

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННОГО ВОЛОКНА
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ
И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ШИРОКОМ
ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

Антипов Е. М., Белоусов С. И., Годовский Ю. К.

Методом рентгеноструктурного анализа в больших углах дифракции изучены изменения микроструктуры композиционного волокна на основе ПЭВП и ПЭТФ с повышенным взаимодействием между компонентами в диапазоне составов 0–100% при нагревании в изометрических условиях в интервале температур 293–525 К. Для композиций, в которых матрицей является ПЭВП, а ПЭТФ образует ультратонкие волокна, обнаружен фазовый переход ПЭВП из ортогоромбической модификации в мезоморфное состояние с псевдогексагональной упаковкой цепей.

Свойства бикомпонентных полимерных смесей в значительной мере определяются уровнем взаимного влияния диспергированного вещества и матрицы. Повысить взаимодействие между компонентами можно различными способами и, в частности, воздействием «щадящих» доз ионизирующего излучения. При этом вероятность образования химических связей-шивок по границе раздела двух фаз, как оказалось, существенно выше, чем в кристаллических областях [1], что не может не сказаться на структуре и свойствах материала при последующих термомеханических воздействиях.

Цель настоящей работы — изучение особенностей строения ориентированной композиции на основе ПЭВП и ПЭТФ в температурном интервале 273–545 К с повышенным взаимодействием между компонентами.

Исследовали композиционное волокно, полученное из расплава смеси ПЭВП 240-01 экструзионной марки ($M \sim 200\ 000$ – $300\ 000$) и ПЭТФ с характеристической вязкостью $[\eta] = 92 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$ (в *o*-хлорфеноле при 298 К).

Гранулы полимеров смешивали в экструдере пластографа Брабендер при 553 К (скорость вращения ротора 0,13 об/с, диаметр капилляра 0,001 м). Волокно получали с помощью капиллярного вискозиметра постоянных расходов «Реоскоп-1000» фирмы «Чеаст», снабженного устройством для приемки экструдата, при 563 К и напряжении сдвига $\tau = 12,5 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Расплав смеси полимеров при температуре формирования волокна продавливали через капилляр (диаметр 0,82 мкм, длина 0,04 м) вискозиметра и сформированную нить принимали на барабан с линейной скоростью, равной скорости истечения расплава из капилляра. При этом диаметр полученного волокна был равен диаметру используемого капилляра.

Запаянные в стеклянные ампулы с инертной атмосферой образцы облучали γ -квантами изотопа $^{60}\text{Со}$ при комнатной температуре дозами 2, 4, 5, 10 и 15 МГр до и после растяжения.

Ориентационную вытяжку проводили при 393 К на установке, состоящей из питающего и приемного барабанов и нагревательного элемента, расположенного между ними. Скорость растяжения 0,02 м/с. Степень вытяжки задавали соотношением диаметров барабанов и контролировали по изменению расстояния между метками, насыщенными на волокно.

Рентгеновский анализ структуры проведен в больших дифракционных углах дифрактометрическим и фото-методами. Экваториальные и меридиональные дифрактограммы получены на аппарате ДРОН-3,0 (CuK_α , изогнутый монохроматор — моно-кристалл кварца на первичном пучке [2]). Температурные съемки ориентированных образцов проводили в изометрических условиях: волокна наматывали на специальную рамку-держатель и по краям фиксировали зажимами. Нагревание проводили с помощью термоприставки к дифрактометру [3] с точностью поддержания температуры 0,5 К.

Фоторентгенограммы получены при комнатной температуре на установке ИРИС-3,0 (CuK_α , Ni-фильтр, плоская кассета).

Максимальные кратности вытяжки λ исследованных образцов¹ при 368 К в зависимости от состава композиции для дозы облучения 2 МГр представлены ниже.

Образец, №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Состав	100–0		80–20		60–40		50–50		40–60		0–100	
ПЭВП – ПЭТФ, %												
λ	10	—	7	7	5	5	4	4	4–4	4,5	—	

Максимальные кратности вытяжки λ исследованных образцов¹ для состава композиции 80–20 для различных доз облучения представлены ниже.

