ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 32 1990 № 1

УДК 541.64:536.7:539.2

© 1990 Е. М. Антипов, С. А. Купцов, С. А. Белоусов, Е. В. Котова

СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ БИКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ, ОТОЖЖЕННЫХ ВЫШЕ ТОЧКИ ЕГО ПЛАВЛЕНИЯ

Методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах, электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование особенностей структуры полиэтилена, диспергированного различными способами (на стадии синтеза, через раствор и через расплав) в матрице другого полимера – ПП, ПЭТФ, ПС. Установлено, что способность матрицы оказывать ориентирующее воздействие при кристаллизации диспергированного в ней ПЭ определяется природой второго полимера, характером взаимодействия между компонентами, а также уровнем дисперсности ПЭ в композиции. От этих факторов зависит тип текстуры, возникающей в охлажденном после отжига материале, и механизм кристаллизации ПЭ.

Установлено [1–3], что нагревание выше температуры плавления ПЭ ориентированной бинарной полимерной смеси ПЭ – ПП, полученной различными способами (на стадии синтеза, через раствор или расплав), сопровождается сохранением исходной ориентации цепей ПЭ при повышенном взаимодействии между диспергированным веществом и ПП-матрицей. Аналогичные эффекты, хотя и менее ярко выраженные, наблюдались также для композиций ПЭ – ПЭТФ и ПЭ – ПС [4, 5]. В одном случае связь между компонентами обеспечивали макромолекулы диблок-сополимера, кристаллизующиеся соответствующими участками в кристаллических образованиях того или иного полимера [1–3], в другом – радиационные сшивки, возникающие в пограничном слое, разделяющем компоненты, при воздействии относительно небольших доз (~5 МГр) ионизирующего излучения [4–7].

При отсутствии таких взаимодействий, как это имеет место в исходных механических смесях, получаемых из расплава или раствора, или при разрушении таких связей (например, при нагревании композиции, полученной на стадии синтеза до температур, близких к точке плавления матрицы, после отжига выше $T_{пл}$ и возврата на комнатную температуру), наблюдается необратимое нарушение исходной ориентации цепей ПЭ с потерей признаков хорошо до этого выраженной *С*-текстуры.

Цель настоящей работы – изучение особенностей структуры ПЭ, возникающей в ориентированных бикомпонентных пленках и волокнах в результате отжига в изометрических условиях при температурах, превышающих равновесную $T_{пл}$.

Все исследуемые композиции независимо от способа смешения содержали 30 вес.% ПЭ. В качестве исходных компонентов использовали следующие полимеры: линейный ПЭВП с $\bar{M}_w=5\cdot10^5$ и изотактический ПП с $\bar{M}_w=1{,}5\cdot10^5$, полученные в лабораторных условиях, ПЭТФ и атактический ПС – промышленные образцы с характеристиками: $\bar{M}_w=1{,}2\cdot10^5$ и $\bar{M}_w=4{,}5\cdot10^5$ соответственно.

Для изучаемых систем приняты обозначения: К1 – полиолефиновая композиция ПЭ – ПП полимеризационного совмещения [8] с повышенным взаимодействием между компонентами; К2 – система ПЭ – ПП, полученная осаждением компонентов из 1%-ного раствора ксилола в процессе быстрого охлаждения [7]; К3 – смесь ПЭ – ПП, изготовленная многократным перепрессовыванием и вальцеванием порошкооб-

разных компонентов при 493 К [7]; К4 – композиция ПЭ – ПЭТФ, полученная смешением в расплаве на установке «Брабендер» с последующей экструзией на реоскопе «Чеаст-1000» [4]; К5 – бинарная система ПЭ – ПС, приготовленная экструзией расплава, согласно методике [5].

Исходные заготовки композиций К1, К2, К3 получали в виде пластин 0,05×0,01× ×0,005 м прессованием при 493 К и давлении 15 МПа. Одноосную ориентацию пленок проводили на разрывной машине горизонтального типа при температуре на несколько градусов выше $T_{пл}$ со скоростью $5 \cdot 10^3$ м/с вплоть до 20-кратных степеней вытяжки, с последующим охлаждением на воздухе. Ориентированные волокна композиций К4 и К5 получали на приборах «Чеаст-1000» и КВПД, согласно методикам [4, 5], с максимальными кратностями вытяжки 5 и 15 соответственно. Отжиг всех без исключения образцов проводили в изометрических условиях.

