

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Шляпингох, Хемилюминесцентные методы исследования кинетики медленных процессов, «Наука», 1966.
2. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958.
3. А. А. Вычугинский, Докл. АН СССР, 157, 150, 1964.
4. G. E. Ashby, J. Polymer Sci., 50, 99, 1964.
5. M. P. Schard, C. A. Russel, J. Appl. Polymer Sci., 8, 958, 1964.
6. M. P. Schard, C. A. Russel, J. Appl. Polymer Sci., 8, 997, 1964.
7. M. Montamat, Ind. Chem., 56, 205, 1969.
8. В. Ф. Васильев, А. А. Вычугинский, А. С. Черкасов, Докл. АН СССР, 149, 124, 1963.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 169.
10. Г. Ф. Каркозеева, А. Г. Сирота, С. Г. Любецкий, Л. И. Зюзина, А. Л. Гольденберг, Высокомолек. соед., B15, 730, 1973.

УДК 541.64:536.58:539.3

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА В БЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Шитов Н. А.

Известно, что процесс плавления как изотропных, так и ориентированных полимеров протекает в некотором интервале температур, протяженностью до десятка градусов [1–8]. Структурные особенности ориентированных полимеров, находящихся в области предплавления, изучались рядом исследователей [5, 6, 9–13]. В частности, в работах [12, 13] было показано, что в этом интервале температур в полимере устойчиво существует расплавленная часть и нерасплавленная аморфно-кристаллическая структура, причем доля расплавленной части увеличивается с повышением температуры до того момента, пока образец не расплавится полностью. Полное исчезновение остатков кристаллической фазы в полимере соответствует завершению пика на эндотерме плавления, полученной при дифференциальном термическом анализе.

При кристаллизации образцов, содержащих расплавленные области [12, 13], если доля расплава невелика, образуется структура, имеющая ориентацию кристаллитов и большой период, такой же, как и у нерасплавленной части («эпитаксиальная» кристаллизация). Начиная с некоторого количества расплава, часть его по-прежнему кристаллизуется «эпитаксиально», но оставшаяся часть образует структуру с большей дисперсией кристаллитов по ориентации и большим периодом, отличным от большого периода нерасплавленной части. По мере увеличения доли расплава при его кристаллизации в образце уменьшается количество «эпитаксиальной» структуры, а структура закристаллизованной оставшейся части расплава характеризуется увеличивающейся разориентацией осей кристаллитов. При кристаллизации полностью расплавленного ориентированного полимера получаются изотропные образцы, дающие однородные дебаевские колца на рентгенограммах в больших и малых углах.

В данной работе исследована взаимосвязь между температурой отжига, структурой и внутренними напряжениями, развивающимися в образцах ориентированного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) при их отжиге в изотермических условиях в области предплавления и последующей кристаллизации.

Исследования проведены на ПЭВП с молекулярной массой 200 000. Бруски квадратного сечения ($5 \times 5 \text{ мм}^2$) изотропного материала растягивали при температуре 80° со скоростью 20 $\text{мм}/\text{мин}$ на 1000%. После вытяжки сечение образца уменьшалось до $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$. Отжиг, частичное плавление и кристаллизацию ориентированных образцов ПЭВП при постоянной длине проводили в печке, снабженной устройством

для регистрации механических напряжений в полимере. Напряжение определяли по микропрогибу металлической балочки с тензодатчиками. Ориентацию кристаллитов в исследованных образцах определяли по рентгенограммам в больших углах, полученным на аппарате УРС-55а. Для определения размеров кристаллитов по полуширине рентгеновских рефлексов использовали аппарат УРС-50И. Малоугловые рентгенограммы были получены на установке, описанной в работе [14].

