

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 11

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗАКАЛКОЙ РАСПЛАВА ДО 77 К

*Никольский В. Г., Нлатэ И. В., Фазлыев Ф. А.,  
Федорова Е. А., Филиппов В. В., Юдаева Л. В.*

Методами рентгеноструктурного анализа при 120 и 293 К и радиотермolumинесценции исследована структура закаленных образцов ПЭ, изотактического ПП, сополимеров этилена с пропиленом или с винилацетатом, а также их смесей. Увеличение скорости охлаждения расплава ПЭ и ПП приводит к существенному снижению  $T_c$  и степени кристалличности. Значения  $T_c$ , сополимеров этилена с винилацетатом сравнительно слабо зависят от скорости охлаждения расплава, если содержание винилацетата превышает 60 вес.%. Структура тонких пленок ПП, ПЭ и некоторых сополимеров, полученных закалкой расплава в жидком азоте, оказалась нестабильной: прогревание пленок сопровождается повышенiem  $T_c$  и увеличением степени кристалличности.

Известно, что многие полиолефины, в частности ПЭ и изотактический ПП при охлаждении расплава в обычных условиях переходят в двухфазное аморфно-кристаллическое состояние. В последние годы было сделано несколько попыток получения аморфного линейного ПЭ путем очень быстрого охлаждения тонкой пленки расплавленного полимера до 77 К или до более низких температур [1–4]. Получение аморфных образцов полиолефинов и исследование их свойств имеет большое теоретическое и практическое значение. Однако при этом возникают существенные экспериментальные затруднения, связанные с необходимостью охлаждения расплава полиолефинов с очень высокими скоростями и проведения структурных исследований при низких температурах. Последнее обусловлено тем, что образцы полиолефинов, полученные путем закалки расплава до 77 К, находятся в неравновесном состоянии и при нагревании быстро кристаллизуются. Использование при их исследовании таких методов, как ИК-спектроскопия, ДСК, электронная трансмиссионная микроскопия и т. д. оказалось малоинформативно и не позволило измерить с достаточной определенностью такую важную характеристику, как температура стеклования  $T_c$  полимера. Более эффективным оказалось применение метода радиотермolumинесценции (РТЛ), с помощью которого удалось измерить  $T_c$  закаленных до 77 К образцов ПЭ высокой и низкой плотности [5], а следовательно, судить о структуре таких образцов. В работах [1–6] констатируется, что при очень быстром охлаждении происходит понижение  $T_c$  полистирила. В то же время из косвенных данных известно, что линейный аморфный ПЭ должен иметь  $T_c \sim 195$  К. Прямое измерение степени кристалличности закаленных до 77 К образцов, по данным низкотемпературного рентгеноструктурного анализа, наряду с измерением  $T_c$  может служить критерием достижения аморфного состояния.

Цель настоящей работы — исследование методами РТЛ и рентгеноструктурного анализа влияния скорости охлаждения (в частности закалки до 77 К) расплава различных полиолефинов, а также их смесей на структуру. Кроме того, в работе исследовано изменение структуры закаленных образцов в результате их нагревания до комнатной температуры и длительной выдержки в таких условиях.

Объектами исследования служили полученный в лабораторных условиях ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с  $M_w = 1,17 \cdot 10^6$ ; изотактический ПП марки 04П000-ХI (ТУ 6-05-1105-73), промышленный сополимер этилена и пропилена СКЭП-60; промышленные сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА) с содержанием винилацетата 5–7, 9–14, 17–22 и 24–30 вес.%; сополимеры СЭВА, полученные в лабораторных условиях, с содержанием винилацетата от 40 до 90 вес.%, а также смесь ПП и

СКЭП-60 с соотношением компонентов ПП : СКЭП 90 : 10. Синтез СЭВА проводили при давлении  $(1\text{--}1,5)\cdot10^5$  Па и 410–470 К в присутствии в качестве инициаторов перекиси трет-бутила и трет-бутилпербензоата.

В работе исследовали образцы трех типов, полученные при различных режимах закалки расплава.

**Образец А<sup>1</sup>.** Предварительно вакуумированную при давлении 1 Па и 293 К в течение 1 ч пленку полимера толщиной 25 мкм, отделенную от поверхности пресс-формы алюминиевой фольгой толщиной 15 мкм, выдерживали в прессе в течение 10 мин под давлением 10 МПа при температуре либо 400 К (пленки СЭВА и СКЭП), либо 475 К (пленки ПЭВП), либо 495 К (пленки ПП и ПП-СКЭП). Затем трехслойный сэндвич (фольга – полимер – фольга) закаляли, погружая в сосуд с жидким азотом. Средняя скорость охлаждения образцов от температуры расплава до 200 К составляла в условиях данного эксперимента 150–300 град/с.

