

УДК 541.64:536.7

## ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Селихова В. И., Озерина Л. А., Озерин А. Н., Бакеев Н. Ф.

Методом ДСК изучено поведение при плавлении пленок ПЭ в зависимости от кратности вытяжки  $\lambda$ . Часть образцов была подвергнута отжигу и травлению азотной кислотой. Характеристики процесса плавления сопоставлены со структурными параметрами. Найдено, что продольный размер кристаллита  $l$ , вычисленный из величины большого периода и степени кристалличности, с ростом  $\lambda$  повышается незначительно. Возрастание температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  с увеличением  $\lambda$  обусловлено не столько величиной  $l$ , сколько уменьшением значений  $\sigma_e$  – удельной свободной поверхностной энергии торцевых граней кристаллитов. Рассчитанное по формуле Томсона значение  $\sigma_e$  существенно понижается с увеличением  $\lambda$  и возрастает после отжига образцов. Процесс травления сопровождается ростом  $\sigma_e$ . Структурные изменения, происходящие в процессе вытяжки, отжига и травления образцов ПЭ, затрагивают прежде всего аморфные области и торцевые поверхности кристаллитов, изменяя  $\sigma_e$ , а следовательно, и  $T_{\text{пл}}$ .

Известно, что  $T_{\text{пл}}$  кристаллического полимера связана с размерами кристаллов уравнением Томсона [1]

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^{\circ} (1 - 2\sigma_e / \Delta H_{\text{пл}} \rho_k l_c - 4\sigma / \Delta H_{\text{пл}} \rho_k l_a), \quad (1)$$

где  $T_{\text{пл}}^{\circ}$  – температура плавления и плотность идеального кристалла бесконечно большого продольного размера, соответственно;  $l_c$  и  $l_a$  – средние размеры кристаллитов в продольном и поперечном по отношению к молекулярной цепи направлениях;  $\sigma_e$  и  $\sigma$  – плотности свободной энергии торцевых и боковых граней кристаллитов. Обычно при использовании уравнения (1) пренебрегают третьим членом и на основании получающейся из эксперимента прямолинейной зависимости  $T_{\text{пл}} = f(1/l_c)$  [2, 3] полагают, что  $\sigma_e$  остается постоянной величиной и, следовательно,  $T_{\text{пл}}$  определяется только продольными размерами кристаллитов  $l_c$ .

Однако ряд результатов показывает, что температура плавления не всегда следует изменению продольных размеров кристаллических областей.

В работах [4, 5] показано, что  $T_{\text{пл}}$  после отжига ориентированных образцов увеличивается незначительно, особенно в случае высоких значений кратности вытяжки  $\lambda$  ( $\geq 20$ ), несмотря на то, что отжиг сопровождался почти двукратным увеличением продольных размеров кристаллитов. Известно также [2], что после травления ориентированных образцов ПЭ в 100%-ной азотной кислоте,  $T_{\text{пл}}$  падает при сохранении среднего продольного размера кристаллитов.

Результаты исследований структуры высокоориентированного ПЭ показали [6], что с увеличением кратности вытяжки измеренное рентгенографически значение объемной доли кристаллитов для образцов с  $\lambda \geq 15$  оставалось неизменным. При этом не изменялись величина большого периода и продольный размер трехмерных кристаллитов при увеличении количества выпрямленных проходных макромолекул во внутрифибрillярных аморфных областях. В этом случае наблюдаемое повышение  $T_{\text{пл}}$  образцов ПЭ с ростом  $\lambda$  [6] нельзя объяснить увеличением продольного размера кристаллитов. Аналогичное изменение  $T_{\text{пл}}$  в ориентированных образцах ПЭ наблюдали ранее в работах [7–9].

Приведенные результаты показывают, что структурные изменения, происходящие в процессе вытяжки, отжига и травления образцов ПЭ азотной кислотой, должны сопровождаться не только изменениями размеров кристаллических областей, но и изменением плотности свободной энергии торцевых граней кристаллитов.

Цель настоящей работы – выяснение особенностей плавления высокоориентированного ПЭ и установление связи ряда термодинамических и структурных характеристик для широкого круга образцов ПЭ – пленок, растянутых до различной кратности вытяжки, отожженных и обработанных азотной кислотой.