Образец, №	3	4	13	14	15	16	17	18	19	20
Доза, МГр	2		4		5		10		15	
λ	7	7	7	5	7	4	7	2	7	2

Анализ фоторентгенограмм исходных волокон (до термообработки) показывает наличие хорошо выраженной ориентации обоих компонентов. Типичный снимок приведен на рис. 1, а. Оценка азимутальной полуширины соответствующих рефлексов показывает, что кратность вытяжки ПЭВП для образцов разного состава примерно соответствует величинам, указанным выше, тогда как λ для ПЭТФ не превышает величины 4,5. Последнее обстоятельство обусловлено, по-видимому, сочетанием процессов ориентации с так называемым режимом «сверхвытяжки» [4].

Соответствующие экваториальные дифрактограммы представлены на рис. 2. Приближенная оценка показала, что интегральная интенсивность рефлексов соответствующих компонентов пропорциональна составу композиции. ПЭТФ во всех случаях аморфизован.

Отметим, что картины рассеяния для образцов, облученных до и после растяжения дозами до 5 МГр, качественно не отличаются от исходных. Это и означает «щадящий» режим воздействия понизирующего излучения: морфология образца сохранилась неизменной, а в микроструктуре произошли изменения типа повышения дефектности кристаллических образований. Об этом свидетельствуют несколько завышенные после облучения значения межплоскостных расстояний. Механизмы перестройки при ориентационной вытяжке, по-видимому, одинаковы.

По мере увеличения дозы максимальная кратность вытяжки существенно уменьшается для образцов, облученных до растяжения. Это означает, что при высоких дозах, когда ПЭВП образует практически 100%-ную трехмерную сетку, а ПЭТФ оказывается сильно деструктуризованным [5], механизм растяжения отличается от обычного, и композицию не удается растянуть с переходом в шейку. Образцы, облученные дозой 10 и 15 МГр, при нагревании в изометрических условиях претерпевают разрыв при ~ 400 К. Поэтому исследование сильно облученных волокон выше точки плавления ПЭВП оказалось невозможным.

Проследим особенности изменения структуры исходных необлученных композиций, состав которых соответствует указанным выше значениям, при нагревании. Отжиг необлученных волокон при 398 К в течение 2,5 ч сопровождается типичными рекристаллизационными процессами, о чем свидетельствует относительно богатая дифракционная картина на рентгенограмме отожженных образцов. Степень кристалличности обоих компонентов, а также размеры кристаллитов заметно возрастают. Так, поперечные размеры областей когерентного рассеяния ПЭТФ увеличиваются от 5–7 до 9–10 нм, а ПЭВП – от 14–15 до 23–25 нм. При этом продольный размер кристаллитов последнего компонента составляет величину 15 нм.

Отжиг приводит также к исчезновению крыльев азимутальных дуг экваториальных рефлексов ПЭВП, отчетливо различимых на фоторентгенограммах (рис. 1, а) в исходных образцах с большим содержанием ПЭТФ, что, видимо, свидетельствует о частичном плавлении слабоориентированной кристаллической фазы и ее рекристаллизации. Отжиг выше точки плавления ПЭВП-композиций средней области составов приводит к дальнейшей кристаллизации ПЭТФ. Следует отметить, что степень

¹ Четный номер относится к образцу, подвергнутому ориентационной вытяжке после облучения, нечетный – к образцу, облученному после растяжения.

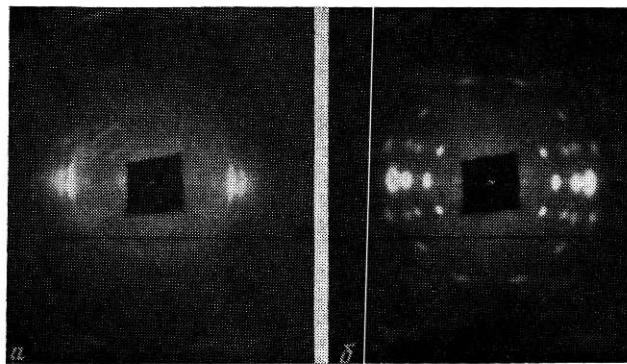


Рис. 1. Фоторентгенограммы, полученные при 293 К, исходного (без облучения и термообработки) волокна состава 50–50% (а) и ориентированного ПЭТФ (образец 11) после отжига при 523 К (б)

кристалличности этого компонента в композиции всегда заметно ниже, чем в отожженном в тех же условиях гомополимере.

