

УДК 541.64:539.2

А. А. Тураецкий, О. Ю. Зиновьева, М. Б. Константинопольская,  
В. А. Аулов, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННОГО  
ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ЭКСТРУЗИЕЙ  
В ВЫСОКОБАРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ**

Методами рентгенографии, калориметрии и электронной микроскопии исследовали строение линейного ПЭ, полученного экструзией в высокобарической фазе. Экструзия в таких условиях возможна благодаря малой вязкости материала, обусловленной его ЖК-строением, а экструдаты состоят из кристаллитов с выпрямленными цепями. Сдвиговые деформации в процессе экструзии не влияют на средний продольный размер кристаллита. Образцы обладают низкими механическими свойствами.

Хорошо известно, что получение высокопрочных изделий из гибкоцепных полимеров связано с признаком высокой степени ориентации кристаллитам, а также соединяющим их участкам макромолекул. Это состояние достигается различными способами, однако полученная структура неравновесна и стремится вернуться в исходное неориентированное состояние. Стабильность структуры имеет, таким образом, кинетический характер с экспоненциальной зависимостью скорости процесса разориентации от температуры. Это ведет к ухудшению механических свойств изделий со временем, а особенно с температурой.

Хорошо известно также, что для некоторых полимеров, в частности для линейного ПЭ, при определенных условиях существует особая термодинамически устойчивая высокобарическая фаза (ВБФ), в которой макромолекулы стремятся принять выпрямленные конформации. При охлаждении ПЭ из такого состояния полимер кристаллизуется с образованием так называемых кристаллитов с выпрямленными цепями (КВЦ) [1]. Имелось смысл попытаться получить ориентированное состояние полимера в ВБФ и сохранить его при охлаждении до комнатной температуры.

Известна практически одна попытка [2] получения КВЦ экструзией в ВБФ. В этой работе экструзию проводили при давлениях 400–460 МПа и температуре 227–234°. Интервал существования ВБФ в этих условиях составлял ~5°, а ошибка измерения температуры достигала ±2°, поэтому уверенно говорить о том, что экструзия проходила в ВБФ, по-видимому, нельзя. Это предположение тем более вероятно, что в момент продавливания заготовки через фильтр ее температура поднималась за счет термоупругого эффекта [3, 4].

Настоящая работа выполнена с целью получения ориентированного состояния линейного ПЭ в условиях ВБФ и выяснения роли сдвиговых деформаций при экструзии на образование КВЦ, их размер и ориентацию, а также на механические свойства полученных экструдатов. Во избежание отмеченных недостатков экструзию проводили (экструзионное отношение ~15) при 700 МПа. Интервал существования ВБФ при этом давлении составлял ~20°.

Использовали линейный ПЭ (менее 1 СН<sub>3</sub>-группы на 1000 атомов С) с плотностью 965 кг/м<sup>3</sup>,  $M=3\cdot10^5$  и ММР ~3,5. Заготовку для экструзии в виде цилиндра диаметром 6 и длиной 10 мм готовили в отдельной пресс-форме при 160–170° в течение 15 мин и давлении <100 МПа. Заготовку охлаждали до комнатной температуры вместе с пресс-формой на воздухе.

Экструзию проводили в аппарате, схематически изображенном на рис. 1. Предварительно собранный при комнатной температуре цилиндр 4 с заготовкой 5 и полностью сжатой пружиной 8 (усиление около 10<sup>3</sup> Н, давление на заготовку около 35 МПа) помещали в сосуд высокого давления при комнатной температуре. После заполнения этого сосуда силиконовой жидкостью и создания в нем предварительного давления ~500 МПа включали нагрев (нагреватель находился вне сосуда и на рис. 1 не показан) со скоростью 1 град/мин. К моменту достижения заданной температуры эксперимента  $T_g$  давление в сосуде поднималось до 700 МПа, затем его поддерживали в течение всего эксперимента, длившегося 1 ч. Ошибка поддерживания температуры составляла ±1 К. Следует отметить, что при таком способе подъема температуры и давления пересечение границы между ортотропической и ВБФ происходит, строго говоря, при давлении <700 МПа, однако это отклонение не превышает ошибки измерения, так что можно считать подъем температуры образца изобарическим. Охлаждение сосуда после выключения нагревателя происходило со скоростью 1 град/мин.