**Образец Б.** Образцы готовили аналогично образцам А. Единственное отличие состояло в том, что толщина алюминиевой фольги составляла 110 мкм. Средняя скорость охлаждения образцов Б от температуры расплава до 200 К равна ~40–80 град/с<sup>2</sup>. В данном режиме готовили только образцы ПП и ПЭВП.

После охлаждения образцов А и Б с них снимали фольгу. Для анализа методом РТЛ из закаленных пленок вырубали диски диаметром 7 мм, которые помещали в металлические кюветы. Все эти операции проводили в жидком азоте, чтобы закаленные образцы не разогревались.

**Образец В.** Пленку полимера толщиной 100 мкм, заключенную между алюминиевой фольгой толщиной 15 мкм, выдерживали в расплаве при той же температуре, что и при изготовлении образцов А и Б, в течение 10 мин, а затем охлаждали, погружая в смесь льда с водой. Проведенные оценки показали, что при таком способе закалки достигается средняя скорость охлаждения 20–40 град/с в интервале от температуры расплава до 330 К. Образцы В со снятой фольгой выдерживали при 293 К в течение нескольких суток. Затем из таких образцов вырубали для проведения анализа методом РТЛ диски диаметром 7 мм, помещали их в кюветы, вакуумировали при 293 К и давлении 1 Па в течение 3 ч и охлаждали, погружая в сосуд с жидким азотом.

Облученные дозой 1 Мрад образцы разогревали в термолюминографе ТЛГ-69М [7], регистрируя кривую высыпчивания РТЛ.

Рентгеноструктурный анализ образцов А, Б и В проводили на установке «Дрон-1,5» с Fe-зеркалом анода. Дифрактограммы широкоуглового рассеяния образцов А и Б регистрировали в изотермических условиях при 120 К после выдержки их при этой температуре в течение 30 мин. Кроме того, дифрактограммы образцов А, Б и В получали в изотермических условиях при 293 К после выдержки их при этой температуре в течение нескольких суток.

Как было показано в работах [1–3], структура закаленных до 77 К пленок ПЭВП постепенно изменяется, если их прогревать до 150–300 К. В частности, при нагревании закаленных образцов наблюдали увеличение степени кристалличности. В настоящей работе было исследовано влияние прогревания образцов А при 293 К (т. е. их «отжига») на форму кривой высыпчивания РТЛ. Для этого кюветы с необлученными образцами А разогревали до 293 К, помещая их между двумя массивными металлическими плитами, выдерживали при этой температуре от 30 с до 15 ч и вакуумировали в течение 10 мин при давлении 1 Па. Затем кюветы с образцами охлаждали до 77 К, погружая их в сосуд с жидким азотом, и повторяли все вышеописанные операции по облучению и регистрации кривой высыпчивания РТЛ.

Кривые высыпчивания образцов ПЭВП типа А, Б и В были приведены ранее в работе [5]. Анализ формы этих кривых позволил установить, что образец А имеет наиболее низкую температуру стеклования (207 К). Т<sub>c</sub> образцов Б и В составляет 211 и 222 К соответственно. Ширина температурного интервала стеклования у всех образцов оказалась приблизительно одинаковой, а именно 35 К, что в 3–4 раза превышает ширину температурного интервала стеклования у таких аморфных полиолефинов как СКЭП, ПИБ, бутилкаучук и т. д. Ширину температурного интервала стеклования при этом оценивали по полуширине соответствующего максимума на кривой высыпчивания полимера. На основании соображений, изложенных в работе [5], был сделан предположительный вывод о том, что образцы А и Б не являются полностью аморфными, т. е. имеют аморфно-кристаллическую структуру. Этот вывод хорошо согласуется с результатами настоящей работы, полученными при изучении указанных образцов ПЭВП методом широкоуглового рентгеновского рассеяния. На дифрактограммах образцов А, исследованных при 120 К, наблюдали четкие мак-

<sup>1</sup> Получены в режиме [1] для ПЭВП.