Фоторентгенограммы в больших углах дифракции снимали на установке «ИРИС-3,0» (Cu K_α, Ni-фильтр, плоская кассета) при 293 К. Малоугловые фоторентгенограммы снимали также при 293 К на аппарате с вращающимся анодом «Elliott-GX21» с точечной коллимацией первичного пучка и разрешением 100 нм.

Термограммы снимали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) «Du Pont-1090». Высокую скорость нагревания 20 К/мин применяли для предотвращения возможной усадки образца, находящегося в свободных, а не в изометрических условиях.

Электронно-микроскопические снимки получали на микроскопе «JEM-100C». Поверхность пленок обрабатывали плазменным травлением в кислородной среде. Использовали метод реплик с углеродным напылением в вакууме. Идентификацию компонентов осуществляли методом электронной микродифракции.

На рис. 1 представлены электронно-микроскопический снимок (*а*) и малоугловая фоторентгенограмма (*б*) ориентированной неотожженной композиции К1. Микродифракцией установлено, что темные «бусинкоподобные» ряды являются диспергированными частицами ПЭ в матрице ПП (более светлые области). Система представляет собой ламелярный кристалл, о чем свидетельствует каплеобразная форма рефлексов на меридиане малоугловой рентгенограммы. Оценка периодичности показала, что большой период превышает 50 нм и совпадает для обоих компонентов. Толщина образований ПЭ, имеющих резко анизодиметричную форму, порядка 200 нм. Размер «бусинки» вдоль оси ориентации, определяемый по морфологической картине, составляет 80 нм, что хорошо коррелирует с величиной большого периода, определенной по рентгеновским данным.

Типичные ДСК-термограммы композиций К1 и К2 при нагревании приведены на рис. 2. В первом случае картина имеет сложный характер и содержит четыре хорошо выраженных максимума. Первый пик локализован при 402 К, последний при 443 К, что соответствует плавлению ПЭ и ПП в «обычной» механической смеси К2. Происхождение двух других максимумов проанализировано в работах [1–3], в которых установлено, что при 424 К происходит фазовый переход ПЭ из орторомбической в псевдогексагональную модификацию, а при 433 К – плавление псевдогексагональной мезофазы ПЭ.

Анализ термограмм в сочетании с температурными рентгеновскими съемками [9] показывает, что при 413 К практически заканчивается плавление кристаллов ПЭ со сложенными цепями (тепловой эффект 99,7 кДж/ /кг, что составляет 36% суммарной теплоты плавления ПЭ). Процесс перехода в мезофазу окончательно завершается при 433 К (122 кДж/кг, что отвечает 44% суммарного теплового эффекта). Параллельно протекает процесс разрушения псевдогексагональной мезофазы, начинающийся при 420 К, достигающий максимума при 433 К и завершающийся к 450 К (53,7 кДж/кг, т. е. 20% суммарной энтальпии плавления ПЭ). Общий тепловой эффект, измеренный по трем первым максимумам на термограмме, составляет 275,4 кДж/кг, что соответствует, согласно работе [10], степени кристалличности порядка 94% в композиции К1.

Фазовый переход первого рода орторомбических кристаллов ПЭ в псевдогексагональную модификацию является, естественно, обратимым процессом. При охлаждении в системе с повышенным взаимодействием между компонентами К1 сохраняется исходная *С*-текстура, характерная для одноосно-ориентированного полимера. Иная ситуация наблюдается при отжиге композиции выше 450 К, когда завершилось плавление мезофазы ПЭ. Этот процесс, как оказалось, необратим, что указывает на исчезновение при столь высоких температурах прочных связей между дис-

