

УДК 541.64:539.26

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ПРИВИТЫМ ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ**

*Круль Л. П., Куриленко А. И., Герасимов В. И.*

Пленки полиэтилена модифицировали жидкофазной привитой сополимеризацией винилиденхлорида. Структуру привитых пленок, вытянутых до и после прививки, исследовали методом рентгенографии в больших и малых углах непосредственно в процессе отжига и охлаждения в изометрическом состоянии. Установлено, что поливинилиденхлорид образует привитые структуры коллоидных размеров, фиксирующих связанные с ними ориентированные макромолекулы полиэтилена.

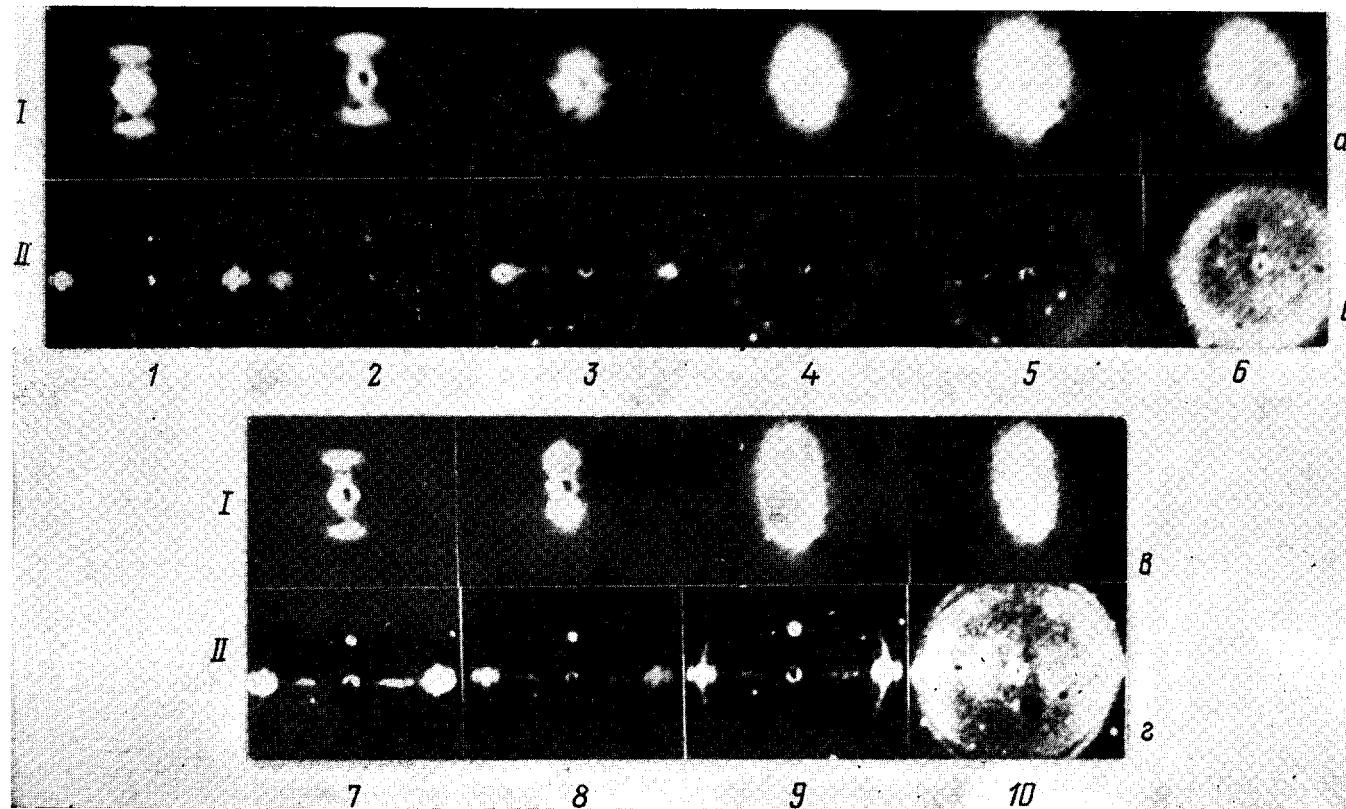
Интерес к изучению морфологии такой сложной системы, как привитые сополимеры винилиденхлорида с кристаллизующимися полимерами, например, с полиэтиленом, вызван способностью поливинилиденхлорида к ориентированной кристаллизации при прививке. Это явление, обнаруженное впервые при газофазной прививочной сополимеризации винилиденхлорида на ПЭ [1], было отмечено в дальнейшем и на других матрицах (капроне, полипропилене, целлюлозе, лавсане) при самых разных способах прививки [2, 3]. Обнаруженное явление представляет принципиальный интерес как убедительный пример возможности осуществления прямого синтеза ориентированных кристаллических полимерных структур при прививке. Как показано [4, 5], необходимо только, чтобы матрица содержала кристаллиты — собственные или специально введенные, так как синтез кристаллических структур поливинилиденхлорида при прививке происходит по эпитаксиальному механизму на кристаллитах матрицы. Ориентированные привитые сополимеры ПЭ с поливинилиденхлоридом имеют хорошие механические свойства [6, 7], поэтому детальное исследование их структуры необходимо для выяснения механизма усиления ориентированных полимерных материалов прививкой.