<sup>2</sup> Среднюю скорость охлаждения образцов А и Б оценивали, измеряя время существования газовой подушки, образующейся вокруг образцов при их охлаждении в жидком азоте, и используя взятые из таблиц значения теплоемкостей и коэффициентов теплопроводности алюминия и полимеров.

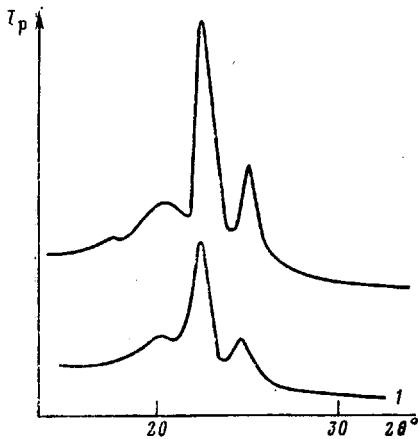


Рис. 1

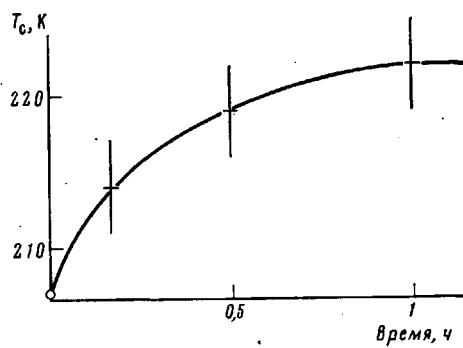


Рис. 2

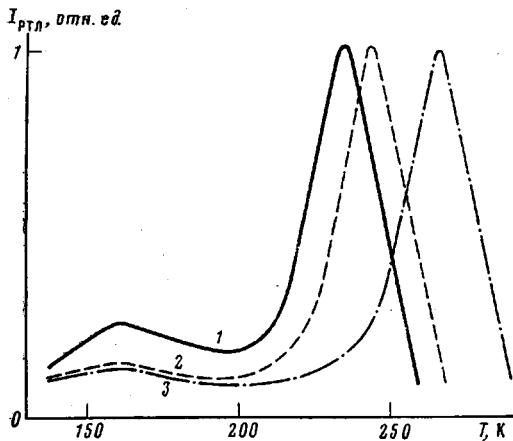


Рис. 3

симумы при значениях  $2\theta$ , равных  $22,0$  и  $24,1^\circ$ . Дифрактограмма такого образца приведена на рис. 1. Для исследования было отобрано 10 образцов ПЭВП типа А. Рассчитанная по дифрактограммам степень их кристалличности оказалась в пределах от 20 до 40%, а средняя степень кристалличности составила 26%. У исследованных при 120 К образцов Б и В средняя степень кристалличности равна 40 и 53% соответственно.

Следует отметить хорошую корреляцию полученных здесь данных с результатами опубликованной ранее работы [4]. Авторы упомянутой работы исследовали структуру закаленных пленок ПЭВП с  $M_w = 1,3 \cdot 10^5$  и также установили, что закалка расплава этого полимера в жидком азоте не позволяет получить полностью аморфные образцы.

Даже кратковременное прогревание образцов ПЭВП типа А при 293 К приводило к изменению формы кривой высвечивания РТЛ. В частности, расположенный в интервале стеклования максимум свечения в результате прогревания при 293 К смешался в сторону более высоких температур на 12–15 К. Определенная по положению этого максимума зависимость от времени выдержки при 293 К  $T_c$  образца А, прогретого при 293 К в течение 30 мин, увеличилась и стала равной 48%. Таким образом, после прогревания образцы А лишь незначительно отличались от образцов В и по степени кристалличности и по форме кривой высвечивания РТЛ.

Кривые высвечивания образцов ПП приведены на рис. 3. Следует отметить, что кривая образца ПП типа В имеет большое сходство с кривыми высвечивания образцов ПП, полученными ранее [8], и характеризуется наличием интенсивного максимума в интервале 250–280 К. Определенная

Рис. 1. Дифрактограммы образцов ПЭВП типа А при 120 К (1) и В при 293 К (2)

Рис. 2. Зависимость  $T_c$  образца ПЭВП типа А от продолжительности выдержки при 293 К

Рис. 3. Кривые высвечивания РТЛ образцов ПП типа А (1), Б (2) и В (3)