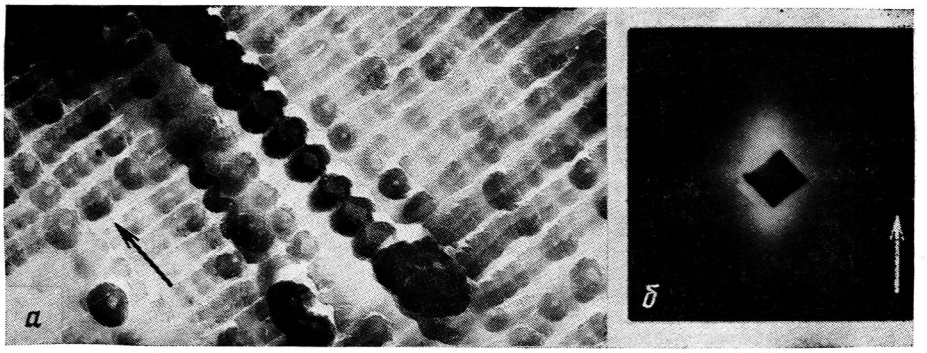

Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок (*а*) и малоугловая фоторентгенограмма (*б*) ориентированной неотожженной композиции К1, 293 К

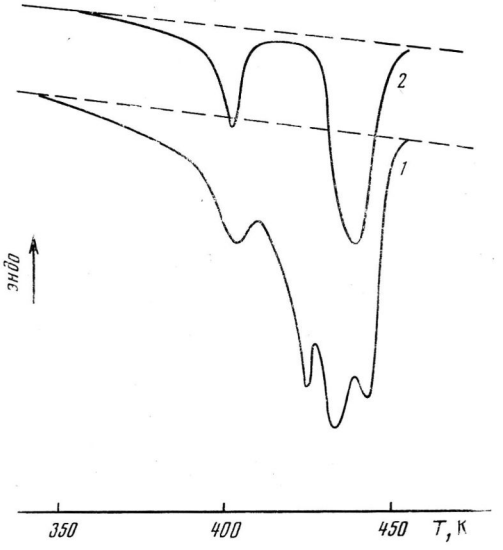

Рис. 2. ДСК-термограммы ориентированных композиций К1 (*1*) и К2 (*2*) при нагревании

пергированным веществом и матрицей. Это в свою очередь обусловлено началом активного плавления самого ПП. При охлаждении такой системы на рентгеновском снимке возникает картина, показанная на рис. 3 и свидетельствующая о необычном механизме кристаллизации ПЭ в подобных условиях с возникновением текстуры сложного характера.

В композициях К2 и К3 структурный переход ПЭ типа кристалл — мезофаза не обнаружен. При нагревании подобных систем на термограмме при 400 К наблюдается пик плавления ПЭ, при 455 К — завершение процесса плавления ПП. После охлаждения до комнатной температуры рентгенограммы подобных систем характеризуются картинами, аналогичными представленной на рис. 3 для К1. Таким образом, для бинарных смесей ПЭ — ПП независимо от способа получения композиции после отжига при достаточно высоких температурах и последующем охлаждении реализуется один и тот же тип текстуры ПЭ. Сложный характер структуры ПЭ, возникающий в ориентированных смесях при отжиге выше $T_{пл}$ ПЭ, обнаружен также в работах [11—14]. Однако во всех случаях дифракционные картины несколько отличались от полученной в данном случае.

Сравнение рентгенограмм исходных и отожженных пленок показывает, что рефлексы ПП практически не изменяют своего положения. Дифракционные картины ПЭ, напротив, существенно различаются. Так, рефлекс (020) локализован уже не только на экваторе, но и под азимутальным углом около 37° к меридиану. Рефлексы (110) и (200) также изменили

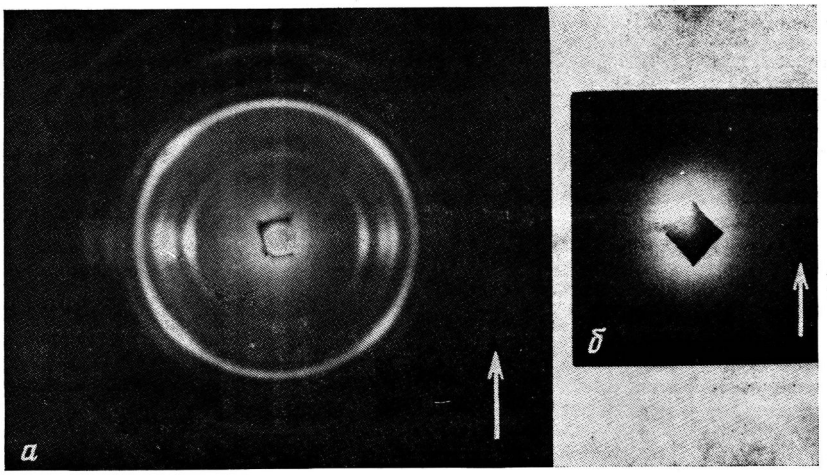

Рис. 3. Фоторентгенограммы в больших (*а*) и малых углах дифракции (*б*) композиции К1, отожженной при 450 К в течение 600 с

свое местоположение и образовали шеститочечные картины относительно центра рентгенограмм. При этом следует отметить, что частично все три рефлекса сохранились на экваторе, а частично образовали дебаевские кольца, что соответствует наличию в системе некоторой доли кристаллов с *С*-текстурой, с одной стороны, и изотропного материала — с другой.