Фоторентгенограммы экструдатов в больших углах получали на установке УРС-2 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр). Малоугловые исследования проводили на дифрактометре КРМ-1 (CuK<sub>α</sub>-излучение). Размеры кристаллитов в продольном 002 и поперечном 110 направлениях вычисляли из полуширины соответствующих рефлексов с использованием методики эталона [5]. Запись профилей рефлексов осуществляли с помощью автоматизированного комплекса сбора и обработки информации «ДРОН-2 – Электроника ДЭ-28».

Теплофизические измерения проводили на приборе ДСМ-2 при скорости нагревания 6,25 град/мин. Ошибка при определении максимума на термограмме плавления при этом не превышала 0,5 К, ошибка измерения теплоты плавления составляла 2 Дж/г.

Макроскопическую плотность образцов измеряли в градиентных трубах толуолхлорбензол с погрешностью 0,001 г/см<sup>3</sup>.

Электронно-микроскопические исследования проводили в электронном микроскопе JEM-1000CX, используя метод палладиево-угольных реплик с низкотемпературных сколов. Образцы исследуемого ПЭ раскалывали лезвием бритвы вдоль направления экструзии при температуре жидкого азота. Палладий на образцы напыляли вдоль оси деформации под углом 30° к поверхности скола. Направление экструзии на микрофотографиях определяли по теням от извлеченного на реплике материала.

Дифференциальное распределение кристаллических областей по размерам строили на основании обработки пяти-семи фотографий для каждого из исследуемых экструдатов (~200 измерений).

Полученные результаты показывают, что экструзию ПЭ при давлении 700 МПа и заданной жесткости пружины можно было осуществить при температуре >261° (при  $T_g=261$ ° и времени выдерживания 1 ч полимер не продавливается через фильтру, а заполнял только ее конусную часть). При 262° экструзия полностью проходила за время ~1 мин (охлаждение образца без выдерживания сразу после достижения  $T_g=262$ °). Эти результаты означают, что при всех использованных в работе  $T_g$ , в течение ~60 мин происходил отжиг уже экструдированного материала.

Значение температуры экструзии было всего на 1–2 К выше температуры перехода ПЭ в ВБФ [6], т. е. экструзия ПЭ происходит в ВБФ, которая, как известно [7, 8], обладает ЖК-строением. Это в свою очередь означает, что сдвиговая вязкость в ПЭ резко снижается при переходе в ВБФ, и это снижение происходит всего в интервале 1–2 К (при абсолютном значении температуры перехода 535 К).

Дополнительным свидетельством того факта, что экструзия проходила после перехода полимера в ВБФ, служат результаты рентгеноструктурного анализа остатка заготовки (рис. 1), не прошедшей через фильтр.

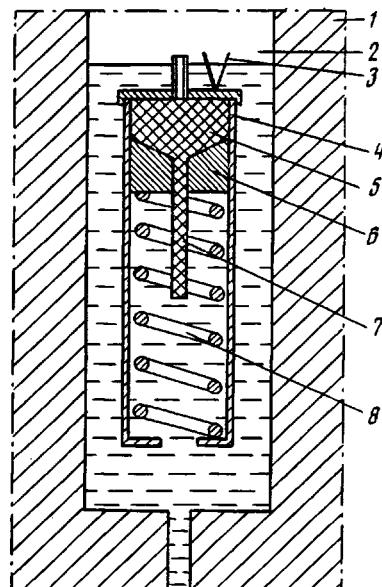


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для экструзии ПЭ в условиях ВБФ. Пояснения в тексте