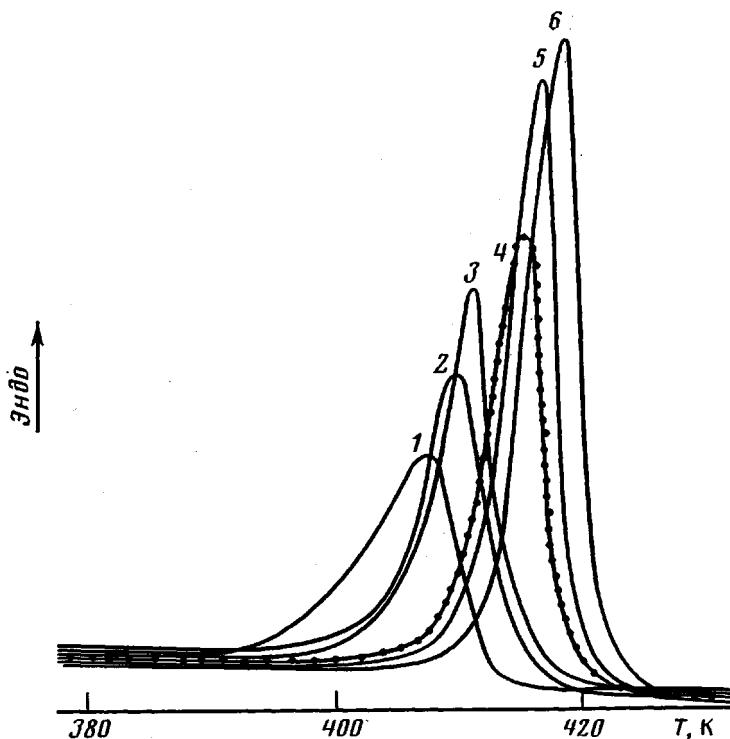


Рис. 1. Термограммы плавления пленок ПЭ при  $\lambda=1$  (1), 2,5 (2), 5 (3), 11 (4), 21 (5), 28 (6).  $v=12,5$  град/мин, павески 5,2–5,5 мг

Исследовали серию одноосноориентированных пленок линейного ПЭ  $M_v=3 \cdot 10^5$  и  $M_w/M_n=2\text{--}3$ , растянутых на воздухе при 373 К, как в работе [6];  $\lambda$  изменялась от 4 до 30, а толщина образцов от 0,5 до 0,2 мм. Отжиг в свободном состоянии проводили в течение 15 мин в воде или сплаве Вуда с охлаждением на воздухе при комнатной температуре по методике [4]. Травление образцов дымящей  $HNO_3$  проводили в течение 8–200 ч при 343 К с последующим промыванием водой и экстракцией ацетоном в приборе Сокслета.

Процесс плавления изучали с помощью дифференциальных сканирующих микрокалориметров DCM-2 и DSC-2 при скоростях нагревания  $v=0,3\text{--}160$  град/мин. Пленки для плавления разрезали на кусочки размером  $\sim 1 \times 1$  мм. Температуру  $T_{\text{пл}}$  и теплоту плавления  $\Delta H$  определяли с учетом эффектов рекристаллизации и перегрева [10] с ошибкой  $\pm 1$  К и  $\pm 2$  кал/г, соответственно. Эффективные продольные  $l_{002}$  и поперечные  $l_{110}$  размеры кристаллитов измеряли рентгенографически с ошибкой не более 10% из интегральной полуширины соответствующего кристаллографического рефлекса, согласно работе [11]. Определяли также функции распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении [4, 6]. Величину большого периода  $L$  измеряли на установке КРМ-1 со щелевой схемой коллимации пучка. Объемную долю трехмерных кристаллитов получали измерением рентгеновской степени кристалличности  $K_p$  по методике, примененной в работах [4, 6]. Как отмечено в работе [6], на полуширину рефлекса 002 должна заметно влиять одномерная дифракция на протяженных линейных системах. Поэтому для исключения такого влияния продольные размеры  $l$  областей трехмерного порядка (кристаллитов) рассчитывали по формуле:  $l=LK_p$ .