Анализ рентгенограмм композиций К1, К2 и К3 показывает, что во всех трех случаях в системе помимо остатков кристаллов с *С*-текстурой и некоторой доли изотропного материала присутствуют по крайней мере еще два по-разному ориентированных набора кристаллитов ПЭ. Один тип структурных элементов ориентирован так, что вектор обратной решетки (200) направлен вдоль оси вытяжки, а вектор (020) — вдоль экватора рентгенограммы. Другие кристаллиты преимущественно ориентированы таким образом, что трансляция «*а*» элементарной ячейки составляет угол примерно 37° с экватором, а ось «*в*» — тот же угол с меридианом. Учет точечной симметрии относительно центра рентгенограммы и зеркального отражения в плоскости снимка относительно оси вытяжки позволяет отчасти представить пространственное расположение структурных элементов в виде ламелярных образований, часть которых ориентирована под углом 30—40° к направлению растяжения таким образом, что (110) кристаллографические плоскости перпендикулярны оси ориентации. Другая часть ламелярных кристаллов ориентирована поверхностью ламелей перпендикулярно этой оси.

Подобные представления подтверждаются малоугловым рентгеновским снимком, приведенным на рис. 3. Рентгенограмма в малых углах содержит шесть рефлексов калеобразной формы, два из которых локализованы на меридиане, а остальные четыре расположены под азимутальным углом 30—40° к экватору. Четырехточечная малоугловая картина рассеяния соответствует наличию скошенных слоев в композиции. Совпадение азимутальных углов в больших и малых углах дифракции указывает на то, что в слоевых образованиях вектор (200) перпендикулярен плоскости ламели, а вектор (200) и ось «*с*» лежат в этой плоскости. Рефлексы на меридиане отвечают рассеянию на ПЭ и ПП ламелярных кристаллах (рис. 1).

С целью получения более полного представления о структуре изучаемых объектов помимо прямой геометрии были осуществлены также боковой и торцевой виды съемки. В одном случае первичный пучок лежит в плоскости пленки-образца и перпендикулярен оси вытяжки, в другом — направлен вдоль оси. Полученные таким образом рентгенограммы (с приведенными схематическими изображениями рефлексов ПЭ) представлены на рис. 4.