Иная ситуация наблюдается для ПЭВП. Отжиг как в свободном, так и в изометрическом состоянии при 423 К в течение 2,5 ч приводит к потере исходной *c*-аксиальной ориентации, сильной изотропизации кристаллов ПЭВП и образованию на фоне кольцевых рефлексов изотропной фазы заметно выраженной *a*-текстуры [6].

По-видимому, при отжиге выше точки плавления с последующим охлаждением наблюдается своего рода ориентационная кристаллизация расплава ПЭВП, в значительной мере определяемая формой диспергированных в ориентированном лавсане анизотропных частиц. Действительно, как показано ранее [7], композиции средней области составов (50–50 и 40–60) представляют собой систему типа «фибриллы в матрице», где матрицей служит фаза ПЭТФ, а диспергированное вещество состоит из ультратонких волокон ПЭВП. Композиции начальной области составов, в которых наблюдается инверсия фаз, после подобной термообработки дают полностью изотропную рентгенограмму, как это наблюдается для изолированного гомополимера.

Рассмотрим теперь поведение при нагревании облученных дозой 2 МГр композиций различного состава. Волокно «чистого» ПЭТФ (образец 11) при комнатной температуре дает картину рассеяния сильно аморфизованного материала (рис. 2, г). Выше точки стеклования начинается процесс активного совершенствования упорядоченности в системе, достигающей максимума при ~523 К. Соответствующая фоторентгенограмма представлена на рис. 1, б, анализ которой в полном соответствии с работой [8] показал, что полимерный материал упакован в триклинную решетку.

Волокно чистого ПЭВП, облученное дозой 2 МГр (образец 1), плавится в изометрических условиях при 408 К с образованием при охлаждении изотропного материала.

Облученные композиции начальной области составов (80–20, образцы 3, 4), где ПЭВП играет роль матрицы, а ПЭТФ образует ультратонкие волокна, при нагревании ведут себя следующим образом. Вплоть до 397 К протекают процессы, типичные для отжига: увеличивается степень кристалличности обоих компонентов, растут размеры кристаллитов, совершаются рефлексы на рентгенограммах. Этот процесс для ПЭТФ продолжается и при дальнейшем повышении температуры.

Интенсивность рефлексов НЭВП с 397 К начинает резко падать и уменьшается до пуля при 408 К. При этом на экваториальной дифрактограмме обнаруживается слабый рефлекс, положение которого ~20,5° (рис. 3). Согласно данным работ [9–11], аналогичный эффект наблюдался для композиции на основе ПЭВП и ПП, где было показано, что в области температур 408–418 К орторомбическая модификация ПЭВП пре-

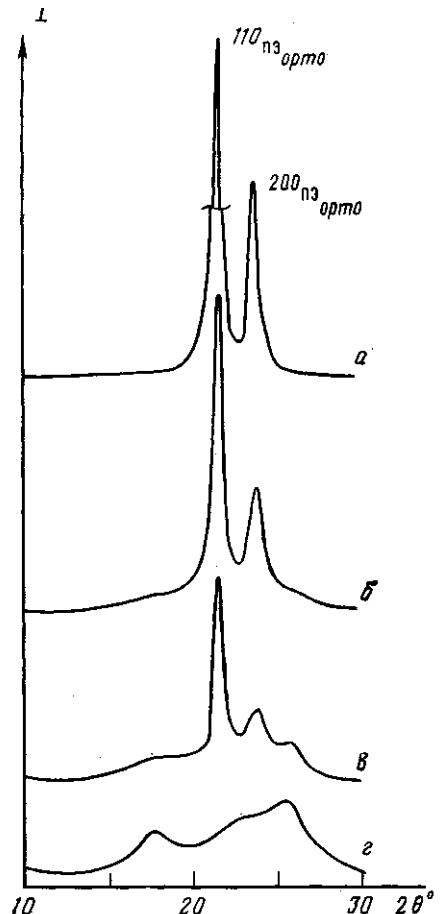


Рис. 2

Рис. 2. Экваториальные дифрактограммы, полученные при 293 К исходных (без облучения и термообработки) волокон композиции ПЭВП – ПЭТФ состава 80–20 (а), 50–50 (б), 40–60 (с) и 0–100% (д)

