

УДК 541.64:539.2

**ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОЙ
ОБРАБОТКЕ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ**

*Константинопольская М. Б., Озерин А. Н., Щирец В. С.,
Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А.*

Проведено рентгенографическое и электронно-микроскопическое изучение структуры ориентированного высокомолекулярного ПЭ, прошедшего кратковременную термообработку выше равновесной температуры плавления. В этих условиях в процессе рекристаллизации образуется материал с двумя типами надмолекулярной структуры. Обнаружена хорошая корреляция между средними размерами продольной периодичности, полученными методом электронной микроскопии, и рентгенографическими данными.

В работе [1] было показано, что кратковременная термообработка ориентированного ПЭ выше равновесной температуры плавления сопровождается значительным увеличением большого периода. Цель данной работы — подробное изучение изменений надмолекулярной структуры ориентированного ПЭ в процессе подобной обработки.

Исследовали одноосноориентированные образцы линейного высокомолекулярного ПЭ с $M=10^6$. Растижение образцов проводили на воздухе при комнатной температуре. Образцы были растянуты «в шейку» с кратностью вытяжки $\lambda=4$. Время прогревания образца, т. е. время, в течение которого образец принимал температуру термостата, составляло 6 с, время термообработки 6–40 с. Для предотвращения усадки концы образцов фиксировали в зажимах. Образцы охлаждали в воде со льдом. Рентгенографическое изучение структуры образцов под малыми углами выполняли на установке КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка. Фоторентгенограммы получали в малоугловой камере с точечной коллимацией пучка. Разрешение установок составляло 100 нм (5 угловых мин). Применяли CuK_α -излучение.

Для электронно-микроскопического изучения морфологии образцы ПЭ раскалывали лезвием бритвы вдоль оси растяжения параллельно поверхности образца при температуре жидкого азота. Структуру образцов изучали в электронном микроскопе марки JEM-100СХ, используя метод палладиево-угольных реплик с низкотемпературных сколов. Палладий на образцы наносили вдоль оси деформации под углом 30° к плоскости скола, углерод наносили перпендикулярно плоскости скола. Направление деформации на микрофотографиях определяли по теням от частиц латекса и теням от извлеченного на реплике материала.

Электронно-микроскопические фотографии получали с 5–7 образцов для каждого режима обработки ПЭ. После калибровки увеличения электронного микроскопа по стандартным тест-объектам проводили определение размеров гетерогенных областей на анализаторе размеров частиц марки TGZ-3. Дифференциальное распределение гетерогенных областей по размерам строили на основании обработки 30–40 микрофотографий для каждого режима обработки (1500–2000 измерений).

На рис. 1 приведено распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в меридиональном направлении для ориентированных образцов ПЭ, прошедших термообработку при 420 К в течение разного времени. Из рис. 1 видно, что кратковременная термообработка выше равновесной температуры плавления (416,5 К [2]) приводит к значительному увеличению большого периода L_1 по сравнению с исходным образцом (от 28 до 76 нм). Подобное изменение величины большого периода было описано ранее в работе [1] для ПЭ с $M=7 \cdot 10^6$. Отметим, что во всех образцах на рис. 1 с-осевая текстура кристаллитов сохранилась. Наряду с периодом L_1 в обработанных образцах наблюдали появление второго большого периода L_2 (37 нм).

Угловое положение малоуглового рефлекса, отвечающего большому периоду L_2 , практически совпадает со вторым порядком дифракции на си-

стеме периодов L_1 . Однако рефлексы, отвечающие большим периодам L_1 и L_2 , не являются двумя порядками одного отражения. Это следует из различия в изменении интенсивности рефлексов, соответствующих L_1 и L_2 при изменении продолжительности термообработки (в дальнейшем для краткости соответствующие малоугловые рефлексы будем обозначать, как и большие периоды, L_1 и L_2). По мере увеличения длительности термообработки интенсивность L_1 монотонно уменьшается вплоть до полного исчезновения (рис. 1), в то время как интенсивность L_2 растет. Угловое положение дифракционных максимумов, т. е. значения L_1 и L_2 , при этом остаются практически неизменными.