Анализ показывает, что при боковой съемке получается дифракцион-

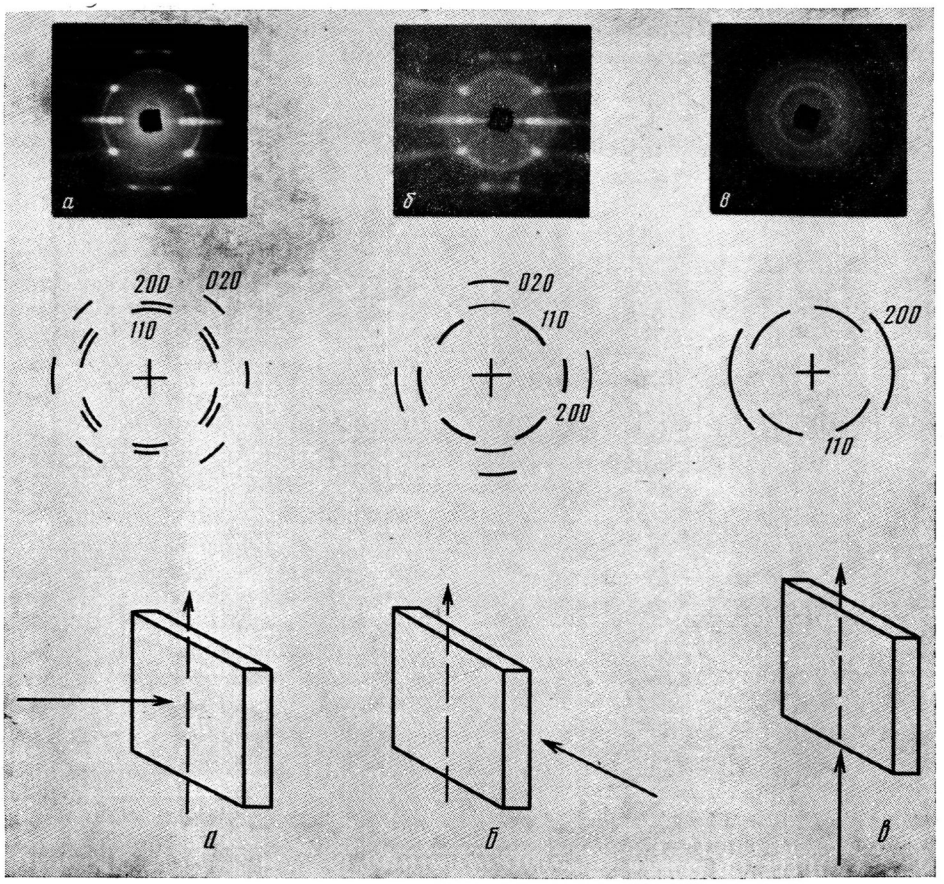

Рис. 4. Фоторентгенограммы композиции К2, отожженной при 428 К в течение 600 с: *а* – прямая съемка, *б* – боковая, *в* – торцевая

ная картина от семейства кристаллов, ось «*a*» которых направлена вдоль экватора, т. е. перпендикулярно оси вытяжки и плоскости пленки, а ось «*b*» — вдоль меридиана, т. е. параллельно этой оси. Отметим, что в первых двух случаях съемки (*а* и *б*) ось «*c*» всегда направлена вдоль первичного пучка.

Согласно электронно-микроскопическим данным (рис. 1), кристаллизация расплавленного ПЭ в композиции происходит в полостях ограниченного объема, заключенных внутри одноосно-ориентированной плоской пленки — матрицы ПП. По форме эти полости представляют собой сильно вытянутые в направлении оси ориентации области с поперечным размером, как указывалось выше, порядка 200 нм. Плоскостной характер образца обусловливает, по-видимому, на стадии растяжения некоторую сплюснутость полостей в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. Последнее предположение подтверждается фоторентгенограммой, полученной при съемке в торец (рис. 4, *в*).

Как можно видеть, основное отличие данной дифракционной картины от обычно получаемой для *С*-текстуры (набор колец равномерной интенсивности, концентрических относительно центра рентгенограммы) заключается в существенном сгущении интенсивности по дугам, расположенным вблизи меридиана (рефлексы (110)) и экватора (рефлексы (200)). Угловая ширина дуг по азимуту примерно одинакова для обоих рефлексов и составляет ~45°. Такой характер рентгенограммы можно объяснить сплюснутостью вдоль нормали к плоскости пленки морфологической единицы (полости), причем структурные элементы такого образования должны располагаться так, что большинство кристаллов ориентировано осью «*a*» перпендикулярно плоскости пленки-образца. Отметим, что и в дан-

ном случае приходится констатировать, что ось «*c*» направлена преимущественно вдоль рентгеновского пучка, что в сочетании с первыми двумя случаями указывает на наличие симметрии, близкой к сферической.

Можно также высказать предположение о сплюснутости морфологических единиц ПЭ не только в направлении, перпендикулярном плоскости пленки-образца, но и вдоль оси растяжения. Действительно, в работе [13] показано, что в этом направлении развиваются значительные напряжения, приводящие к одноосному сжатию расплавленных включений ПЭ со стороны ПП-матрицы, возникающие сразу же в начале охлаждения. Следовательно, в данном случае может иметь место разновидность ориентационной кристаллизации под действием аксиально действующих сил, в результате чего возникают выделенные направления под азимутальным углом порядка 37°.

Учитывая возможность эпитаксиального механизма кристаллизации ПЭ на поверхности ориентированного ПП [11], совокупность полученных данных можно объединить в следующую схему (рис. 5). Включения расплавленного ПЭ, подверженные всестороннему сжатию со стороны матрицы, в свою очередь оказывают давление на ее стенки, проминая их в «слабых» местах. Анизодиметричные образования ПЭ утрачивают «веретеноподобную» форму, приобретая волнообразный профиль стенки.