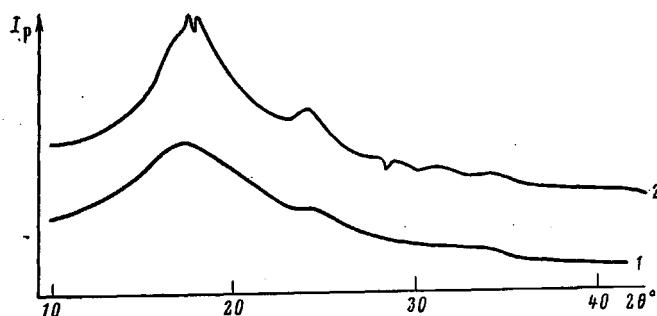


Рис. 4. Дифрактограммы образцов ПП типа А при 120 К (1) и В при 293 К (2)

по положению вершины этого максимума  $T_c$  образца ПП типа В составила 266 К. В районе 160 К на кривой наблюдается другой (более слабый), так называемый  $\gamma$ -максимум. Его обычно связывают [8–10] с началом локальной молекулярной релаксации на поверхности кристаллитов и в аморфной фазе полимера.

Кривые высвечивания образцов ПП типа А и Б (рис. 3) отличаются прежде всего тем, что наиболее интенсивный максимум расположен при более низкой температуре, чем на кривой образца типа В. Соответственно более низкой оказалась и  $T_c$  образцов А и Б, а именно 236 и 247 К. Интенсивность и полуширина основного максимума РТЛ у всех образцов ПП была приблизительно одинакова. На кривых высвечивания образцов ПП типа А и Б был более четко выражен максимум, расположенный при  $\sim 160$  К.

Дифрактограммы образцов ПП типа А и В, полученные при 120 К, приведены на рис. 4. В отличие от дифрактограммы ПЭВП, обе кривые характеризуются отсутствием четких максимумов. Отметим, что при закалке расплава ПП в смеси льда с водой образуется, как известно [11], так называемая «смектическая» структура, которой отвечают дифрактограммы, аналогичные приведенным на рис. 4. В силу этого оценка степени кристалличности образцов ПП типа А и В нами не проводилась.

Прогревание образцов ПП типа А при 293 К приводило к существенному изменению формы кривой высвечивания РТЛ. Так, максимум РТЛ, расположенный в температурном интервале стеклования, смешался в результате прогревания почти на 26–31 К в сторону более высоких температур. Определенная по положению этого максимума зависимость  $T_c$  от времени нагревания при 293 К показана на рис. 5. Из приведенных данных следует, что прогретые образцы А лишь незначительно отличаются от образцов В.

При исследовании образцов СКЭП-60 было установлено, что условия охлаждения расплава практически не влияют на форму кривой высвечивания этого полимера (рис. 6). Наиболее интенсивный максимум, соответствующий переходу сополимера из застеклованного в высокоэластическое состояние, у всех исследованных образцов СКЭП-60 расположен в интервале 204–213 К.

На рис. 7 приведены две зависимости  $T_c$  от состава сополимеров, построенные для образцов СЭВА типа А и В. Обе зависимости совпадают в том интервале состава, где образцы сополимеров являются полностью аморфными. Во всех остальных случаях зависимость, отвечающая образцам А, лежит несколько ниже.

Известно [12], что образцы ПП – СКЭП, полученные смешением компонент в расплаве и охлажденные затем до комнатной температуры, являются гетерогенными. На гетерогенность исследованного образца ПП – СКЭП типа В указывает, например, наличие двух максимумов на его кривой высвечивания (рис. 8), расположенных в температурных интервалах размягчения СКЭП (204–213 К) и аморфной фазы ПП (240–270 К). Интересно отметить, что на кривой высвечивания закаленного образца ПП – СКЭП типа А также наблюдаются два хорошо разрешенных мак-