В настоящей работе методами рентгенографии в больших и малых углах проведено детальное исследование морфологии ориентированного ПЭ с привитым поливинилиденхлоридом. Впервые изучена кинетика структурных превращений этой системы непосредственно при изометрическом отжиге и охлаждении.

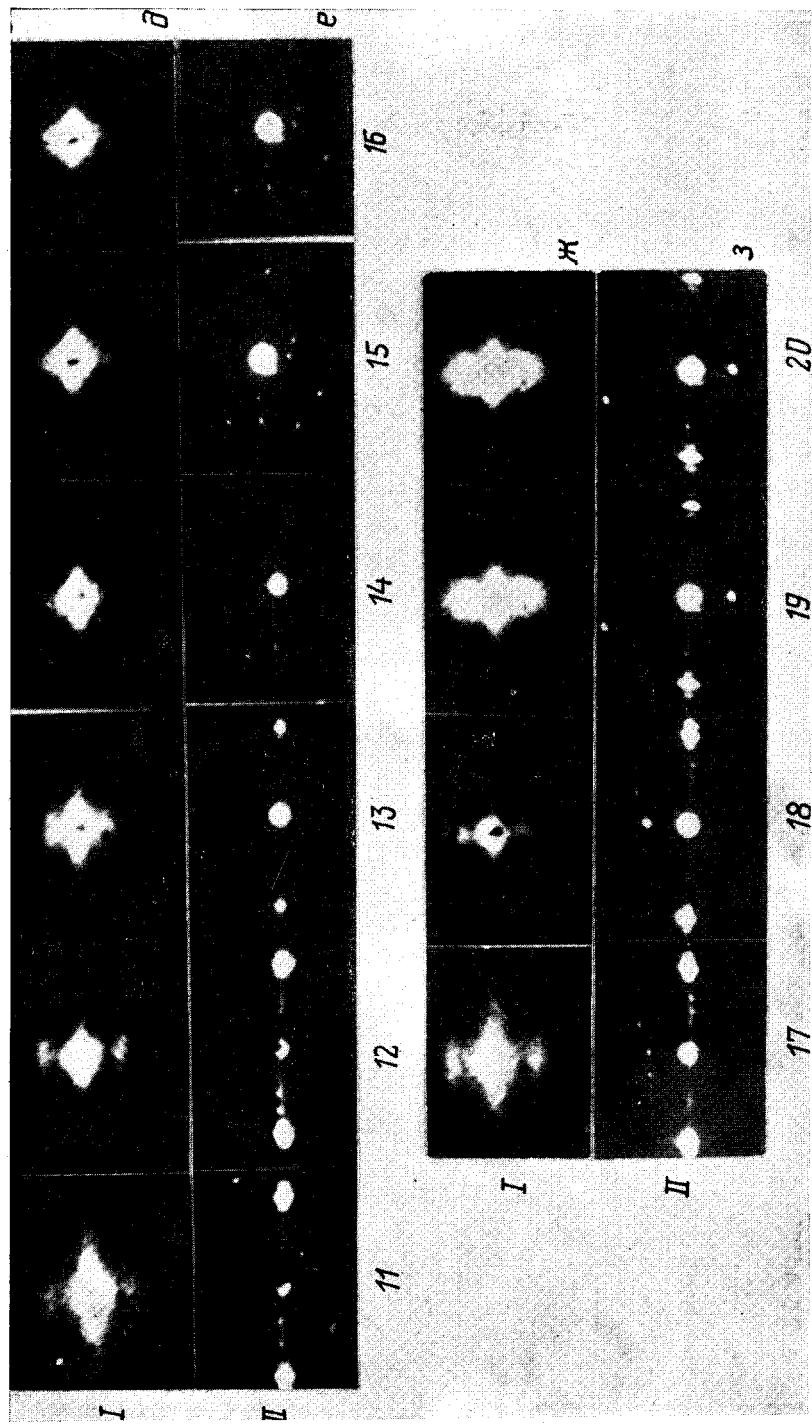
Пленки ПЭ высокой плотности (марка П2020 Т) получали прессованием при 160° с последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры.