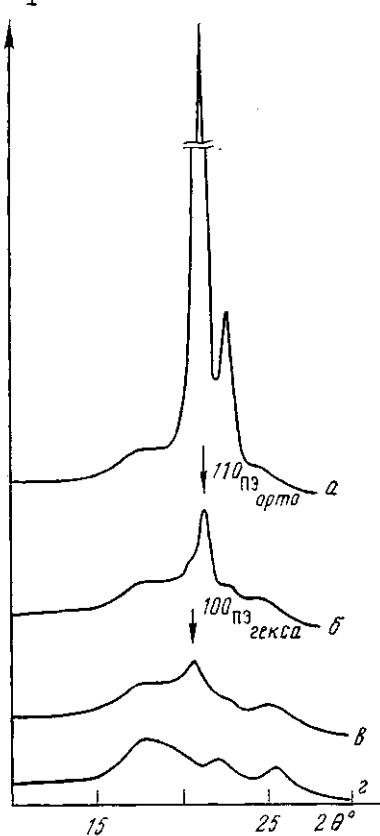


Рис. 3

Рис. 3. Экваториальные дифрактограммы волокон ПЭВП – ПЭТФ состава 80–20% (образец 3), полученные при 397 (а), 403 (б), 408 (с) и 425 К (д)

терпевает фазовое превращение с образованием мезоморфного состояния с псевдогексагональной упаковкой цепей в базисной плоскости. В данном случае для композиции ПЭВП – ПЭТФ наблюдается то же явление.

Интенсивность рефлекса 100 псевдогексагональной модификации невелика, что свидетельствует об относительно небольшой доле макромолекул ПЭВП, участвующих в превращении; он исчезает уже при 423 К.

Фоторентгенограмма образца, полученная после отжига в температурном интервале существования мезофазы, представлена на рис. 4, а. Частичное сохранение *c*-текстуры (азимутальная полуширина рефлексов даже меньше, чем в исходном отожженном волокне) указывает на сохранение части цепей ПЭВП в ориентированном состоянии при температуре отжига, т. е. выше точки плавления. Доля материала, не претерпевающая превращения, при охлаждении кристаллизуется с образованием сложной текстуры, отличающейся от *a*- и *c*-разновидностей текстур. В чистом виде рентгенограмма новой текстуры образуется при нагревании образца выше точки существования мезофазы (рис. 4, б).

На рентгенограммах волокон ПЭВП – ПЭТФ других составов (образцы 5–10) рефлексы псевдогексагональной модификации выявить не удалось. Возможно, это связано с ничтожной интенсивностью пика мезофазы в этих случаях. Характерна следующая деталь. При нагревании этих систем до 425 К для всех составов возникает текстура, рентгенограмма ко-