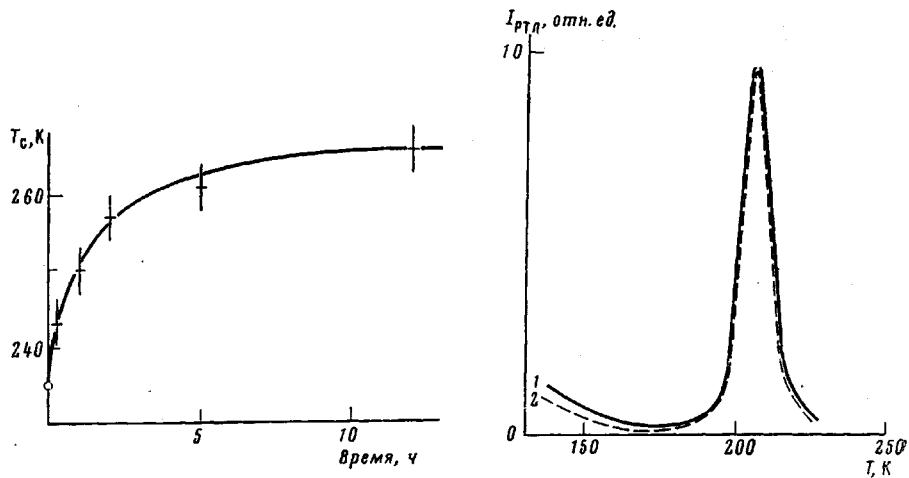


Рис. 5. Зависимость  $T_c$  образца ПП типа А от продолжительности выдержки при 293 К

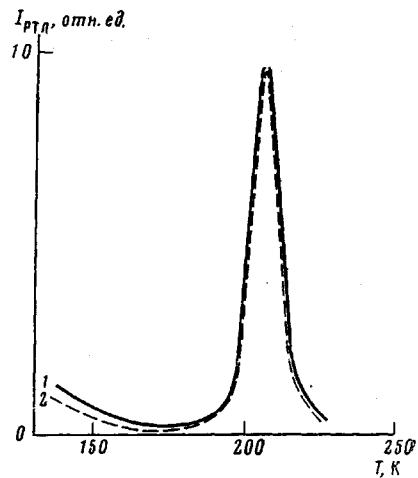


Рис. 6. Кривые высвечивания РТЛ образцов СКЭП типа А (1) и В (2)

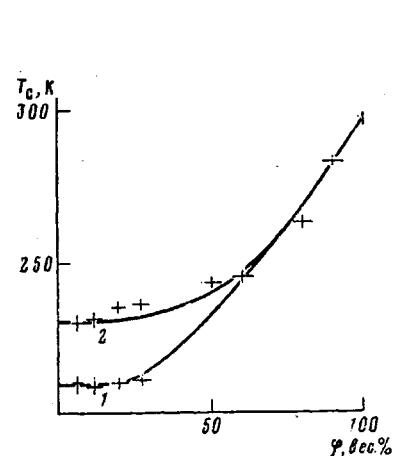


Рис. 7. Зависимость  $T_c$  СЭВА от содержания винилацетата  $\phi$  для образцов типа А (1) и В (2)

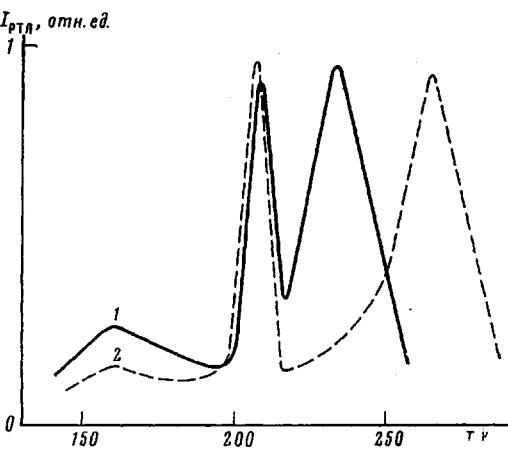


Рис. 8. Кривые высвечивания РТЛ смесей ПП - СКЭП для образцов типа А (1) и В (2)

симума, совпадающие по форме и положению с максимумами на кривых закаленных образцов ПП и СКЭП типа А. Это указывает на то, что закаленные образцы исследованной смеси также гетерогенны, причем непрерывная фаза, образуемая в образцах ПП, находится в таком же неравновесном состоянии, как и в образце ПП типа А.

Таким образом, при закалке в жидком азоте тонких пленок расплава ПЭ, ПП и некоторых исследованных сополимеров получаются образцы с более низкими значениями  $T_c$ , что связано, по-видимому, с уменьшением степени кристалличности. Структура таких твердых пленок не является стабильной и постепенно изменяется при прогревании до комнатной температуры, что выражается в постепенном возрастании степени кристалличности и в увеличении  $T_c$ . После длительного «отжига» при 293 К оба эти параметра приближаются к тем значениям, которые характерны для образцов соответствующих полимеров, закаленных из расплава в смеси лед — вода.