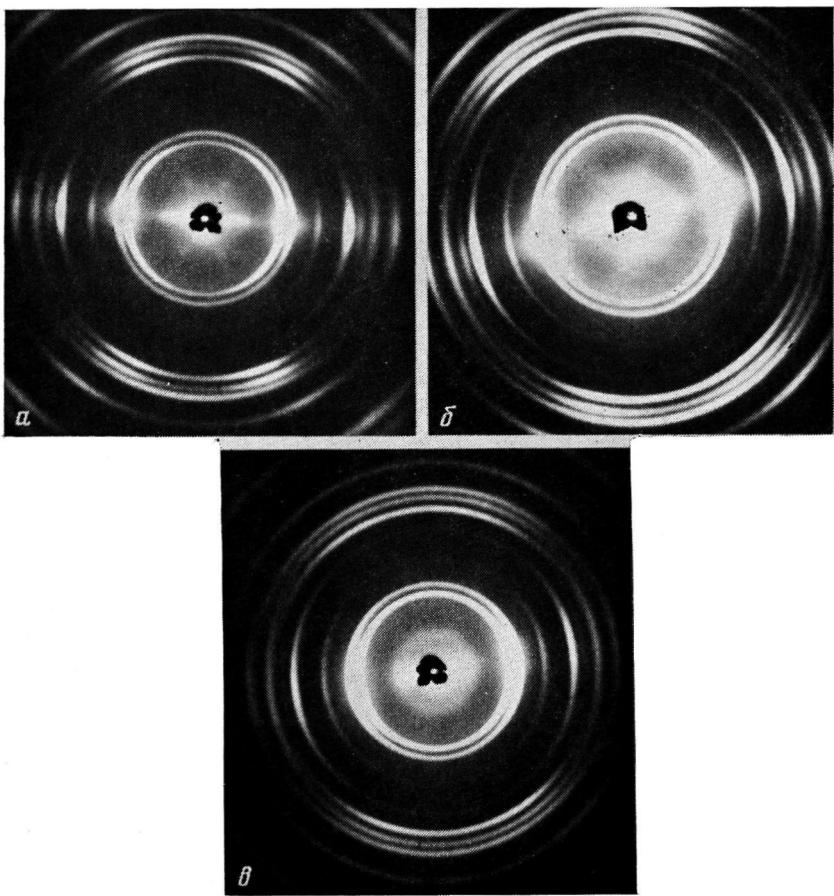


Рис. 2. Большеугловые фоторентгенограммы образцов, полученных при  $T_g = 262$  (а),  $268$  (б) и  $275^\circ$  (в)

ру при  $T_g = 262^\circ$ . Они показывают, что после охлаждения до комнатной температуры она имела кристаллиты с выпрямленными цепями, продольный размер которых составлял  $\sim 80$  нм и поперечный  $\sim 35$  нм. Такие размеры кристаллитов в ПЭ характерны для образцов, отожженных в ВБФ [6].

Экструдаты, полученные с щелевой фильтерой, представляют собой слегка изогнутые в плоскости полоски с острыми краями. Образцы довольно прозрачны, хрупки на излом, модуль упругости при растяжении не превышал 10 ГПа. При высоких  $T_g$  ( $270$ – $275^\circ$ ) образцы имели дополнительно волнобразные изгибы перпендикулярно плоскости пленки.

Анализ большеугловых фоторентгенограмм образцов, полученных при различных  $T_g$ , дает основания заключить (рис. 2), что кристаллиты в исследуемых образцах обладают орторомбической модификацией элементарной ячейки, причем присутствует также небольшое количество моноклинной модификации, появление которой обязано, по-видимому, сдвиговым деформациям в процессе экструзии полимера [1].

Текстур-рентгенограмма позволяет сделать вывод о наличии в образцах с-осевой ориентации кристаллов, которая ухудшается по мере увеличения  $T_g$ . Так, при  $T_g = 262$ – $268^\circ$  кристаллические рефлексы имеют вид размытых в азимутальном направлении дуг, а при  $270$ – $275^\circ$  – дебаевских колец со сгущениями интенсивности на слоевых линиях.

Несмотря на довольно высокое экструзионное отношение ( $\sim 15$ ), ориентация кристаллитов весьма несовершенна, очевидно, вследствие малой сдвиговой вязкости. Этот факт, а также ухудшение ориентации по мере

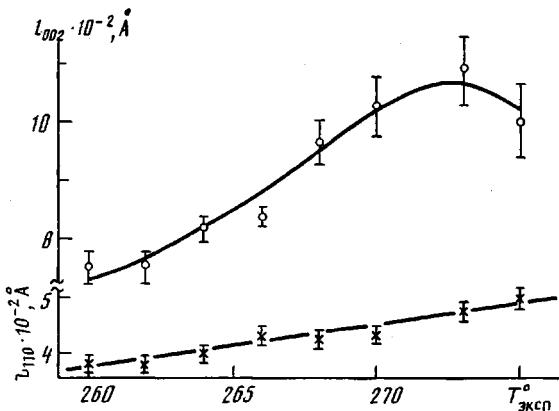


Рис. 3. Зависимость продольного  $l_{002}$  и поперечного  $l_{110}$  размеров кристаллитов в образцах от  $T_s$

увеличения температуры эксперимента еще раз подтверждают вывод о ЖК-состоянии ВБФ, сделанный в ряде спектроскопических работ [7, 8].