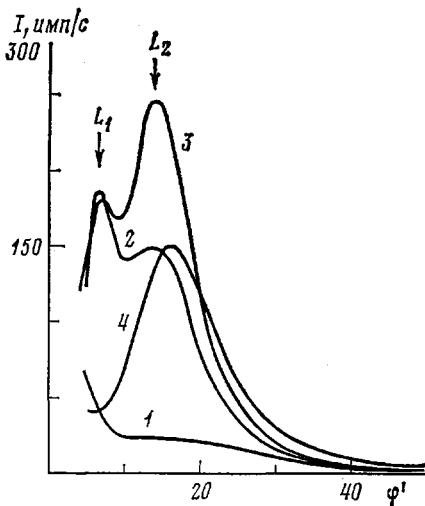


Рис. 1. Меридиональное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния исходного (1) и обработанных (2–4) при 420 К ориентированных образцов ПЭ. Длительность обработки: 8 (2), 15 (3), 30 с (4). Стрелками указаны два рефлекса, соответствующие L_1 и L_2

Подобное поведение L_1 и L_2 при сохранении c -осевой ориентации кристаллитов позволяет предположить, что большой период L_1 обусловлен рекристаллизацией исходной структуры ориентированного ПЭ, а L_2 связан с эпитаксиальной кристаллизацией образующегося при высокой температуре обработки расплава в процессе охлаждения образца. Увеличение времени термообработки приводит к увеличению количества расплава и образовавшейся при охлаждении эпитаксиальной структуры и, как следствие, к наблюдаемому росту интенсивности L_2 . Установлено также, что медленное охлаждение на воздухе после прогревания при 420 К приводит к увеличению интенсивности рефлекса L_2 по сравнению с быстрым охлаждением в воде со льдом, что связано с увеличением времени кристаллизации расплава на сохранившихся фибриллах.

Малоугловые фоторентгенограммы обработанных образцов (рис. 2) показывают, что форма рефлексов, соответствующих L_1 и L_2 , отличается друг от друга. При этом можно считать, что четырехточечный рефлекс L_1 относится к исходной рекристаллизованной структуре, для которой также характерна четырехточечная форма рефлекса (рис. 2, a), а рефлекс L_2 шаровой формы связан с эпитаксиальной кристаллизацией расплава, возникшего при выдержке образца выше температуры плавления, в процессе его охлаждения с образованием слоевой структуры. Подробно последний процесс был изучен ранее в работе [3]. Увеличение продолжительности обработки приводит к перераспределению интенсивности между L_1 и L_2 (рис. 1, 2).

На рис. 3, a представлена микрофотография исходного ориентированного при комнатной температуре образца ПЭ. Эта микрофотография позволяет определить только направление растяжения образца. Границу между фибриллами и внутри фибрилл для исходного образца ПЭ не удалось разрешить.

На рис. 3, б, в, г представлены наиболее типичные микрофотографии образцов, обработанных при 420 К в течение 8–15 с. Анализ микрофотографий показал, что кратковременная термообработка выше равновесной температуры плавления приводит к значительному изменению надмоле-

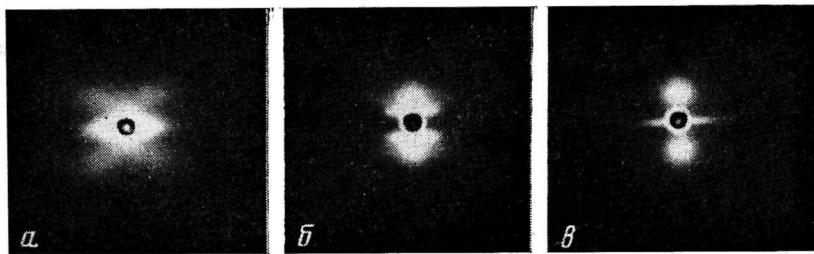


Рис. 2. Малоугловые фотопрентгенограммы исходного (а) и обработанных при 420 К в течение 8 (б) и 15 с (в) ориентированных образцов ПЭ