Что касается возможности полной аморфизации полиолефинов путем быстрой закалки расплава, то ее следует рассматривать отдельно для каждого конкретного случая. Например, полученные результаты показывают, что при закалке в жидком азоте пленки расплавленного ПЭ толщиной 20 мкм и пленки сополимеров с большим содержанием этилена полной аморфизации образцов не происходит. Полная аморфизация, по-видимому,

требует либо уменьшения толщины закаливаемой пленки, либо использования при закалке более эффективных хладагентов, чем жидкий азот, например таких, в которых вокруг закаливаемого образца не образуется газовая подушка, приводящая к уменьшению скорости охлаждения.

Для образцов СЭВА исследованный способ закалки расплава в жидким азоте становится более эффективным. Так, судя по полученным данным, закаленные в жидким азоте образцы СЭВА с содержанием винилацетата 24–30 вес.% являются аморфными.

К сожалению, полученные результаты не позволяют в настоящее время сделать однозначные выводы об особенностях структуры закаленных образцов изотактического ПП. Сильное снижение  $T_c$ , обнаруженное при закалке расплава ПП в жидким азоте, и отсутствие четких рефлексов на дифрактограммах указывают на высокое содержание в образцах ПП типа А аморфной фазы. С другой стороны, закалка не привела к существенному сужению основного максимума РТЛ. У закаленных образцов полуширина этого максимума все еще в 2,5–3 раза превышает полуширину соответствующих максимумов на кривых высвечивания таких аморфных полиолефинов, как СКЭП или бутилкаучук. Поэтому мы считаем, что образцы ПП типа А содержат в небольшом количестве участки с упорядоченной структурой и, возможно, дефектные кристаллиты. Именно это обстоятельство делает аморфную фазу закаленного образца неоднородной, увеличивает температурный интервал стеклования и приводит к уширению соответствующего максимума РТЛ.

Что же касается тех исследованных полиолефинов, которые даже при сравнительно медленном охлаждении расплава остаются полностью аморфными, в частности сополимеров СЭВА, содержащих винилацетат в количестве более 50%, и СКЭП, то закалка их расплава в жидким азоте не привела к сколь-нибудь существенному изменению их структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Hendra P. J., Jobic H. P., Holland-Moritz K.* Polymer Letters, 1975, v. 13, № 6, p. 365.
2. *Cutler D. J., Glotin M., Hendra P. J., Jobic H. P., Holland-Moritz K., Cudby M. E. A., Willis H. A.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 6, p. 907.
3. *Lam R., Geil P. H.* Polymer Bull., 1978, v. 1, p. 127.
4. *Breedon Jones J., Barenberg S., Geil P. H.* Polymer, 1979, v. 20, № 7, p. 903.
5. *Филиппов В. В., Никольский В. Г.* Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 372.
6. *Boyer R. F., Snyder R. G.* Polymer Letters, 1977, v. 15, № 5, p. 315.
7. *Никольский В. Г., Миронов Н. А.* Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 10, с. 1272.
8. *Никольский В. Г., Златкевич Л. Ю., Осинцева Л. А., Константинопольская М. Б.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2755.
9. *Boustand I., Charlesby A.* Proc. Roy. Soc. A, 1970, v. 316, p. 291.
10. *Illers K. H.* Kolloid-Z. und. Z. für Polymere, 1969, B, 231, № 1–2, S. 647.
11. *McAllister P. B., Carter T. J., Hindle R. M. J.* Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 1, p. 49.
12. *Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 397.

Институт химической физики АН СССР  
Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию

16.VI.1982

#### STRUCTURE OF THIN POLYOLEFINES FILMS OBTAINED BY QUENCHING OF THE MELT DOWN TO 77 K

*Nikol'skii V. G., Plate I. V., Fazlyev F. A.,  
Fedorova Ye. A., Filippov V. V., Yudaeva L. V.*

#### Summary

The structure of quenched samples of PE, isotactic PP, copolymers of ethylene with propylene and vinyl acetate and their blends has been studied by X-ray analysis at 120 and 293 K and by radiothermoluminescence methods. The increase of the rate of cooling of PE and PP melts results in essential decrease of  $T_g$  and degree of crystallinity.  $T_g$  of copolymers of ethylene with vinyl acetate depend on the rate of cooling of the melt rather slightly if the content of vinyl acetate is >60 weight %. The structure of thin films of PE, PP and some copolymers obtained by quenching of the melt in liquid nitrogen is unstable: the heating of films is accompanied by enhancing of  $T_g$  and increasing of degree of crystallinity.