

УДК 541.64:532.78

**КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ
И БОЛЬШОГО ПЕРИОДА В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ
НЕПОСРЕДСТВЕННО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОТЖИГА**

*Озерин А. Н., Селихова В. И., Зубов Ю. А.,
Бакеев Н. Ф., Баулин А. А., Иванчев С. С.*

Методом высокотемпературных рентгенографических съемок под большими и малыми углами изучена кинетика изменения продольных и поперечных размеров кристаллитов и величины большого периода при отжиге ориентированного ПЭ вблизи температуры плавления. Показано, что при отжиге происходит плавление некоторых кристаллитов как целого внутри фибрillы и кристаллизация образующегося частичного расплава при температуре отжига на боковых поверхностях сохранившихся кристаллитов. Одновременно с этим происходит увеличение длины складки макромолекул в аморфных областях. Охлаждение образца сопровождается дополнительной кристаллизацией сегментов макромолекул, входящих в торцевую граничную область кристаллита, и приводит к увеличению продольных размеров кристаллитов.

Основные закономерности рекристаллизации при отжиге ПЭ в условиях атмосферного давления рентгенографическим методом впервые подробно были изучены в работе [1]. Было показано, что процессы рекристаллизации при отжиге монокристаллов, блочных и ориентированных образцов характеризуются следующими общими закономерностями: 1) увеличением большого периода L с медленными скоростями по логарифмическому временному закону (процесс изотермического утолщения); 2) образованием частичного расплава.

Однако в цитируемой работе, как и в подавляющем числе других работ [2–5], изучение зависимости структурных параметров (большой период, размеры и ориентация кристаллитов, плотность образцов) от времени отжига проводили лишь после быстрого охлаждения образцов от температуры отжига до комнатной, полагая при этом, что изменения структурных параметров при охлаждении не происходит.

Непосредственно при температуре отжига измеряли только кинетику роста большого периода L при изотермической кристаллизации расплава ПЭ [6] и при отжиге ориентированных образцов ПЭ [7]. Определение размеров кристаллитов в работах [6, 7] не проводили.

В работе [8] впервые было выполнено совместное изучение изменения размеров кристаллитов, большого периода и ориентации кристаллитов в ориентированных волокнах ПЭ непосредственно при температуре отжига в циклах нагревание – охлаждение образца. Было показано, что продольный размер кристаллитов l_{002} при нагревании исходного образца меняется незначительно. Существенное увеличение этого размера наблюдали только при охлаждении образца. Аналогичный результат был получен позднее в работе [5] при изучении рекристаллизационных процессов в ориентированных пленках линейного ПЭ.

Однако зависимость размеров кристаллитов и большого периода от времени отжига в работах [5, 8] не изучали. Оставалось неясным, проис-