Привитую сополимеризацию винилиденхлорида проводили в вытянутых и невытянутых пленках ПЭ в 30%-ном растворе мономера в бензole при 30° (доза 1  $Mrad$ , мощность дозы 64  $rad/сек$ ). Содержание привитого полимера  $\Delta P$  выражали в процентах от массы ПЭ.

Ориентационную вытяжку пленок ПЭ до и после прививки проводили при 95° методом локального разогрева (кратность вытяжки 7).



Рентгенограммы в малых (I) и больших (II) углах образцов ПЭ, ориентированных до (a — e) и после (f — z) прививки винилиденхлорида:  
а, б, в, г, е — рентгенограммы получены в процессе изометрического отжига при температурах: 20 (1, 11), 100 (2, 12), 120 (3, 13), 130 (4), 135 (5, 14), 140 (6, 15), 150°  
(16); в, г, з — рентгенограммы получены при 20° после изометрического отжига при температурах: 100 (7, 17), 120 (8, 18), 130 (9), 135 (10, 19), 150° (20)  
(продолжение рисунка см. на обороте вклейки)



Рентгенографическое исследование структуры привитых пленок проводили по методикам, описанным ранее [8].

Рентгенографическое исследование структуры материалов дает информацию, усредненную по всей толщине исследуемого образца. Пленки ПЭ, модифицированные методом привитой сополимеризации, имеют в зависимости от условий получения тот или иной градиент концентрации привитого полимера по сечению материала. В связи с этим при исследовании морфологии привитых пленок ПЭ необходимо в первую очередь составить представление о характере распределения привитого полимера по сечению пленки. В наших условиях  $\Delta P$  в ориентированной пленке толщиной 200  $\mu\text{мм}$  составляло 7,1% (образец 1), в неориентированной пленке той же толщины — 14,5% (образец 2), в неориентированной пленке толщиной 450  $\mu\text{мм}$  — 13,3%. Близость величин  $\Delta P$  в неориентированных пленках, отличающихся по толщине более чем в 2 раза, свидетельствует о протекании процесса прививки в объеме ПЭ.