На рис. 1 приведена диаграмма изотермического нагрева (ДИН) исследованных образцов ПЭВП, показывающая изменение внутренних напряжений в полимере, отжигаемом при постоянной длине в режиме линейного во времени увеличения температуры. ДИН имеет характерную для кристаллических полимеров колоколообразную форму [15–17]. Максимум на кривой для образцов ПЭВП, ориентированных при 80° , наблюдается при 100° . На ниспадающей ветви диаграммы имеется перегиб в области 126° , соответствующий началу плавления кристаллитов в полимере. Процесс плавления полностью завершается при 138° , и именно при этой температуре наблюдается полное исчезновение напряжений в исследуемых образцах. На рис. 1 точками отмечены температуры, отжиг при которых будет более подробно рассмотрен при дальнейшем изложении. Термообработку образцов осуществляли следующим образом. Ориентированный ПЭВП помещали в печку и прикрепляли к тензодатчику. Затем увеличивали линейно температуру до заданной величины, при которой полимер отжигался в течение 30 мин. Время отжига выбирали из условия, чтобы напряжения в образце приняли некоторое «равновесное» значение. После этого температура в печке опускалась до комнатной. Образец, охлажденный до комнатной температуры, вновь прикрепляли к тензодатчику и проводили повторный цикл нагрева и отжига при той же температуре, что и в первом цикле. В процессе термообработки непрерывно проводили регистрацию напряжений, развивающихся в образце. На рис. 2 приведены примеры графиков изменения температуры и напряжений в образцах для различных условий термообработки.

Весь температурный интервал, в котором проводили отжиг образцов, можно условно разделить на две области. Первая область – от комнатной температуры до начала частичного плавления ($\sim 126^\circ$). Вторая область – сосуществования расплава и нерасплавленной части полимера ($126\text{--}138^\circ$). При отжиге полимеров в различных точках первой температурной области ориентированные образцы ПЭВП проявляют в принципе одинаковый характер зависимости внутренних напряжений от температуры (в качестве примера на рис. 2, а приведены результаты по отжигу образцов при 124°). При нагревании напряжения в образце полностью соответствуют ДИН, приведенной на рис. 1, построенной до соответствующей температуры. При стабилизации температуры отжига напряжения некоторое время меняются в направлении хода ДИН, но спустя 30 мин. эти изменения становятся незначительными, и напряжения приближаются к некоторой «равновесной» величине. Во время линейного снижения температуры напряжения в образце начинают уменьшаться, однако уменьшение это происходит не до нуля, а до некоторой конечной величины, зависящей от температуры отжига. Нескомпенсированное внутреннее напряжение в образце при его освобождении из зажимов вызывает его сокращение.

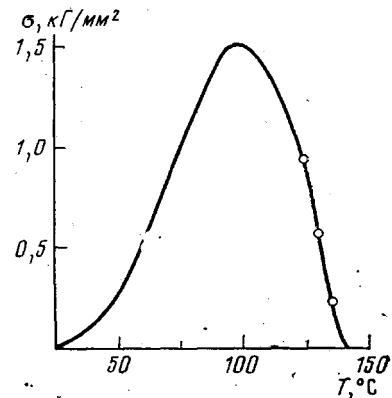


Рис. 1. Диаграмма изометрического нагрева ориентированных образцов ПЭВП. Температура первичной вытяжки 80° , величина деформации 1000%

При повторном цикле нагрева и отжига (рис. 2, a') наблюдается только возрастание напряжений, даже в том случае, если в первом цикле напряжения проходили через максимум, и их запределивание при температуре отжига происходит при несколько больших значениях, чем в первом цикле. Поскольку в исследованных образцах при нагревании развиваются сжимающие напряжения, термообработка этих же образцов в свободном состоянии будет приводить к их усадке [16].