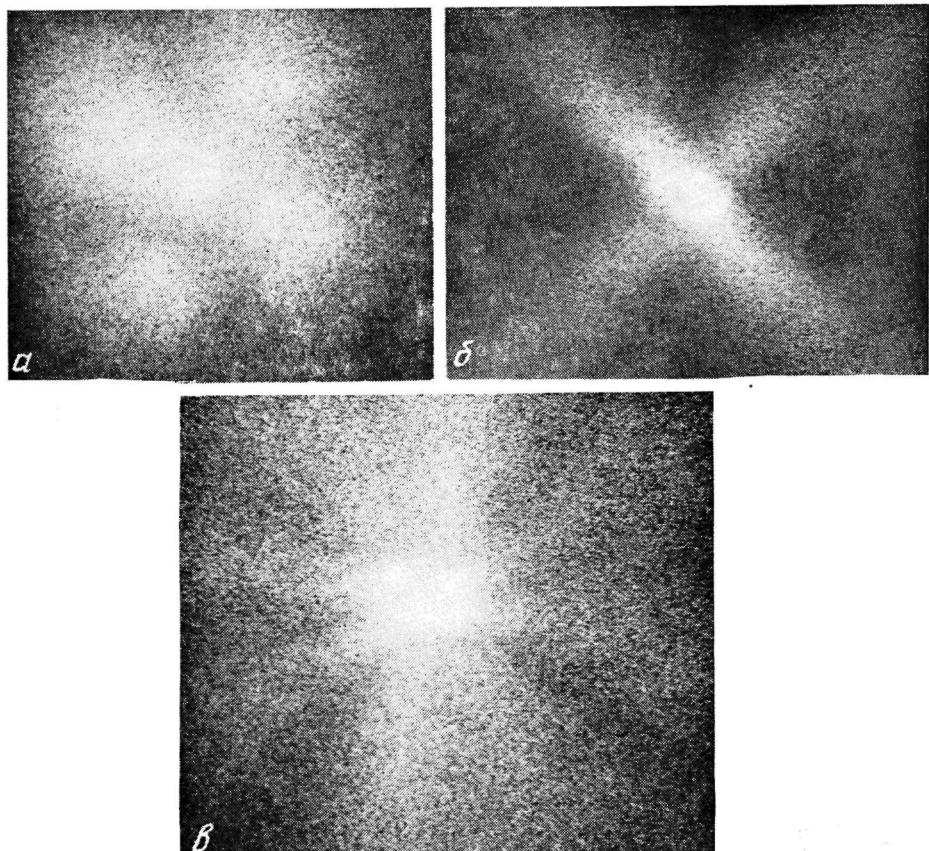


Рис. 2. H_v -дифрактограммы ПХП, закристаллизованного при 20° :
а — нерастянутый, б — одноосноориентированный ($\lambda=2$), в — двухосноориентированный ПХП
($\lambda=2 \times 2$)

ходит ли рост продольных размеров кристаллитов при больших временах непосредственно при температуре отжига или только в процессе охлаждения образца.

По этой причине целью данной работы являлось изучение изменения размеров кристаллитов и величины большого периода в зависимости от времени непосредственно при температуре отжига, а также изменения этих структурных параметров после охлаждения образцов до комнатной температуры. В качестве методов исследования были выбраны метод высокотемпературных рентгеновских съемок под большими и малыми углами и метод дифференциальной сканирующей калориметрии.

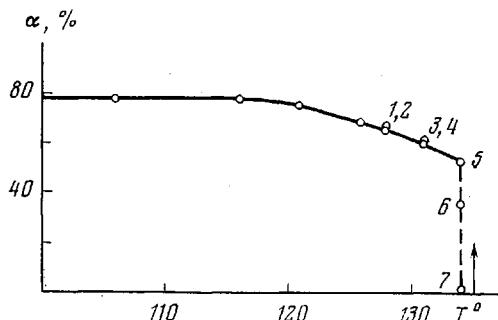


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности α от температуры отжига ориентированного ПЭ в изометрическом состоянии:

1, 2 — 6 и 180 мин выдержки при 128°; 3, 4 — 10 и 360 мин при 131°; 5—7 — 10, 120 и 360 мин при 134°. Вертикальная стрелка указывает температуру плавления образца 135°

Исследовали одноосноориентированные пленки линейного ПЭ высокой плотности ($M_v=3 \cdot 10^5$; $M_w/M_n=3$; $C\text{H}_3/100C<0,1$). Растижение изотропных пленок ПЭ проводили на воздухе при 100° со скоростью движения зажима 8 мм/мин. Образцы имели кратность вытяжки 7—8.

Калориметрические измерения выполняли в микрокалориметре ДСМ-2. Температуру плавления, теплоту плавления и степень кристалличности определяли так же, как в работе [9]. В процессе калориметрических измерений ориентированные образцы находились в изометрических условиях. Усадка образцов отсутствовала.

Для калориметрического определения зависимости степени кристалличности образцов от температуры и времени отжига применяли следующую процедуру: образец нагревали со скоростью $v_n=6,2$ град/мин до заданной температуры, которая была ниже температуры плавления образца (135°), выдерживали при этой температуре в течение определенного времени, затем продолжали нагревать его с той же скоростью до полного плавления с регистрацией теплоты плавления $\Delta H_{пл}$.

На основании полученных данных рассчитывали зависимость степени кристалличности α от температуры и времени отжига (рис. 1).

Изучение кинетики изменения большого периода и размеров кристаллитов при температуре отжига проводили в высокотемпературных приставках на малоугловой камере КРМ-1 со щелевой коллимацией и в рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 с фокусирующим монохроматором. Использовали CuK_{α} -излучение. Заданная температура образца при нагревании от комнатной температуры достигалась за 30 мин. Образец охлаждался до комнатной температуры после отжига в течение 20 мин. В процессе съемок образцы находились в изометрических условиях с фиксированными концами. Усадка образцов отсутствовала.

Изучение кинетики изменения большого периода при малых временах отжига проводили на серии образцов, отожженных в течение различного времени в изометрических условиях в сплаве Вуда и охлажденных на воздухе до комнатной температуры.

Размеры кристаллитов определяли из интегральной полуширины соответствующих дифракционных рефлексов по методике, описанной в работе [10]. Проведенные нами оценки, а также результаты работ [11—13] показали, что влияние дефектов кристаллической решетки ПЭ на размеры кристаллитов мало и при расчете размеров кристаллитов им можно пренебречь.