На рис. 1 приведены термограммы плавления для серии образцов ПЭ различной кратности вытяжки, начиная с нерастянутой пленки. Видно, что с ростом  $\lambda$  наблюдается сужение пика плавления и его смещение в область более высокой температуры. При этом зависимость температуры пика плавления от  $v^{1/2}$  для всех образцов имела линейный характер.

В работе [6] показано, что с увеличением  $\lambda$  наблюдался рост  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta H$ , а также  $l_{002}$ , в то время как значения  $L$  и  $l_{110}$  оставались практически неизменными. Как видно из рис. 2, а величина продольного размера трехмерного кристаллита  $l$  незначительно повышалась с ростом  $\lambda$ , достигая постоянного значения  $\sim 17$  нм, начиная с  $\lambda=15$ . Из формулы (1) подстановкой экспериментальных величин  $l$  и  $T_{\text{пл}}$ , а также  $T_{\text{пл}}=416,8$  К [2],  $\Delta H_{\text{пл}}=-293$  Дж/г [5],  $\sigma=10^{-6}$  Дж/см $^2$  [12] и  $\rho_k=0,997$  г/см $^3$  [13] были найдены

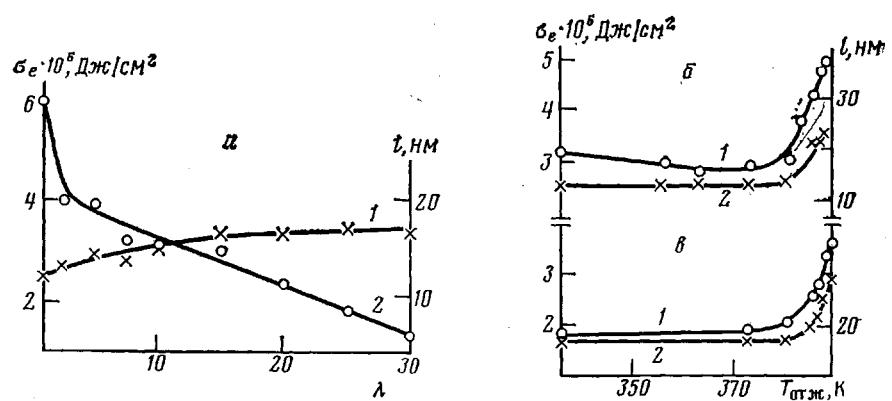


Рис. 2. Зависимость  $\sigma_e$  (1) и  $l$  (2) от кратности вытяжки (а) и от температуры отжига (б, в) ПЭ при  $\lambda=7$  (б) и 25 (в)

значения  $\sigma_e$  для образцов с различной  $\lambda$  (рис. 2, а). Падение  $\sigma_e$  с ростом  $\lambda$  при мало изменяющихся значениях  $L$ ,  $l_{110}$  и  $l$  можно интерпретировать как результат выпрямления цепей (или перехода гош-конформеров в транс-конформеры) в аморфных областях и на торцевых гранях кристаллитов. Полагаем, как и в работе [14], что величина  $\sigma_e$  определяется не только строением поверхности кристаллитов, но и структурой аморфных областей, где межмолекулярное взаимодействие влияет и на  $T_{пл}$  образца. Такая интерпретация соответствует ранней гипотезе Петерлина [15], согласно которой выпрямленные проходные молекулы понижают плотность поверхностной энергии и сдерживают граничное плавление кристаллитов, предшествующее полному плавлению образца, тем самым обуславливая повышение  $T_{пл}$ . С точки зрения проведенного анализа изменения  $T_{пл}$  в зависимости от размера кристаллита и значения  $\sigma_e$  с использованием формулы (1), увеличение доли выпрямленных молекул в высокоориентированном полимере эквивалентно уменьшению  $\sigma_e$ . Полученные в настоящей работе и в работах [4, 6] результаты хорошо укладываются в рамки указанной гипотезы. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