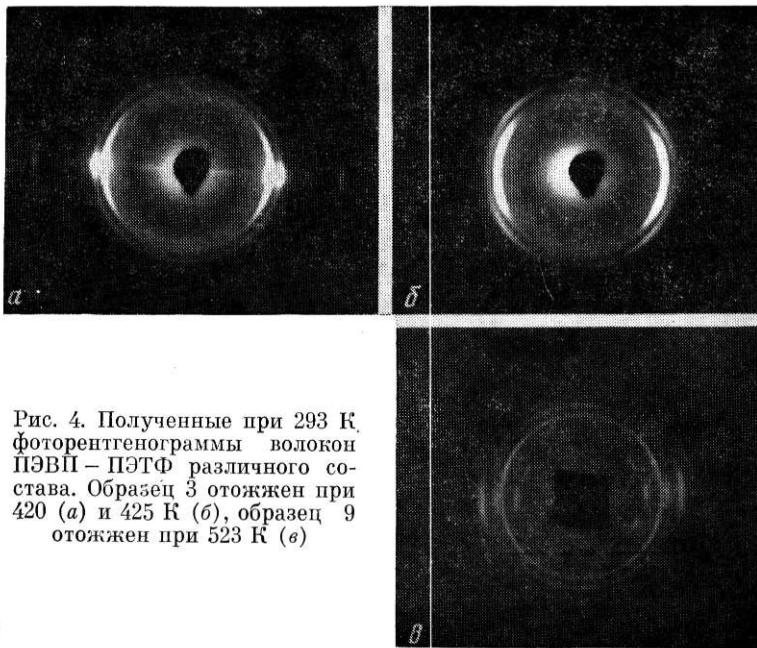


Рис. 4. Полученные при 293 К фоторентгенограммы волокон ПЭВП – ПЭТФ различного состава. Образец 3 отожжен при 420 (a) и 425 К (b), образец 9 отожжен при 523 К (c)

торой аналогична представленной на рис. 4, б. Это свидетельствует о схожести характера структурных изменений в этих случаях.

Для композиции с малым содержанием ПЭТФ полная изотропизация ПЭВП-компоненты наблюдается при значительном перегревании выше точки плавления (523 К). После отжига при этих температурах композиций с большим содержанием ПЭТФ (аналогично тому, как это наблюдалось для необлученных композиций средних составов) происходит образование *a*-текстуры (рис. 4, в).

Последовательность облучения и ориентационной вытяжки, как оказалось, практически не сказывается на характере структурных изменений при нагревании в изометрических условиях волокон средней области составов. Однако сравнение рентгенограмм композиции состава 80–20 показало, что растяжение предварительно облученного дозой 2 МГр экструдата приводит к более выраженному эффекту: большая доля материала ПЭВП претерпевает фазовое превращение. Температура перехода смещается в большую сторону и становится равной 410 К, причем температурная область существования псевдогексагональной модификации расширяется. На экваториальной дифрактограмме при 425 К отчетливо выражен рефлекс (100) псевдогексагональной модификации. Это означает, что благодаря наличию межкомпонентных спшивок в исходном экструдате при ориентационной вытяжке удается развернуть большее число цепей ПЭВП, чем при растяжении необлученного материала. Именно совокупность этих макромолекул претерпевает структурную перестройку в псевдогексагональную модификацию выше точки плавления орторомбической решетки. Охлаждение до 293 К из температурной области существования мезофазы показывает, как и в предыдущем случае (рис. 4, а), частичное сохранение *c*-текстуры, причем степень ориентации, оцененная по азимутальной полуширине экваториальных рефлексов ПЭВП, также оказалась выше, чем в неотожженном материале (рис. 4, а). Оставшаяся часть материала ориентационно кристаллизуется с образованием сложной текстуры, аналогичной представленной на рис. 4, б.

Эти результаты согласуются с данными работ [9–11] для композиции ПЭВП – ПП с той лишь разницей, что оптимальным составом (максимальная доля материала претерпевает превращение в мезофазу) обладала смесь 30–70% соответственно. Причем ПЭВП являлся диспергированным веществом, тогда как в данном случае он играет роль матрицы.

Поскольку наиболее ярко эффект перехода орторомбической упаковки ПЭВП в мезофазу проявляется для композиции состава 80–20, естественно попытаться на этой системе усилить степень превращения, увеличивая дозу облучения.

Анализ экспериментальных данных показывает, что предположение об усиении эффекта фазового перехода при увеличении дозы облучения подтверждается. Верхним пределом этой величины является 5 МГр, поскольку при больших воздействиях радиации при нагревании в изометрических условиях образец претерпевает разрыв. Рентгенограмма характеризуется изотропной картиной рассеяния.

И наконец, естественно попытаться разобраться, как образуется необычная текстура ПЭВП при небольшом перегревании выше точки существования мезофазы и последующем охлаждении композиции. Поскольку, согласно работе [12], возможность эпитаксии ПЭВП на ориентированном ПЭТФ исключается, единственным механизмом, который остается возможным, является ориентационная кристаллизация.