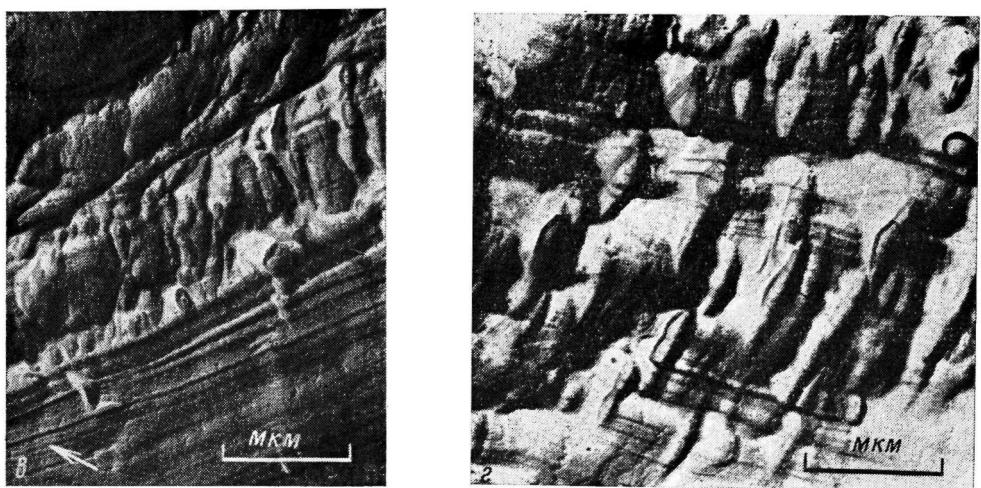
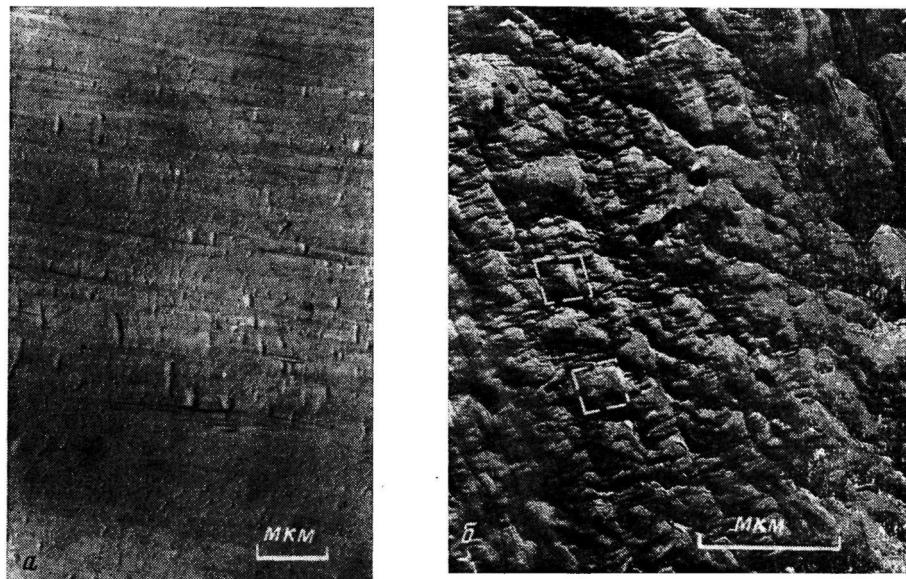


Рис. 3. Микрофотографии поверхностей низкотемпературного скола исходного ориентированного образца (а) и образцов, обработанных при 420 К в течение 8 (б) и 12–15 с (в, г)

кулярной структуры по сравнению с исходным образцом; ~70% поверхности скола образцов занимал ориентированный материал с довольно четкими границами раздела между фибрillами и с хорошо выраженной продольной периодичностью в них. Эти области на рис. 3, в, указаны стрелкой.