В работах [4, 6] показано, что с увеличением  $\lambda$  кривые распределения кристаллитов по размерам показывают увеличение весовой доли кристаллитов с размерами, превышающими  $L$ . Однако на термограммах плавления образцов с различными  $\lambda$  наблюдался только один пик плавления (рис. 1), который с повышением  $\lambda$  сужался, смещаясь к более высоким температурам. Никакого дополнительного пика или плеча на основном пике плавления обнаружено не было. Указанное противоречие можно устраниТЬ, если допустить, что  $T_{пл}$  определяется не столько величиной продольного размера кристаллита, сколько значением  $\sigma_e$ . В пользу такого заключения свидетельствует также то, что относительно монотонное увеличение  $T_{пл}$  с ростом  $\lambda$  согласуется с подобным же ростом количества транс-конформеров при ориентационной вытяжке ПЭ [16].

С рассматриваемых позиций отжиг ориентированных образцов в свободном состоянии, характеризующийся уменьшением объемной доли протяженных линейных систем [4], должен повышать  $\sigma_e$ . Результаты расчета по формуле (1), представленные на рис. 2, б, в, действительно показывают рост значений  $\sigma_e$  после отжига образцов ПЭ с  $\lambda=7$  и 25 при высоких температурах вблизи их  $T_{пл}$ . Полученные данные говорят о том, что в результате отжига возрастает продольный размер областей трехмерного порядка  $l$ , а  $T_{пл}$  повышается очень мало (в пределах 1–2°). Учитывая рост значений  $\sigma_e$  после отжига образцов, незначительное повышение  $T_{пл}$  можно объяснить симбатным изменением  $l$  и  $\sigma_e$ .

Важные результаты для понимания строения высокоориентированных образцов ПЭ были получены при действии на них азотной кислоты. После травления  $T_{пл}$  образцов существенно понижается, причем для ее понижения образцам с высокой  $\lambda$  требуется большее время (рис. 3). Особенностью плавления высокоориентированных образцов, обработанных кислотой, яв-

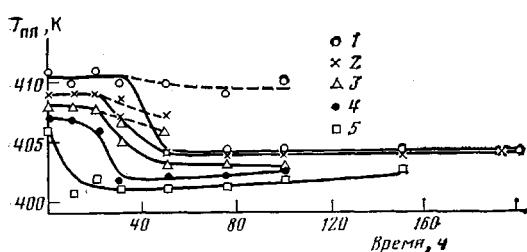


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $T_{\text{мел}}$  от времени травления  $\text{HNO}_3$  для растянутых пленок ПЭ при  $\lambda=25$  (1), 20 (2), 15 (3), 10 (4) и 5 (5)

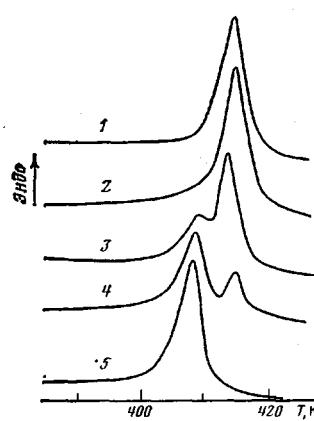


Рис. 4

Рис. 4. Термограммы плавления пленок ПЭ при  $\lambda=25$  до (1) и после травления  $\text{HNO}_3$  в течение 30 (2), 50 (3), 100 (4) и 150–200 ч (5).  $v=12,5$  град/мин, навески 4,0–5,4 мг