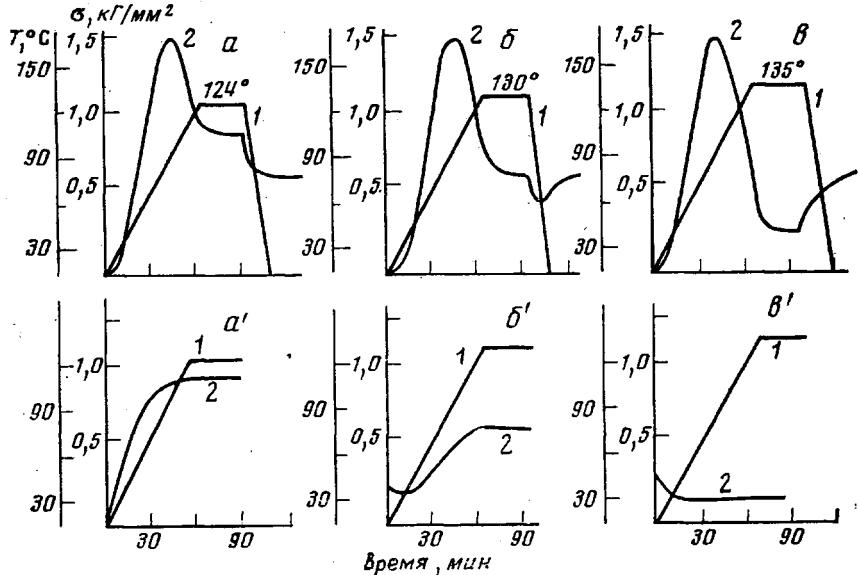


Рис. 2. Зависимость температуры (1) и внутренних напряжений (2) от времени термообработки ориентированного ПЭВП

При переходе в температурную область, характеризуемую существованием в образцах ПЭВП частичного расплава (130°), при нагреве и отжиге, как и в предыдущем случае, мы переходим к следующим точкам диаграммы изометрического нагрева (рис. 2, b , c), которые имеют более резкую зависимость значений «равновесных» напряжений от температуры. Существенное отличие в поведении образцов в этой температурной области наблюдается при снижении температуры до комнатной и во втором цикле нагрева и отжига. Охлаждение таких образцов от температуры отжига вызывает сначала некоторое падение напряжений, а затем при приближении к комнатной температуре напряжения начинают возрастать. С повышением температуры отжига при охлаждении образцов область спада напряжений уменьшается, а подъема — увеличивается. При повторном нагреве образцы показывают сначала некоторое падение напряжений, а затем их рост (рис. 2, b'). Такой характер развивающихся в образце напряжений соответствует тому, что образец, нагреваемый повторно, в свободном состоянии на первой стадии будет удлиняться, а после этого произойдет его незначительная усадка.

Отжиг при 135° , когда наблюдается преобладание расплавленной части в ориентированном образце, приводит к тому, что при охлаждении такого образца наблюдается только повышение напряжений в образце, а при последующем нагреве — только уменьшение напряжений на ДИН и соответственно только удлинение образца при его отжиге в свободном состоянии (рис. 2, c , c').

Для структурной характеристики исследованных образцов использовали рассеяние рентгеновых лучей в больших и малых углах (рис. 3). Исходные ориентированные образцы обладают *c*-текстурой кристаллитов

и рефлексами на меридиане малоугловой рентгенограммы, соответствующими большому периоду 205 Å. Поперечные размеры кристаллитов, определенные по полуширине рефлексов 200 в больших углах, равны 63 Å. После отжига при 124° и снижения температуры до комнатной наблюдается некоторое улучшение ориентации кристаллитов (большие углы; рис. 3, б). Величина большого периода увеличивается до 240 Å, а боковые размеры кристаллитов до 77 Å.