На поверхности ПП, как на гетерогенных зародышах, ПЭ эпитаксиально кристаллизуется. Процесс протекает таким образом, что ось «*c*» укладывается вдоль поверхности раздела между компонентами, а ось «*a*» — перпендикулярно данному направлению. Рост кристалла развивается от стенки к оси полости, причем фронт кристаллизации останавливается в результате столкновения с другим таким же фронтом, растущим в обратном направлении. Получающаяся при этом морфологическая картина напоминает «нитки бусинок», ориентированных вдоль оси растяжения. Структурные элементы такой нитки сплюснуты в направлении, перпендикулярном оси пленки-образца, а также в направлении оси растяжения. Резюмируя результаты исследования композиций К1, К2 и К3, можно констатировать, что после отжига подобных систем выше $T_{пл}$ и последующего охлаждения наблюдается эпитаксиальная кристаллизация расплавленных частиц ПЭ на поверхности ориентированного ПП с образованием текстуры сложного характера.

Естественно выяснить, является ли описанный выше механизм универсальным, не зависящим от природы второго компонента. С этой целью аналогичные эксперименты проделаны на композициях К4 и К5, в которых в качестве матрицы выступают ПЭТФ и ПС соответственно. Чтобы избежать дополнительных сложностей, связанных с наличием плоскостной текстуры в пленках, эти образцы исследовали в виде волокон.

Отметим, что при наличии повышенного взаимодействия между компонентами в системах К4 и К5 при нагревании выше $T_{пл}$ в изометрических условиях также зафиксировано структурное превращение ПЭ кристалл — мезофаза. Однако этот эффект выражен значительно слабее, чем в композициях ПЭ — ПП. Для системы К4 это связано с низкими кратностями вытяжки, поскольку и ПЭТФ, и композицию на его основе не удается растянуть более чем в 5 раз. В системе К5 роль матрицы выполняет аморфный полимер, находящийся при температурах отжига выше точки стеклования. Поскольку ПС находится в вязкотекучем состоянии, несмотря на относительно высокие кратности растяжения исходной композиции, эффект перехода едва удается зафиксировать в течение короткого промежутка времени при быстром нагревании выше $T_{пл}$.

При охлаждении до 293 К систем К4 и К5 из состояния, в котором мезофаза еще наблюдалась, исходная *C*-текстура ПЭ частично восстанавливается, что связано с кристаллизацией расплава на сохранившихся в ориентированном состоянии небольшой доли распрямленных цепей ПЭ, как на зародышах. При нагревании выше температуры перехода мезофаза — изотропный расплав всего лишь на несколько градусов и последующем охлаждении возникает текстура (рис. 6), являющаяся промежуточной стадией структурной перестройки между *A*- и *C*-текстурами. Подобные явле-

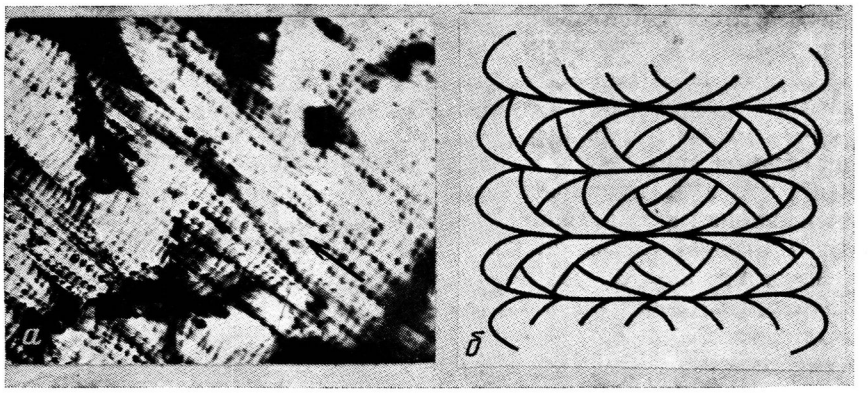

Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок (*а*) и схематическое изображение фрагмента структуры (*б*) композиции К3 после отжига выше точки плавления ПЭ