В данной работе высокотемпературные рентгенографические съемки проводили при двух выбранных температурах 130 и 134°, что соответствовало переохлаждению $\Delta T_l=5$ и 1°, отсчитанному от температуры плавления образца (135°). Изменения структурных параметров при отжиге с $\Delta T_l=5$ и 1° носили качественно аналогичный характер. Однако количественная интерпретация результатов, полученных при $\Delta T_l=-1$ °, осложнена влиянием дезориентации кристаллитов в образцах вследствие образования большого количества частичного расплава (ср. рис. 1, 2, а и 2, б; рис. 2 см. на вклейке к стр. 1801). Поэтому ниже приведены результаты только для $\Delta T_l=5$ ° ($T_{отж}=130$ °), когда дезориентацией кристаллитов в образце в процессе съемок можно было пренебречь (рис. 2, в).

Зависимости большого периода L , продольного (в направлении молекулярных цепей) размера кристаллита l_{002} и поперечного размера l_{110} от времени отжига для $T_{\text{отж}}=130^\circ$ представлены на рис. 3 и 4. Там же показано изменение этих структурных параметров при охлаждении образцов до комнатной температуры. Из полученных результатов следует, что наиболее сильно в процессе охлаждения образцов до комнатной температуры меняется продольный размер кристаллитов l_{002} , в то время как изменения большого периода L и поперечных размеров l_{110} малы. Следователь-

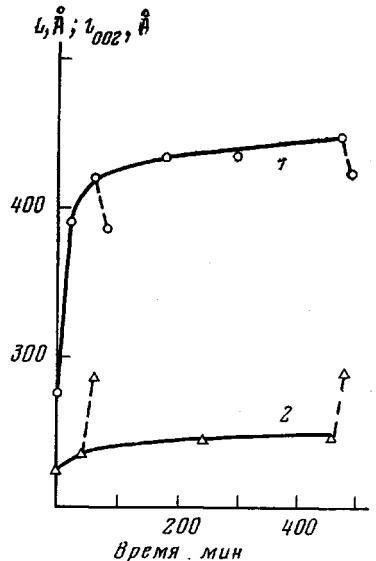


Рис. 3

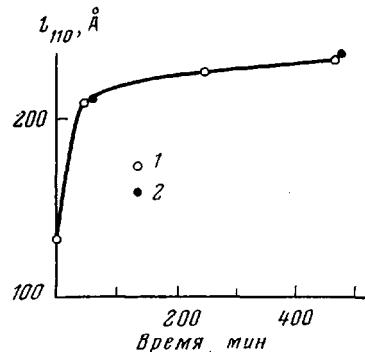


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость большого периода L (1) и продольных размеров кристаллитов l_{002} (2) от времени отжига

Пунктиром показано изменение L и l_{002} при охлаждении до комнатной температуры после короткого (1 час) и длительного (8 час) времени отжига. $L=l_{002}=l_a$ — продольный размер аморфной области. Здесь и на рис. 4 значения L в начальный момент времени соответствуют исходному образцу (съемка при 130°)

Рис. 4. Зависимость поперечных размеров кристаллитов l_{110} от времени отжига (1) и размеры в охлажденных до комнатной температуры образцах (2)

но, изучение кинетики изменения большого периода L и поперечных размеров кристаллитов l_{110} при отжиге ориентированных образцов можно проводить как непосредственно при температуре отжига, так и на образцах, охлажденных до комнатной температуры. Изменения структурных параметров при охлаждении в этом случае незначительны. Кинетику изменения продольного размера кристаллитов l_{002} необходимо изучать непосредственно при температуре отжига. Измерения на охлажденных образцах могут быть некорректными.

Рассмотрим изменение L и l_{002} в зависимости от времени отжига (рис. 3). Сопоставление изменений этих структурных параметров приводит к следующим заключениям.

1. Незначительное изменение l_{002} и почти двукратное увеличение L в начальный момент времени отжига свидетельствует о том, что отжиг ориентированного ПЭ сопровождается плавлением некоторых кристаллитов как целого внутри фибриллы, в результате чего большой период статистически увеличивается.