На рисунке, а, б приведены рентгенограммы в малых и больших углах образца 1, снятые в процессе изометрического отжига. При 20° на малоугловых рентгенограммах наблюдаются меридиональные рефлексы фибрillярного типа, расстояние между которыми отвечает величине большого периода  $d$  ПЭ, равного 145 Å; на рентгенограмме в больших углах отчетливо видны рефлексы *c*-текстуры кристаллитов ПЭ. На рентгенограмме в больших углах для этого же образца, снятого на установке УРС-55 при длительной экспозиции (несколько часов), кроме рефлексов *c*-текстуры кристаллитов ПЭ видны рефлексы от ориентированного кристаллического поливинилденхлорида. При повышении температуры до 100° в больших углах никаких изменений не происходит, а на малоугловых рентгенограммах наблюдается уменьшение расстояний между меридиональными рефлексами, отвечающее увеличению  $d$  до 155 Å. При 120° на рентгенограммах в больших углах наряду с рефлексами *c*-текстуры кристаллитов ПЭ появляется отчетливое аморфное гало, на малоугловых рентгенограммах наблюдается дальнейшее уменьшение расстояния между меридиональными рефлексами, отвечающее увеличению  $d$  до 180 Å, и кроме того появляется интенсивное экваториальное диффузное рассеяние и менее интенсивное — меридиональное диффузное рассеяние. При повышении температуры до 130° кристаллические рефлексы в больших углах практически исчезают, а в малых углах сохраняется более интенсивное экваториальное и менее интенсивное меридиональное диффузное рассеяние. При 135° кристаллические рефлексы *c*-текстуры кристаллитов ПЭ в больших углах исчезают полностью, в малых углах наблюдается интенсивное диффузное рассеяние. При 140° на второй минуте изометрического отжига образец разрывается за счет внутренних усилий энтропийной природы. Рентгенограммы в больших и малых углах, снятые на первой минуте отжига при 140°, близки к полученным при 135°.

На рисунке, в, г приведены рентгенограммы в больших и малых углах образца 1, снятые при 20° после изометрического отжига при температурах 100—140° и охлаждения до комнатной температуры. Охлаждение образца от 100 до 20° приводит к уменьшению  $d$  от 155 до 150 Å, в больших углах никаких изменений не происходит. При охлаждении образца от 120 до 20° в малых углах наряду с экваториальным и меридиональным диффузным рассеянием появляются меридиональные рефлексы слоевого типа, в то время как рентгенограммы в больших углах остаются практически неизменными.

Малоугловые рентгенограммы образца, прогретого при 130 и 135°, близки с рентгенограммами образца, прогретого при 120°. На рентгенограммах в больших углах, снятых после прогревания образца при 130°, сохраняются рефлексы *c*-текстуры кристаллитов ПЭ. Вместе с тем наряду с рефлексами высокоориентированной *c*-текстуры на рентгенограммах появля-

ются рефлексы, размытые по дебаевским кольцам. Для образца, прогретого при  $135^\circ$ , на рентгенограммах в больших углах наблюдается дальнейшее размытие рефлексов по дугам и усиление их интенсивности.

На рисунке, *д, е* приведены рентгенограммы в малых и больших углах образца 2, снятые непосредственно в процессе изометрического отжига. При  $20^\circ$  на малоугловых рентгенограммах наряду с меридиональными рефлексами фибрillлярного типа, расстояние между которыми отвечает  $d=145 \text{ \AA}$ , наблюдается сильное диффузное экваториальное рассеяние. В больших углах отчетливо видны рефлексы *с*-текстуры кристаллитов ПЭ (на рентгенограммах в больших углах, полученных при длительной экспозиции (несколько часов), наряду с рефлексами *с*-текстуры кристаллитов ПЭ видны рефлексы от кристаллического ориентированного поливинилиденхлорида). При повышении температуры до  $100^\circ$  расстояние между меридиональными рефлексами на малоугловых рентгенограммах уменьшается, что соответствует росту  $d$  до  $155 \text{ \AA}$ , экваториальное диффузное рассеяние на малоугловых рентгенограммах сохраняется, хотя размер пятна несколько уменьшается. В больших углах никаких изменений не происходит. При повышении температуры до  $120^\circ$  расстояние между меридиональными рефлексами на малоугловых рентгенограммах продолжает уменьшаться, что соответствует росту  $d$  до  $220 \text{ \AA}$ . Уменьшается также степень вытянутости пятна экваториального диффузного рассеяния. На малоугловых рентгенограммах появляется слабое меридиональное диффузное рассеяние. В больших углах наряду с рефлексами *с*-текстуры кристаллитов ПЭ появляется аморфное гало. При  $135^\circ$  меридиональные рефлексы на малоугловых рентгенограммах полностью исчезают, их заменяет меридиональное диффузное рассеяние, наряду с которым наблюдается более сильное экваториальное диффузное рассеяние. В больших углах при  $135^\circ$  наблюдается только аморфное гало. При  $140^\circ$  рентгенограммы в больших и малых углах остаются такими же, как и при  $135^\circ$ . При  $150^\circ$  образец разрушается на пятой минуте отжига.