Следует также сказать об отсутствии аморфного гало на фоторентгенограммах исследованных образцов, что связано с высокой степенью кристалличности. Отсутствие же максимума на кривой малоуглового междионального рассеяния и отсутствие рефлексов на малоугловых фоторентгенограммах означают, что величина большого периода превышает предел разрешения малоугловых камер ( $\sim 100$  нм).

О высокой степени кристалличности  $W$  свидетельствуют также данные по теплоте плавления  $\Delta H$  и макроскопической плотности  $\bar{\rho}$  экструдатов (таблица). Значения плотности несколько выше приводимых в работе [2], в которой экструзию проводили в ВБФ. Это различие может быть связано с дополнительным в нашей работе отжигом при  $T_s$  образца, экструдированного при  $262\text{--}263^\circ$ .

Значения продольного  $l_{002}$  и поперечного  $l_{110}$  размеров кристаллитов в зависимости от  $T_s$  приведены на рис. 3. Даже при  $T_s=262^\circ$   $l_{002}$  достигает значительной величины ( $\sim 700$  Å), что почти вдвое превышает размер кристаллита, полученный в работе [2]. С увеличением  $T_s$  оба размера растут, что можно объяснить высокобарическим отжигом ориентированного при экструзии полимера. Отношение  $l_{002}/l_{110}$  характерно для образцов ПЭ с КВЦ [6].

Большая ( $\sim 10\%$ ) ошибка при измерении  $l_{002}$  обусловлена, на наш взгляд, тем, что полуширина рефлекса лишь на 3–4 угловых мин превышает полуширину первичного пучка рентгеновских лучей.

Свидетельством большой протяженности кристаллитов в направлении осей макромолекул является также хорошее разделение дублета  $K_\alpha$ -ли-

**Теплота плавления  $\Delta H_{пл}$ , плотность  $\bar{\rho}$  и положение максимума эндотермы плавления  $T_{пл}$  экструдатов, полученных при различных температурах**

$T_s^\circ$	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$W_{\Delta H}, \%$	$\bar{\rho}$ , г/см <sup>3</sup>	$W_{\bar{\rho}}, \%$	$T_{пл}^\circ$
275	280	97	0,993	94	146,5
273	—	—	0,995	96	—
270	—	—	0,991	92	—
268	275	96	0,994	95	146
266	—	—	0,993	94	—
262	270	92	0,989	90	145
260	—	—	0,987	89	—

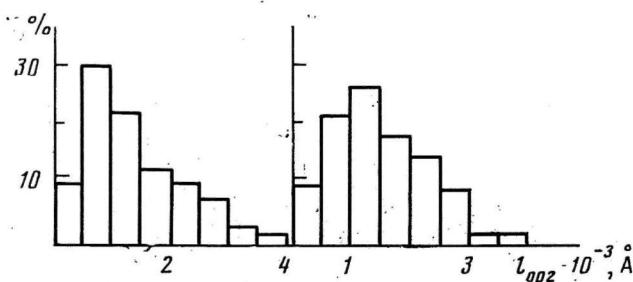
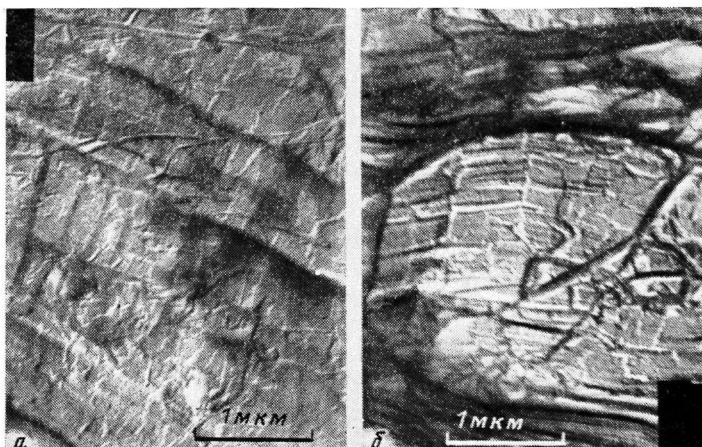


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии образцов и гистограммы ( $X$  – доля образцов данного размера) для  $T_g=264$  ( $l=1480$  Å) (а) и  $270^\circ$  ( $l=1380$  Å) (б)

ния на рефлексе 002, возможное только на очень узких дифракционных линиях.