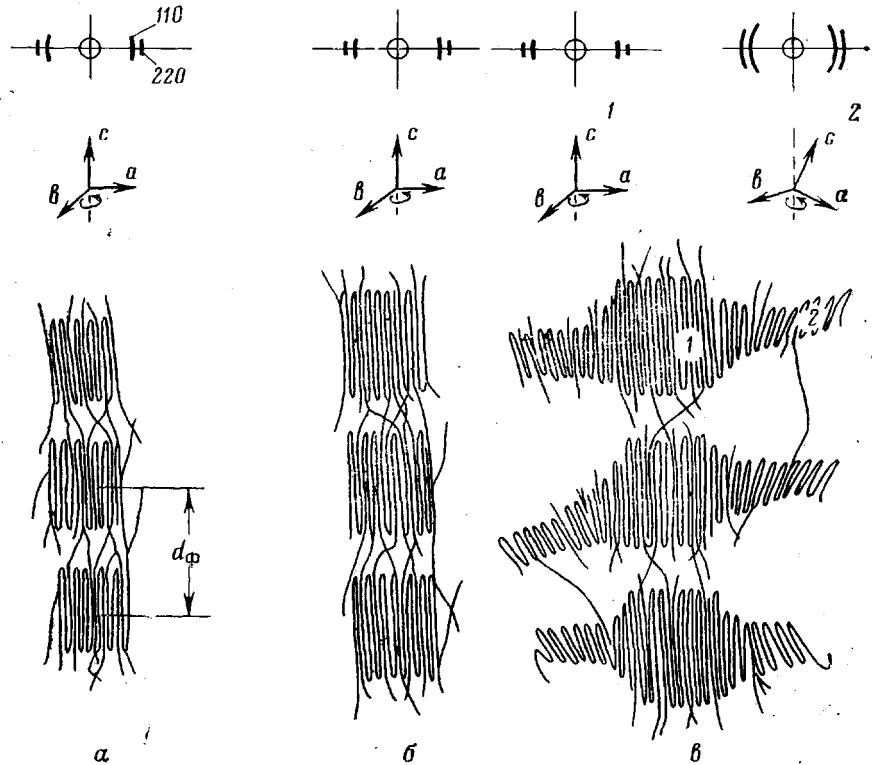


Рис. 4. Схемы структурной организации образцов ПЭВП, отжигаемых при различных температурах:

a — исходные образцы, *б* — 130, *в* — 135°; сверху показаны схемы рентгенограмм и направление кристаллографических осей

Отжиг при 130° (т. е. в области существования частичного расплава) и последующая кристаллизация образцов вызывают появление на рентгенограммах в больших углах рефлексов, соответствующих различным структурам: высокоориентированной и структуре с большой разориентацией кристаллитов (рис. 3, в). Поперечные размеры кристаллитов в ориентированной части полимера имеют величину 117 Å, а в разориентированной — 235 Å. На малоугловых рентгенограммах эти образцы дают размытый вдоль меридиана рефлекс, соответствующий средней величине большого периода 320 Å. В работе [12] было показано, что если отжиг ориентированных образцов проводить в застеклованной матрице, предотвращающей усадку полимера при нагревании, можно и в малых углах получить раздельные рефлексы, соответствующие двум различным структурам.

Образцы, закристаллизованные после отжига при 135°, дают практически изотропную рентгенограмму в больших углах со слабо выраженной *a*-текстурой кристаллитов. На малоугловой рентгенограмме такого образца имеется кольцевой рефлекс с небольшими стушениями на меридиане. Средняя величина большого периода оказывается равной 230 Å. На основании данных, полученных с помощью дифракции рентгеновых лучей в

больших и малых углах, структура исследованных образцов может быть представлена схемой, приведенной на рис. 4.

Поведение ориентированных образцов ПЭВП при их отжиге в области предплавления можно в принципе объяснить на основании данных по структурным исследованиям, приведенным выше, и по результатам работ [12, 13], показывающим, что существуют два механизма кристаллизации частичного расплава в ориентированном полимере: «эпитаксиальная» и кристаллизация с разориентированными кристаллитами, причем первая происходит при более высоких температурах, чем вторая. Тогда спад напряжений при охлаждении образцов, имеющих расплавленную фазу, будет обусловлен наряду с причинами, имеющими место при низкотемпературном отжиге, «эпитаксиальной» кристаллизацией, когда цепи в кристаллитах располагаются вдоль оси ориентации образца. Подъем напряжений при дальнейшем уменьшении температуры, вероятно, связан с появлением разупорядоченной структуры в образце, которая ведет себя подобно изотропным полимерам: сокращается при уменьшении температуры и расширяется при ее увеличении. Во втором цикле происходит обратная картина: за счет разориентированной части образцы при нагревании и частичном плавлении удлиняются, и напряжения падают, а после плавления «эпитаксиально» закристаллизованной части, когда цепи, направленные вдоль оси ориентации, начинают сворачиваться, происходит возрастание внутренних напряжений и соответственно уменьшение размеров образца при нагревании в свободном состоянии. Преобладание в образцах, отжигаемых при 130°, разориентированной структуры и почти полное отсутствие «эпитаксиально» закристаллизованной приводит к увеличению внутренних напряжений (сокращению размеров) при охлаждении и спаду напряжений (удлинению) при нагревании.