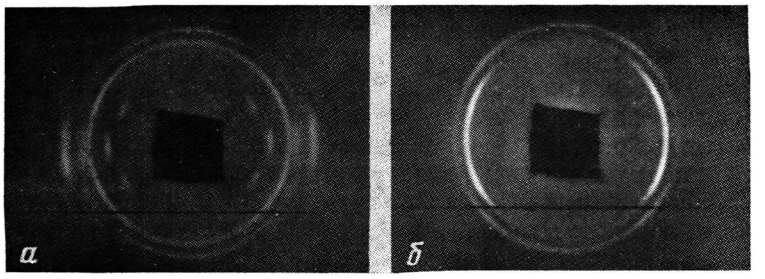

Рис. 6. Фоторентгенограммы композиций К4 (*а*) и К5 (*б*), отожженных при различных температурах выше точки плавления ПЭ, 293 К

ния встречаются на определенной стадии усадки при отжиге ориентированного ПЭ в свободных условиях вблизи $T_{пл}$ [15]. Аналогичный эффект имеет место в зоне перехода изотропного образца в шейку при одноосном растяжении [15]. При значительном перегреве композиций К4 и К5 выше $T_{пл}$ наблюдается полная изотропизация ПЭ-компонента в системе.

Таким образом, текстура сложного характера, описанная выше, свойственна лишь системе ПЭ — ПП и определяется эпитаксиальным характером кристаллизации расплавленного ПЭ на поверхности ориентированного ПП. В композициях на основе ПЭТФ и ПС эпитаксия ПЭ отсутствует.

В заключение авторы выражают благодарность Л. И. Безруку за получение электронно-микроскопических снимков, Т. Е. Гроховской за получение ДСК-термограмм и В. П. Попову за любезно предоставленные для исследования образцы серии К1 — К3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попов В. П., Антипов Е. М., Купцов С. А., Кузьмин Н. Н., Безрук Л. И., Френкель С. Я.* // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 3. P. 131.
2. *Купцов С. А., Антипов Е. М., Ремизова А. А., Попов В. П.* // Коллоид. журн. 1984. Т. 47. № 4. С. 791.
3. *Попов В. П., Купцов С. А., Антипов Е. М., Ремизова А. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 723.
4. *Антипов Е. М., Белоусов С. А., Годовский Ю. К.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 845.
5. *Красникова Н. П., Котова Е. В., Кечекьян А. С., Борисенкова Е. К., Антипов Е. М., Купцов С. А., Пельцбауэр З., Древаль В. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1279.
6. *Антипов Е. М., Купцов С. А., Попов В. П., Павлов С. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 466.
7. *Антипов Е. М., Купцов С. А., Ремизова А. А., Попов В. П.* // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 126.

8. *Попов В. П., Неткач Л. А., Давыдова Л. А., Волошин И. А., Белозеров В. В.* // Пласт. массы. 1977. № 9. С. 69.
9. *Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kulichikhin V. G., Tur D. R., Plate N. A.* // Makromolek. Chem. 1988. Macromolec. Symp. 1989. V. 26. P. 69.
10. *Kojima M., Satake H.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 2. P. 285.
11. *Broza G., Rieck U., Kawaguchi A., Petermann J.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 2623.
12. *Gross B., Petermann J.* // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. № 1. P. 105.
13. *Nishioy Y., Yamane J., Takahashi T.* // J. Macromolec. Sci. Phys. 1984. V. 23. № 1. P. 17.
14. *Mencik Z., Plummer H. K., Van Oene H.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1972. V. 2. № 10. P. 507.
15. *Герасимов В. И.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1969. 183 с.

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

Поступила в редакцию
08.08.88

Ye. M. Antipov, S. A. Kuptsov, S. A. Belousov, Ye. V. Kotova

STRUCTURE OF POLYETHYLENE IN ORIENTED BICOMPONENT BLENDS ANNEALED ABOVE ITS MELTING POINT

Summary

Pecularities of the structure of PE dispersed by various ways (on the stage of synthesis, through the melt and through the solution) in a matrix of another polymer (PP, PETP, PS) have been studied by wide- and small-angle X-ray analysis, electron microscopy and DSC methods. The capacity of a matrix to have an orientating action during crystallization of dispersed PE is shown to depend on the nature of the second polymer, on the character of interaction between the components and on the degree of PE dispersity in the composition. These factors affect the texture type manifested in the material cooled after annealing and the mechanism of crystallization of PE.