2. Известно, что величина большого периода в исходных и отожженных образцах ПЭ отождествляется с размером складки полимерной цепи [1, 6, 14, 15]. По этой причине можно полагать, что наблюдаемое увеличение L при температуре отжига сопровождается ростом высоты складки

макромолекулы от значения, соответствующего большому периоду в исходном образце, до значения, близкого к большому периоду в образце, нагретом до температуры отжига. Следовательно, первоначальной причиной увеличения большого периода L в ориентированном ПЭ при отжиге является плавление некоторых кристаллитов как целого внутри фибриллы, которое обусловливает возможность увеличения высоты складки полимерной молекулы. Увеличение высоты складки по механизму изотермического утолщения в твердой фазе без плавления кристаллитов, как

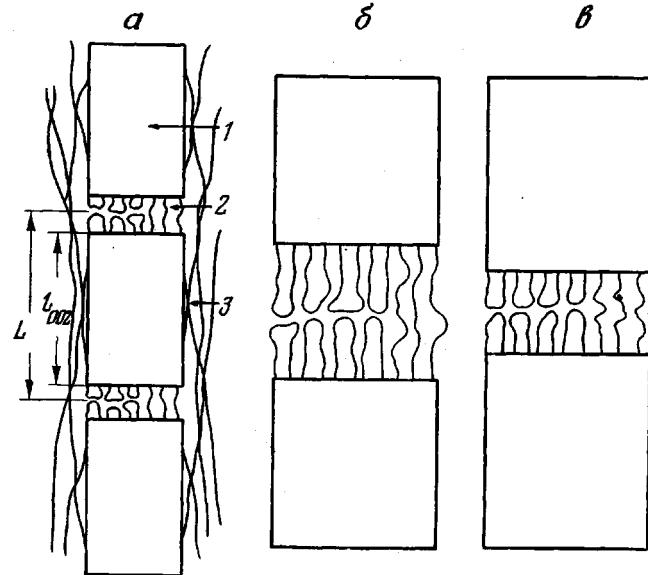


Рис. 5. Схема изменения структурных параметров при отжиге ориентированного ПЭ:

а — исходный образец; *б* — начальный момент отжига при 130°; *в* — образец охлажден до комнатной температуры после отжига при 130°; 1 — кристаллит, 2 — внутрифибриллярная, 3 — межфибриллярная аморфная область

это имеет место при отжиге монокристаллов ПЭ [4, 6, 16], приводило бы к удлинению образцов в направлении оси ориентации и к сокращению их поперечных размеров, что в данной работе не наблюдали.

3. Увеличение большого периода L происходит при практически неизменном значении продольного размера l_{002} (рис. 3). Можно поэтому допустить, что рост высоты складки при отжиге происходит в основном за счет роста продольных торцевых граничных областей кристаллитов. Это предположение подтверждается наблюдаемым значительным увеличением продольного размера кристаллитов l_{002} при охлаждении, причем l_{002} по мере охлаждения приближается к величине складки L , но всегда меньше последней.

Схема изменения структурных параметров при отжиге иллюстрируется рис. 5.

Следует отметить, что резкое увеличение L при начальных временах отжига на рис. 3 является отражением хорошо известной логарифмической временной зависимости [1, 3, 6] для скорости утолщения L при отжиге образцов ПЭ. Действительно, на рис. 6 показана зависимость L от логарифма времени отжига, полученная при комнатной температуре для образцов, отожженных в сплаве Вуда при 130° в течение различного времени. Видно, что данная зависимость является с хорошей точностью линейной (стандартное отклонение составляет $\pm 2 \text{ \AA}$, что меньше ошибки экспериментального определения величины большого периода $\pm 10 \text{ \AA}$). Как показано выше, влияние охлаждения от температуры отжига до комнат-

ной на величину большого периода незначительно. Поэтому можно считать, что зависимость, представленная на рис. 6, отражает зависимость большого периода от времени отжига на рис. 3 в области малых времен отжига.

Полученные результаты показывают, что процесс увеличения большого периода при отжиге ориентированного ПЭ происходит непрерывно, начиная от самых малых времен отжига, и не сопровождается заметным скачкообразным изменением в начальный момент времени. Согласно схеме увеличения большого периода (рис. 5), это подразумевает непрерывное плавление некоторых кристаллитов как целого внутри фибриллы в течение всего времени отжига. Однако наблюдаемое постоянство степени

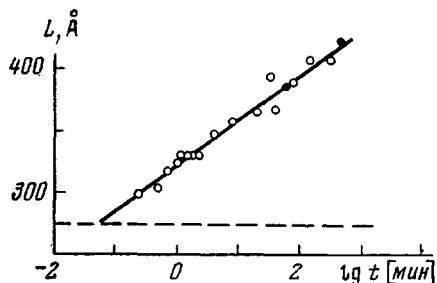


Рис. 6. Зависимость большого периода L от логарифма времени отжига t

Периоды измерены после охлаждения до комнатной температуры. Темные точки — данные рис. 3 для охлажденных до комнатной температуры образцов. Пунктиром показано значение L в исходном образце

кристалличности (рис. 1) и ориентации кристаллитов (рис. 2, в) в зависимости от времени отжига свидетельствуют о том, что образование частичного расплава при отжиге должно сопровождаться противоположным процессом. Уменьшение количества частичного расплава может происходить либо за счет втягивания сегментов макромолекул из аморфной области внутрь кристаллитов, как это постулировано в работах [5, 17], либо за счет кристаллизации частичного расплава на боковых поверхностях сохранившихся кристаллитов непосредственно при температуре отжига. На возможность последнего процесса указывает значительное увеличение поперечных размеров кристаллитов l_{10} при отжиге (рис. 4).