Таким образом, отжиг ориентированных кристаллических полимеров в области предплавления позволяет получать в них регулируемую гетерогенную структуру и тем самым регулировать характер и изменения внутренних напряжений и величины усадки при последующей термообработке этих образцов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Ke, W. Sisko, J. Polymer Sci., 50, 87, 1961.
2. K. T. White, Nature, 215, 895, 1961.
3. A. Peterlin, G. Meinel, J. Polymer Sci., B3, 783, 1965, J. Appl. Phys., 36, 3028, 1965.
4. A. Peterlin, L. Olf, J. Polymer Sci., 4, A-2, 587, 1966.
5. E. W. Fischer, G. Hinrichsen, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 213, 28, 1966.
6. K. H. Illers, Angew. Makromolek. Chem., 12, 89, 1970.
7. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
8. Ф. Х. Джайл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
9. H. Godar, G. F. Schmidt, E. W. Fischer, Makromolek. Chem., 127, 286, 1969.
10. G. Meinel, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 6, A-2, 587, 1968.
11. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Гареев, Докл. АН СССР, 187, 126, 1969.
12. В. Г. Брусенцова, Л. П. Василевская, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A14, 1109, 1972.
13. В. Г. Брусенцова, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A15, 1874, 1973.
14. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
15. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 6, 52, 1964.
16. Л. С. Герасимова, В. Э. Геллер, А. Б. Пакшвер, Е. П. Краснов, З. П. Высоцкая, Б. А. Цаплин, Химич. волокна, 1969, № 3, 47.
17. Л. С. Герасимова, Н. И. Сухарев, С. Н. Межирова, Б. Б. Лавров, А. Б. Пакшвер, В. Д. Фильберт, Химич. волокна, 1971, № 1, 70.

К статье Герасимова В. И. и др.

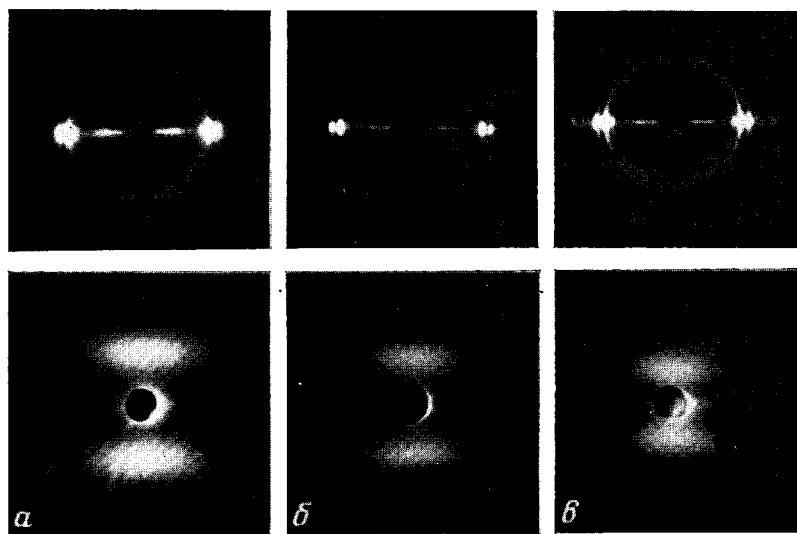


Рис. 3. Рентгенограммы в больших и малых углах образцов ПЭВП, отожженных при различных температурах: *a* – исходные образцы, *б* – 130; *в* – 135°