На рисунке, *ж, з* приведены рентгенограммы в больших и малых углах образца 2, прогретого при температурах  $100-135^\circ$  и охлажденного до комнатной температуры. При охлаждении образца от  $100$  до  $20^\circ$  на малоугловых рентгенограммах сохраняются меридиональные рефлексы фибрillлярного типа, расстояние между которыми отвечает  $d=160 \text{ \AA}$ , и экваториальное диффузное рассеяние. В больших углах никаких изменений не происходит. При охлаждении образца от  $120$  до  $20^\circ$  на малоугловых рентгенограммах также сохраняются меридиональные рефлексы, расстояние между которыми отвечает  $d=220 \text{ \AA}$ , и экваториальное диффузное рассеяние, а также слабое меридиональное диффузное рассеяние. В больших углах изменений не происходит. Малоугловые рентгенограммы образцов, прогретых выше температуры плавления ПЭ (при  $135$  и  $140^\circ$ ), содержат меридиональные рефлексы слоевого типа, а также сильное экваториальное и более слабое меридиональное диффузное рассеяние. В больших углах для образцов, прогретых при  $135$  и  $140^\circ$  и охлажденных до комнатной температуры, сохраняются рефлексы *с*-текстуры кристаллитов ПЭ, причем полуширина рефлексов остается приблизительно такой же, как у неотожженного образца.

При сравнении малоугловых рентгенограмм непривитого ПЭ с рентгенограммами привитых пленок можно отметить наличие экваториального диффузного рассеяния, которое в образце 2 наблюдается уже при  $20^\circ$ , а в образце 1, вытянутом после прививки, — начиная со  $120^\circ$ . Это рассеяние сохраняется при температурах, значительно превышающих температуру плавления ПЭ (до  $180^\circ$ ), и, следовательно, обусловлено не микропустотами, а частицами микрофазы привитого поливинилиденхлорида. Частицы этого полимера имеют поперечник размером в несколько десятков, а длину — в несколько сотен ангстрем и вытянуты в направлении ориентации макромолекул ПЭ. В силу стерических затруднений такие частицы в объе-

ме материала могут располагаться только в межфибриллярном аморфном пространстве ПЭ, существуя с его микрофибриллами. Таким образом, метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет установить важнейшую структурную особенность ориентированных привитых сополимеров ПЭ с поливинилиденхлоридом, а именно их микрогетерогенность. Материал представляет собой сложную коллоидную систему, одним из элементов дисперсной фазы которого являются фибрillоподобные привитые структуры. Цепи поливинилиденхлорида, термодинамически несовместимые с макромолекулами ПЭ, выделяются в микрофазу, причем повышение температуры способствует этому процессу, который, начинаясь уже при синтезе привитого материала, завершается полностью при его отжиге.

В процессе изометрического отжига пятно экваториального диффузного рассеяния на малоугловых рентгенограммах становится менее вытянутым по экватору, что свидетельствует об уменьшении степени анизодиаметричности частиц микрофазы поливинилиденхлорида. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования изменения ИК-дихроизма полос поливинилиденхлорида при отжиге ориентированного ПЭ, модифицированного привитым поливинилиденхлоридом [6].