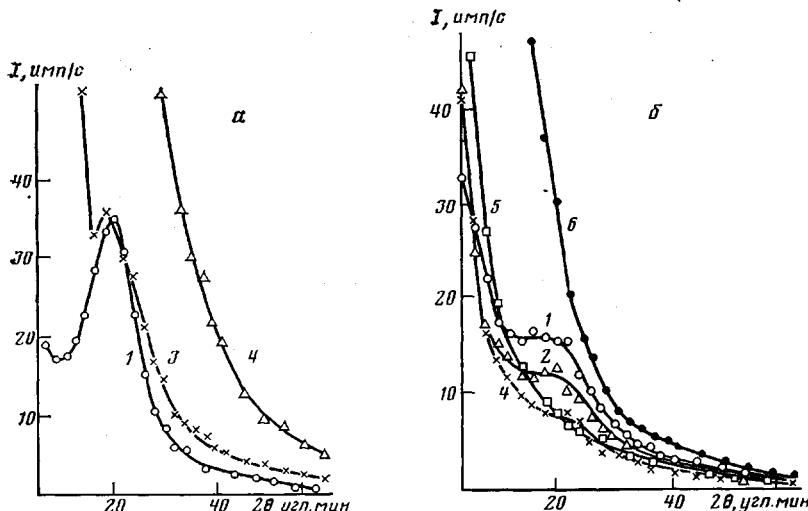


Рис. 5. Меридиональное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в растянутых пленках ПЭ при  $\lambda=9$  (а) и 25 (б) до (1) и после травления  $\text{HNO}_3$  в течение 20 (2), 30 (3), 50 (4), 75 (5) и 100 ч (6)

ляется наличие двух пиков плавления. Так в ПЭ с  $\lambda=25$  после 40-часовой обработки  $\text{HNO}_3$  появляется второй, более низкотемпературный пик. При дальнейшем увеличении времени травления он возрастает по площади при одновременном уменьшении исходного высокотемпературного пика (рис. 4). После 120 ч травления в образце остается один низкотемпературный пик. В образцах с меньшими значениями  $\lambda$  пики разрешаются хуже вследствие их более близкого температурного положения и большей ширины максимумов. Однако в образцах с  $\lambda=20$  и 15 двойные пики еще отчетливо проявляются.

Известно, что травление дымящей азотной кислотой приводит к избирательному окислению ПЭ [17, 18]. В результате этого на концах разорванных цепей в неупорядоченной области появляются группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NO}_2$ , а вблизи поверхности кристаллитов накапливаются продукты реакции. В результате происходит уменьшение интенсивности малоуглового

рентгеновского рефлекса после обработки образцов  $\text{HNO}_3$  (рис. 5). Видно, что малоугловой максимум, не изменяя своего положения, понижается по интенсивности с увеличением времени травления, а затем исчезает. Дальнейшее травление вызывает сильное повышение диффузного рассеяния вследствие высокой пористости образцов. Действительно, если на начальных стадиях травления наблюдается небольшое увеличение веса образцов, то при длительном травлении вес резко убывает. О том, что в первую очередь из образца удаляется аморфная часть материала, свидетельствует уменьшение, а затем и полное исчезновение аморфного гало на рентгенограммах и увеличение  $\Delta H$  после продолжительного травления. Вместе с тем заметных изменений в кристаллической фазе после травления образцов не наблюдается. Согласно данным рентгенографических измерений, сохраняются не только эффективные размеры кристаллитов, но и распределение кристаллитов по размерам. Распределение в пленках до и после травления практически совпадает.

Для выяснения влияния отжига на скорость проникновения азотной кислоты травлению были подвергнуты ориентированные образцы ПЭ с  $\lambda = 7$  и 25, отожженные в свободном состоянии при 401, 403 и 406 К. Оказалось, что в образцах с  $\lambda = 25$ , отожженных при 403 и 406 К,  $T_{\text{пл}}$  понижается с 410 до 400 К за 20 ч, т. е. в 2 раза быстрее по сравнению с неотожженными. При этом наблюдался только один низкотемпературный пик. Отжиг образца с  $\lambda = 7$  не способствует уменьшению времени травления —  $T_{\text{пл}}$  понижается с 407 до 404 К за 10 ч травления, как в неотожженном, так и в отожженном образце.

Результаты по травлению азотной кислотой исключают наличие широкого распределения трехмерных кристаллитов по размеру, в том числе кристаллитов больших размеров. Если бы такие кристаллиты существовали, то, во-первых, трудно было бы понять, почему при действии  $\text{HNO}_3$ , происходит разрушение прежде всего больших кристаллитов, о чем свидетельствует появление низкотемпературного пика плавления на кривых ДСК. Во-вторых, здесь нельзя объяснить сохранение среднего весового размера кристаллита и функции распределения кристаллитов по размерам после травления образцов. Напротив, если рассматривать полученные результаты с позиций модели, предложенной в работе [6], то они становятся понятными. Молекулы азотной кислоты, проникая во внутрифибрillярные аморфные области, разрушают прежде всего складки молекулярных цепей, обладающие повышенной энергией, не затрагивая кристаллитов и проходных молекул в транс-конформации. Поэтому, с одной стороны, сохраняются линейные системы, а с другой — вследствие появления в аморфных областях групп  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NO}_2$ , их плотность увеличивается и, как следствие, уменьшается интенсивность меридионального малоуглового рефлекса. Указанные химические группы, ввиду их полярности и стерического эффекта, могут увеличивать  $\sigma_a$  и понижать  $T_{\text{пл}}$ . Это и приводит к появлению низкотемпературного пика на кривых ДСК.