Отметим также, что установление высоты складки макромолекулы в соответствии с величиной большого периода в отжигаемом образце может проходить очень быстро. Этому способствуют высокая подвижность входящих в кристаллиты участков цепей, которая при данной температуре отжига может быть близкой к подвижности цепей в расплаве полимера [18, 19], а также существенно неравновесная форма кристаллитов, обусловленная различными значениями свободной поверхностной энергии торцевой и боковой поверхностей кристаллита. Дальнейший рост высоты складки может быть ограничен различными факторами, и в первую очередь стерическими, т. е. наличием соседних нерасплавившихся кристаллитов.

Таким образом, изучение кинетики изменения размеров кристаллитов и большого периода в ориентированном ПЭ непосредственно при температуре отжига позволило заключить, что при отжиге происходит плавление кристаллитов как целого внутри фибриллы и кристаллизация образующегося частичного расплава при температуре отжига на боковых поверхностях сохранившихся кристаллитов. Одновременно с этим происходит увеличение длины складки макромолекул в аморфных областях. Охлаждение образца сопровождается дополнительной кристаллизацией сегментов макромолекул, входящих в торцевую граничную область кристаллита и приводит к увеличению продольных размеров кристаллитов.

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

Поступила в редакцию
12 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chemie, 74, 551, 1962.
2. E. W. Fischer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 458, 1969.
3. J. Loboda-Čačković, R. Hosemann, W. Wilke, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 235, 1162, 1969.
4. I. C. Sanchez, J. P. Colson, R. K. Eby, J. Appl. Phys., 44, 4332, 1973.
5. A. H. Озерин, Кандидатская диссертация, Москва, МФТИ, 1977.
6. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Chem. Phys., 42, 4301, 1965.
7. В. Г. Бруссенцова, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А15, 1784, 1973.
8. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 187, 126, 1969.
9. В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., А19, 759, 1977.
10. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Ширец, А. Н. Озерин, Высокомолек. соед., А16, 1681, 1974.
11. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 353, 1967.
12. W. Wilke, W. Vogel, R. Hosemann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 237, 317, 1970.
13. W. Schmidt, W. Vogel, Colloid Polymer Sci., 253, 898, 1975.
14. W. O. Statton, J. Polymer Sci., C 18, 33, 1967.
15. M. J. Folkes, A. Keller, J. Stejny, P. L. Goggin, G. V. Frazer, P. J. Hendra, Colloid Polymer Sci., 253, 354, 1975.
16. W. O. Statton, P. H. Geil, J. Appl. Polymer Sci., 3, 357, 1960.
17. G. S. Y. Yeh, R. Hosemann, J. Loboda-Čačković, H. Čačković, Polymer, 17, 309, 1976.
18. E. W. Fischer, Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 218, 97, 1967.
19. I. C. Sanchez, A. Peterlin, R. K. Eby, F. L. McCrackin, J. Appl. Phys., 45, 4216, 1974.

THE KINETICS OF VARIATION OF CRYSTALLITES DIMENSIONS AND OF LONG PERIOD IN ORIENTED POLYETHYLENE IMMEDIATELY AT THE ANNEALING TEMPERATURE

Ozerin A. N., Selikhova V. I., Zubov Yu. A., Bakayev N. F.,
Baulin A. A., Ivanchev S. S.

Summary

Using the high temperature X-ray analysis in wide and small angles, the kinetics of variation of longitudinal and cross-sectional dimensions of crystallites and the magnitude of long period have been studied during the annealing of oriented PE close to the melting point. It was shown that during the annealing the melting of some crystallites as a whole takes place inside a fibril and the crystallization of forming partial melt at the annealing temperature arises on the side surfaces of remaining crystallites. Simultaneously to them the increase of macromolecules fold length in amorphous regions takes place. The cooling of specimen is accompanied by the additional crystallization of macromolecule's segments entering into a fold surface region of a crystallite and results in the growth of longitudinal dimension of crystallites.