Исследование температурной зависимости малоуглового рассеяния пленок ПЭ с привитым полимером позволяет выявить еще один тип микрогетерогенности, который проявляется при температурах, превышающих температуру плавления кристаллитов ПЭ. При  $20^\circ$  на меридиане рентгенограмм образцов 1 и 2 наблюдаются рефлексы фибрillлярного типа, расстояние между которыми отвечает величине большого периода ПЭ. При повышении температуры расстояние между этими рефлексами начинает уменьшаться, что соответствует росту большого периода ПЭ, однако при  $135^\circ$ , что на  $2,5^\circ$  превышает температуру плавления ПЭ, на малоугловых рентгенограммах наблюдается меридиональное диффузное рассеяние, которое сохраняется вплоть до  $180^\circ$ . В непривитом ПЭ такое рассеяние отсутствует. По-видимому, наблюдаемое выше температуры плавления ПЭ меридиональное диффузное рассеяние по рентгенограммам ориентированных пленок ПЭ с привитым поливинилиденхлоридом обусловлено чередованием областей пониженной и повышенной плотности в направлении ориентации ПЭ. Причем областями с повышенной плотностью после плавления кристаллитов могут оказаться аморфные межкристаллитные прослойки исходного ПЭ, на которых прошла прививка винилиденхлорида. Рассеивающие структуры располагаются весьма нерегулярно, что приводит к диффузному рассеянию.

Охлаждение привитых образцов 1 и 2, прогретых в изометрическом состоянии при температурах, превышающих температуру плавления ПЭ, приводит к ориентированной кристаллизации ПЭ. На малоугловых рентгенограммах наряду с диффузионным рассеянием от поливинилиденхлорида появляются меридиональные рефлексы слоевого типа, в больших углах — рефлексы с-текстуры кристаллитов ПЭ.

Полученные данные свидетельствуют о сохранении ориентации макромолекул ПЭ в расплаве. В случае образца 2, ориентированного после прививки, степень ориентации ПЭ в расплаве выше, чем в случае образца, ориентированного до прививки. Различие в теплостойкости ориентированных структур привитого ПЭ, ориентированного до и после прививки, может быть связано как с различием в последовательности стадий прививки и ориентационной вытяжки, так и (это, видимо, более вероятно) с различием в  $\Delta P$ .

Полученные данные позволяют высказать предположение о характере кристаллизации поливинилиденхлорида, привитого в объеме ПЭ. Привитые структуры могут возникать как в объеме фибрill ПЭ в аморфных промежутках, обуславливая малоугловое диффузное меридиональное рассеяние, так и в межфибрillлярном аморфном пространстве, давая диффузное рассеяние на экваторе. Трехмерный порядок может быть реализован толь-

ко в более крупных привитых структурах, расположенных в межфибрillярном аморфном пространстве и имеющих ориентацию макромолекул, близкую к ориентации ПЭ.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева  
Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
4 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Власов, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, 161, 857, 1965.
2. Т. С. Садыков, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, И. О. Муртазина, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., B11, 89, 1969.
3. Н. Х. Файзи, А. И. Куриленко, Высокомолек. соед., B13, 216, 1971.
4. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, Высокомолек. соед., B15, 564, 1973.
5. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Герасимов, В. Н. Калинин, Докл. АН СССР, 209, 648, 1973.
6. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Л. П. Круль, Л. Г. Кот, Высокомолек. соед., A16, 98, 1974.
7. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Высокомолек. соед., A17, 1005, 1975.
8. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Герасимов, Ю. А. Зубов, В. С. Щирец, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2713, 1976.

---

#### X-RAYSTUDY OF STRUCTURE OF ORIENTED POLYETHYLENE MODIFIED BY GRAFTED POLYVINYLDENE CHLORIDE

*Krul' L. P., Kurilenko A. I., Gerasimov V. I.*

#### Summary

Polyethylene films have been modified by graft liquid-phase polymerization of vinylidene chloride. The structure of grafted films elongated before and after grafting, was studied by the X-ray method under wide and small angles immediately during annealing and cooling under isothermal conditions. It was ascertained that polyvinylidene chloride forms the graft structures of colloid dimensions in such a way that the oriented macromolecules of polyethylene bonded with them, are fixed.

---