При больших временах травления наблюдались существенные потери в весе и повышение хрупкости образцов, что подчеркивало дальнейшее развитие деструкции при травлении. Поскольку при этом эффективные размеры кристаллита  $l_{002}$  и распределение кристаллитов по размерам остались неизменными, то следует сделать вывод, что процесс деструкции наиболее сильно протекает в межфибрillярных областях и на концах микрофибрill и в меньшей степени затрагивает их сердцевину.

Наличие протяженных линейных систем и высокая плотность внутрифибрillярных аморфных областей в высокоориентированных пленках ПЭ затрудняет поступление кислоты во весь объем образца. Вследствие этого замена высокотемпературного пика на низкотемпературный происходит постепенно по мере проникновения кислоты в аморфные области. После отжига, когда доля линейных систем в вышеупомянутых образцах существенно уменьшается [4], следует ожидать значительного сокращения времени травления, что и наблюдалось в действительности.

Таким образом, в работе показано, что изменение  $T_{\text{пл}}$  ориентированных образцов ПЭ при увеличении кратности вытяжки, отжиге и травлении

азотной кислотой в значительной мере может определяться изменением торцевой поверхностной энергии кристаллитов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю. А. Зубову за постановку задачи исследования и участие в обсуждении результатов работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 551.
2. Селихова В. И., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Котов Н. М., Сухов Ф. Ф., Щирец В. С., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1814.
3. Illers K. H., Hendus H. Makromolek. Chem., 1968, B. 113, S. 1.
4. Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 7, с. 1385.
5. Fischer E. W., Hinrichsen G. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1966, B. 213, № 1–2, S. 28.
6. Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аудов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
7. Illers K. H. Angew. Makromolek. Chemie, 1970, B. 12, S. 89.
8. Peterlin A., Meinel G. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 10, p. 3028.
9. Sumita M., Miyasaka K., Ishikawa K. J. Polymer Sci. A-2, 1977, v. 15, № 5, p. 583.
10. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 759.
11. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
12. Turnbull D., Cormia R. L. J. Chem. Phys., 1961, B. 34, № 3, S. 820.
13. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, т. 1, с. 623.
14. Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголя А. С. В кн.: III Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин, 1981, т. 1, с. 53.
15. Peterlin A. J. Polymer Sci. C, 1967, № 18, p. 123.
16. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 238.
17. Palmer R. P., Cobbold A. J. Makromolek. Chem., 1964, B. 74, S. 174.
18. Keller A., Udagawa Y. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 10, p. 1793.

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

Поступила в редакцию  
6.VI.1984

## FEATURES OF MELTING OF HIGH-ORIENTED POLYETHYLENE

Selikhova V. I., Ozerina L. A., Ozerin A. N., Bakeev N. F.

### Summary

The behaviour of PE films during melting has been studied by DSC method for various degrees of stretching  $\lambda$ . Some part of samples was subjected to annealing and etching with nitric acid. The characteristics of the melting process were compared with structural parameters. The longitudinal size of a crystallite  $l$  calculated from the value of the large period and crystallinity was slightly increased with increasing of  $\lambda$ . Enhancing of the melting point  $T_m$  with increasing of  $\lambda$  was shown to be related with decrease of  $\sigma_e$  values (specific free surface energy of end faces of crystallites) being increased after annealing of samples. The etching process was accompanied by enhancing of  $\sigma_e$ . The structural changes proceeding during stretching, annealing and etching of PE samples were shown to take place presumably in amorphous regions and end faces of crystallites affecting  $\sigma_e$  and  $T_m$ .