Сравнение экваториальных и меридиональных дифрактограмм для образца 16 при 430 К, когда рефлексы псевдогексагональной модификации заведомо отсутствуют, показало: несмотря на то что объем облучаемого рентгеновским пучком вещества при съемке меридiana и экватора одинаков, интенсивность аморфного гало во втором случае (за вычетом вклада рассеяния от ПЭТФ) заметно выше, чем в первом. Это означает наличие частичной ориентации в расплавленном состоянии некоторой части цепей ПЭВП; связанных с ориентированным ПЭТФ-каркасом химическими сшивками. По-видимому, при охлаждении системы эти макромолекулы являются зародышами, на которых кристаллизуются цепи остального материала, образуя текстуру, промежуточную между *c*- и *a*-структурами. Аналогичная ситуация наблюдалась в работах [13–16] для композиции ПЭ – ПП и ПЭ – ПС.

Таким образом, установлено, что в композиции, в которой ПЭТФ образует ультратонкие волокна, а ПЭВП является матрицей, выше точки плавления последнего реализуется фазовый переход части кристаллов ПЭВП из орторомбической модификации в мезоморфное состояние с псевдогексагональной упаковкой цепей.

Доля макромолекул ПЭВП, претерпевающих структурное превращение, определяется количеством сшивок между компонентами, а также моментом введения сшивки (до и после ориентационной вытяжки).

Структура ПЭВП в композиции при охлаждении из температурной области существования мезофазы характеризуется отчетливо выраженной *c*-текстурой. При охлаждении волокна из области температур выше точки плавления мезофазы возникает сложная текстура, образование которой, по-видимому, определяется существованием частично ориентированного расплава ПЭВП при повышенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов Е. М., Купцов С. А., Попова Е. В., Махновский Ю. А. // Тез. докл. II Всесоюз. симпоз. «Жидкокристаллические полимеры». Сузdal', 1987. С. 13.
2. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 1961.
3. Антипов Е. М., Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 214.
4. Петухов Б. В. // Полиэфирные волокна. М., 1979. С. 272.
5. Чарлсби А. // Ядерное излучение и полимеры М., 1962. С. 240.
6. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2599.
7. Белоусов С. И., Годовский Ю. К., Антипов Е. М., Махновский Ю. А. // Хим. волокна. 1987. № 4. С. 38.
8. Daubeny R. de P., Bunn C. W., Brown C. F. // Proc. Roy. Soc. A. 1954. № 226. Р. 531.
9. Popov V. P., Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kuzmin N. N., Bezruk L. I., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 3. Р. 131.
10. Антипов Е. М., Купцов С. А., Ремизова А. А. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 156.
11. Попова Е. В., Антипов Е. М., Купцов С. А., Ремизова А. А. // Тез. всесоюз. совещ. «Новые возможности дифракционных методов». М., 1987. С. 66.

12. *Takahashi T., Inamura M., Tsuyimoto I.* // *J. Polymer Sci. B*. 1970. V. 8. № 9. P. 651.
13. *Nyshio Y., Yamane Y., Takashi T.* // *J. Macromolec. Sci. Phys.* 1984. V. 23. № 1. P. 17.
14. *Kojima M., Satake H.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1984. V. 22. P. 285.
15. *Gross B., Petermann J.* // *J. Mater. Sci.* 1984. V. 19. P. 105.
16. *Mencik Z., Plummer H. K., Van Oene H.* // *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 1972. V. 10. P. 507.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
19.X.1987

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

**STRUCTURE OF THE ORIENTED FIBER ON THE BASIS
OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE IN THE WIDE TEMPERATURE RANGE**

Antipov Ye. M., Belousov S. I., Godovskii Yu. K.

S u m m a r y

The changes of the microstructure of the compositional fiber on the basis of HDPE and PETP with elevated interaction between components in the 0-100% composition range under heating in isometric conditions in the 293-525 K temperature range have been studied by wide-angle X-ray analysis. In compositions with the HDPE matrix and PETP forming the ultrathin fibers the phase transition of HDPE from the orthorhombic modification into the mesomorphic state with pseudohexagonal chains packing is observed.