих скорость роста кристаллитов при отжиге под высоким давлением

$T, ^\circ\text{C}$	$B, \text{Å}/\text{порядок времени}$	$l_g^*, \text{Å}$	$\Delta h_f \cdot 10^{-9}, \text{эрг}/\text{см}^3$	σ	σ_e	$E \cdot 10^{16}, \text{эрг}$
				$\text{эрг}/\text{см}^2$	$\text{эрг}/\text{см}^2$	
264	410	490	0,88	3,70	100	4,40
275	337	720	1,02	4,29	100	5,39

при $\Delta T=30^\circ$ скорость изотермического утолщения практически равна нулю и достигает значений 60–70 Å/порядок времени лишь при $\Delta T=10^\circ$ [16]. Кроме того, в случае отжига блочного ПЭ при атмосферном давлении [22] при малых ΔT размер кристаллита, равный 1100 Å, был получен в течение крайне длительного отжига – за 2 года. При отжиге под высоким давлением такие размеры кристаллитов могут быть получены при определенных температурах отжига за время порядка нескольких минут. Поэтому основная роль новой высокобарической фазы в образовании КВЦ в ПЭ состоит в том, что она обуславливает высокую скорость изотермического утолщения при отжиге под высоким давлением.

Параметры уравнений, характеризующих процесс роста кристаллитов при отжиге под высоким давлением, полученные из электронно-микроскопических данных, хорошо согласуются с аналогичными данными рентгеноструктурного анализа, выполненного ранее [4, 12].

Таким образом, проведенное электронно-микроскопическое изучение кинетики отжига ПЭ под высоким давлением хорошо подтверждает правильность применения кинетической теории кристаллизации полимеров к описанию процесса отжига ПЭ под высоким давлением. Показано также, что для образцов с продольными размерами кристаллитов больше 1000 Å, для которых рентгенографический метод измерения размеров кристаллитов неприменим, описание процесса рекристаллизации ПЭ под высоким давлением возможно на основе электронно-микроскопических данных.

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

Поступила в редакцию
10 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, А. П. Коробко, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., B12, 570, 1970.
- 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.
- D. C. Bassett, D. R. Carder, Philosophical Magazine, 28, 513, 1973.
- Ю. А. Зубов, А. Н. Озерин, Н. Ф. Бакеев, Н. М. Котов, В. И. Селихова, В. С.Щирец, Г. П. Белов, Докл. АН СССР, 217, 1118, 1974.

5. Yu. A. Zubov, V. I. Selikhova, M. B. Konstantinopolskaya, F. F. Sukhov, N. A. Slovokhotova, N. F. Bakeev, A. V. Kruykov, V. A. Sokolsky, G. P. Belov, J. Polymer Sci., C 38, 459, 1972.
 6. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
 7. В. А. Сокольский, Н. М. Котов, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Ф. Я. Фролов, О. С. Веселов, Высокомолек. соед., A16, 1420, 1974.
 8. Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская, В. И. Селихова, А. П. Коробко, В. А. Сокольский, А. В. Крюков, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A13, 1078, 1971.
 9. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Щирец, А. Н. Озерин, Высокомолек. соед., A16, 1684, 1974.
 10. D. V. Rees, D. C. Bassett, J. Polymer Sci., 9, A-2, 385, 1971.
 11. D. C. Bassett, S. Block, C. J. Piermani, J. Appl. Phys., 45, 4146, 1974.
 12. Ю. А. Зубов, А. Н. Озерин, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН ССР, 221, 121, 1975.
 13. D. C. Bassett, B. Turner, Nature, 240, 146, 1972.
 14. B. Wunderlich, L. Mellilo, C. M. Cormier, T. Davidson, G. Shyder, J. Macromolec. Sci., B1, 485, 1967.
 15. F. P. Price, J. Chem. Phys., 35, 1884, 1961.
 16. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chemie, 74, 551, 1962.
 17. T. Kawai, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 201, 104, 1965.
 18. L. Mandelkern, A. L. Allou, J. Polymer Sci., B4, 447, 1966.
 19. R. K. Eby, J. Appl. Phys., 33, 2253, 1962.
 20. J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen, E. Passaglia, G. S. Ross, L. J. Frolen, J. J. Weeks, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 564, 1969.
 21. J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen, J. Res. Nat. Bur. Standards, 65, 297, 1961.
 22. D. A. Blackadder, J. S. Keniry, M. J. Richardson, Polymer, 13, 584, 1972.
-