Помимо фибрillярного материала на микрофотографиях присутствуют области эпитаксиально закристаллизованного материала, морфология которых зависит от продолжительности обработки. При малой длительности обработки (8 с) эти области имели вид пластин, регулярно расположенных перпендикулярно направлению ориентационной вытяжки (рис. 3, б). При большой длительности обработки (12–15 с) области эпитаксиально закристаллизованного материала увеличивали свои размеры и ориентация пластин в них ухудшалась (рис. 3, в, г). Эти области выделены квадратами (рис. 3, б).

Результаты определения размеров продольной периодичности в фибрillярном и эпитаксиально закристаллизованном материалах даны на рис. 4, а, б в виде гистограмм.

Отметим, что средние размеры продольной периодичности, полученные методом электронной микроскопии (рис. 4), практически совпали со значениями больших периодов L_1 и L_2 , найденных из данных малоуглового рентгеновского рассеяния (79 и 76 нм для фибрillярного материала; 43 и 37 нм для эпитаксиально закристаллизованного).

Таким образом, совместное рентгенографическое и электронно-микроскопическое изучение структуры ориентированного высокомолекулярного ПЭ, прошедшего кратковременную термообработку выше равновесной температуры плавления, позволило идентифицировать два процесса изменения исходной структуры ориентированного ПЭ: быструю рекристаллизацию исходной фибрillярной структуры с высокими скоростями роста большого периода; образование расплава за счет выплавления некоторых фибрill как целого, с последующей эпитаксиальной кристаллизацией расплава на сохранившихся фибрillах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Озерин А. Н., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 643.
2. Селихова В. И., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Котов Н. М., Сухов Ф. Ф., Ширец В. С., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1814.
3. Брусенцова В. Г., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1874.

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

Поступила в редакцию
28.X.1981

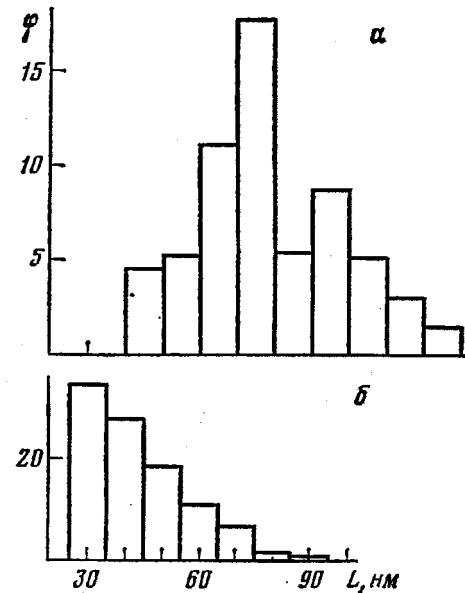


Рис. 4. Распределение по размерам ф продольной периодичности в фибрillярном (а) и эпитаксиально-закристаллизованном материале (б) по электронно-микроскопическим данным

**CHANGE OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF ORIENTED
POLYETHYLENE DURING SHORT TREATMENT ABOVE
THE MELTING POINT**

*Konstantinopol'skaya M. B., Ozerin A. N., Shchirets V. S.,
Zubov Yu. A., Bakeev N. F., Baulin A. A.*

S u m m a r y

The structure of oriented high-molecular PE affected by the short thermal treatment above the equilibrium melting point has been studied by X-ray and electronic microscopy methods. In these conditions in the process of recrystallization the material with two types of supermolecular structure is formed. The good correlation between average dimensions of longitudinal spacing obtained by electronic microscopy and X-ray data is shown.