Сравнение полученных в настоящей работе результатов с результатами работы [9] по отжигу предварительно ориентированного при атмосферном давлении линейного ПЭ показывает, что значения продольного размера кристаллита при одинаковых температурах различаются весьма незначительно для двух методик. Следовательно, сдвиговые напряжения, возникающие в момент продавливания образца через фильтр, не оказывают заметного влияния на конечный размер кристаллита, а объясняется это малой сдвиговой вязкостью полимера в ВБФ.

Полученные результаты дают основание более уверенно предположить, что в работе [2] экструзия проходила при более высоких температурах из-за подъема температуры в момент приложения дополнительного давления для продавливания заготовки (термоупругого эффекта [3, 4]).

Очевидно, что в поперечном сечении образца из-за трения о стенки фильтры существует градиент скорости течения полимера. Исходя из этого можно предположить, что в образцах существует широкое распределение кристаллитов по размерам, причем максимальные продольные размеры имеют кристаллиты, находящиеся в процессе экструзии в областях с максимальным градиентом скорости течения.

На рис. 4 показаны микрофотографии некоторых из исследованных образцов и гистограммы, полученные обработкой микрофотографий образцов для двух  $T_g$ . Сравнение с рентгеноструктурными данными показывает, что средние размеры кристаллитов, по данным электронной микроскопии, превосходят значения, полученные рентгеноструктурным анализом. Это различие хорошо известно [9] и объясняется отсутствием коррентности в кристаллита на всем протяжении в направлении оси с.

Полученные результаты позволяют заключить, что ВБФ представляет собой ЖК-состояние полимера, сдвиговая вязкость в котором намного ниже, чем в ромбической фазе, причем резкое снижение вязкости происходит в интервале 1–2 К в момент перехода от ромбической фазы к ВБФ. Низкое значение вязкости ВБФ ведет к двум следствиям: с одной стороны, к самой возможности экструзии ПЭ и ВБФ под воздействием относительно слабого усилия и получению ориентированных кристаллитов с выпрямленными цепями, а с другой – к относительно низкой степени ориентации кристаллитов.

В экструдатах размеры кристаллитов, полученных в данных экспериментальных условиях, не превышают соответствующих значений, полученных при отжиге под высоким давлением образцов, предварительно ориентированных при атмосферном давлении.

Авторы благодарят Б. И. Селихову за измерения теплоты и температуры плавления экструдатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вундерлих Б. Физика макромолекул.* М., 1976.
2. *Sahari J. B., Parsons B., Ward I. M.* // *J. Mater. Sci.* 1985. V. 20. № 1. P. 346.
3. *Gilmour I. W., Trainor A., Haward R. N.* // *J. Polymer Sci. Phys.* 1978. V. 16. № 7. P. 1277.
4. *Rodriquer E. L., Filisko F. E.* // *Polymer Engng Sci.* 1986. V. 26. № 15. P. 1060.
5. *Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н.* // *Высокомолек. соед.* А. 1977. Т. 16. № 7. С. 1681.
6. *Зубов Ю. А.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1975.
7. *Tanaka H., Takemura T.* // *Polymer J.* 1980. V. 12. № 6. P. 355.
8. *Yamatoto M., Miyagi H., Asai K.* // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 46. P. 1891.
9. *Чижмаков М. Б., Евко Э. И., Зубов Ю. А., Константинопольская М. Б., Бакеев Н. Ф., Чалых А. Е.* // *Высокомолек. соед.* А. 1976. Т. 18. № 5. С. 370.

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

Поступила в редакцию  
29.01.88

A. A. Turetskii, O. Yu. Zinov'eva, M. B. Konstantinopol'skaya,  
V. A. Aulov, Yu. A. Zubov, N. F. Bakeev

#### STRUCTURE AND PROPERTIES OF ORIENTED LINEAR POLYETHYLENE OBTAINED BY EXTRUSION IN HIGH-BARIC PHASE

##### Summary

Structure of linear PE obtained by extrusion in the high-baric phase has been studied by X-ray analysis, calorimetry and electron microscopy methods. Extrusion in these conditions is possible due to the small viscosity of a material because of its liquid crystalline structure, and extrudates consist of crystallites with straightened chains. The shear strains arising during extrusion do not affect the average longitudinal size of a crystallite. Samples have the low mechanical properties.