

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Е. М. Антипов, Е. В. Попова, Э. И. Френкин,
Ю. Я. Подольский, А. А. Буният-заде

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ

Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной и оптической микроскопии, динамических механических испытаний, ДСК и плотностных измерений изучены одноосно-ориентированные пленки линейного ПЭ средней плотности, а также образцы, подвергнутые воздействию высоких давлений при нагревании. Исследуемые полимеры легко ориентируются до высоких кратностей вытяжки (~40) и обладают повышенными механическими характеристиками. Структура и морфология подобного материала типичны для сверхвысокомодульных полимеров. При нагревании исходного образца под давлением начиная с 4–5 кбар наблюдается фазовый переход орторомбических кристаллитов в псевдогексагональную мезофазу. Охлажденный материал обладает почти 100%-ной кристалличностью и продольными размерами кристаллитов ~100 нм.

ПЭ средней плотности (ПЭСП) состоит из линейных макромолекул с небольшим содержанием строго калибранных (не превышающих десяти атомов углерода) ответвлений [1]. Посредством простого одноосного растяжения при оптимальной температуре нам удалось получить полимерный материал с повышенными механическими характеристиками, не прибегая к известным более сложным технологиям, таким, как гель-формование [2], ориентационная кристаллизация [3], твердофазная экструзия [4], растяжение матов [5] и т. д.

Задачей данной работы явилось изучение особенностей структуры ориентированных образцов ПЭСП, полученных на различных катализитических системах, а также сравнительный анализ строения высокоориентированного полимера и изотропных образцов того же материала, подвергнутого нагреванию при высоких давлениях. Известно [6, 7], что именно в последнем случае образуется система, содержащая так называемые кристаллы с выпрямленными цепями (размеры которых превышают 100 нм), обладающая высокой степенью кристалличности. Такой материал обладает близкими к теоретическим механическим параметрами. Данный тип структуры можно считать своего рода эталоном, с которым полезно сравнивать строение других полимеров для выяснения степени достижения идеальной ситуации.

Исследовали ПЭСП, полученный на различных катализитических системах: Mg, Al, Ti (образец 1); Ti, Mg (образец 2) и Ti, Cr (образец 3). Методика синтеза описана в работах [8, 9]. Индексы расплавов полимеров составляли 2,0; 4,0 и 4,3 соответственно, плотность трех типов ПЭСП оказалась одинаковой и равной 935 ± 5 кг/м³.

Гранулированные полимеризаты прессовали при 450–460 К и давлении 200 бар. Из полученных пленок, толщиной $3 \cdot 10^{-3}$ м, вырубали заготовки в форме лопатки. В соответствии с методикой [10] рабочая область образцов составляла $3 \times 10 \times 5$ мм. Одноосное растяжение проводили на специально сконструированной машине горизонтального типа с воздушным термостатом (точность поддержания температуры ± 2 К). Скорость деформации подбирали оптимальной [10], она составляла величину $\sim 0,1$ мм/с.

Рентгенограммы в широких углах дифракции получали при 293 К на установке ИРИС-3,0 ($\text{Cu}K\alpha$, Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы записывали как вдоль экватора, так и вдоль меридиана рентгенограмм на дифрактометре ДРОН-3,0 ($\text{Cu}K\alpha$, изогнутый кварцевый кристалл-монохроматор на первичном пучке [11]). В обоих случаях применяли съемку на просвет.

Плотность определяли при 293 К методом градиентных труб в системе вода –

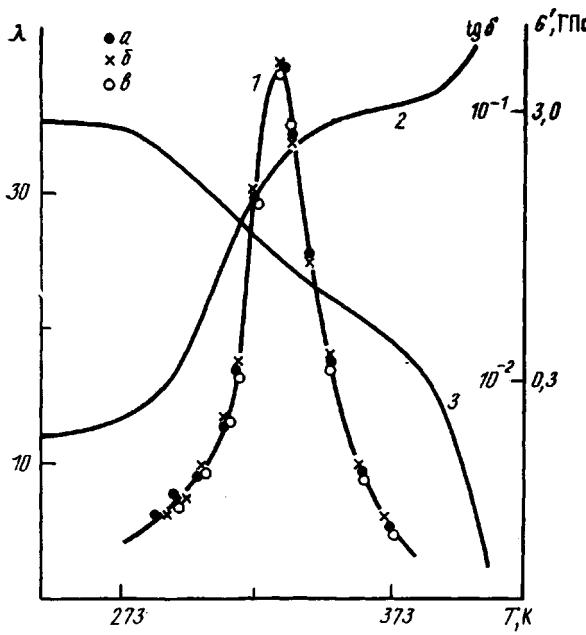


Рис. 1. Зависимости максимальной кратности вытяжки λ (1), тангенса механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (2) и модуля упругости G' (3) от температуры для образцов ПЭСП 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

этиловый спирт с точностью ± 5 кг/м³. Динамические механические испытания проводили на установке КГПИ [12] с собственным периодом 88 мс, разрешением по тангенсу механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ $2 \cdot 10^{-4}$, в моночастотном одноМодовом режиме со скоростью нагревания 10^{-2} К/с. Прочностные механические испытания проводили на разрывной машине «Инстрон 1122». Для получения электронно-микроскопических снимков использовали микроскоп «Джеол JSM-35» (образцы предварительно напылили золотом). Температуру плавления определяли на дифференциальном сканирующем калориметре «DSC-7 Перкин – Ельмер» со скоростью нагревания $1/3$ К/с.

Влияние гидростатического давления (до 8 кбар) на структуру ПЭСП изучали с использованием специальной камеры высокого давления [13]. Образцы полимера нагревали до плавления и охлаждали (скорость нагревания и охлаждения 10^{-2} и $5 \cdot 10^{-2}$ К/с соответственно) в изобарических условиях. При этом получали зависимости удельного объема от температуры, по которым определяли границы фазовых переходов. После охлаждения образцы полимера подвергали рентгеноструктурному анализу.

На рис. 1 представлены результаты динамических механических испытаний исходного изотропного ПЭСП (образец 1) и зависимость максимальной кратности вытяжки λ_{\max} от температуры. Характер обнаруженных закономерностей одинаков для трех типов образцов.

Кривая $\lambda=f(T)$ носит ярко выраженный экстремальный характер. Максимум в области 333 К, наблюдаемый для всех образцов ПЭСП, отвечает необычно высоким величинам кратности вытяжки ~ 40 . В этом же температурном интервале наблюдается релаксационный переход (α -релаксация), о котором свидетельствует поведение модуля упругости G' и $\operatorname{tg} \delta$. Согласно литературным данным [14–16], механизм этого процесса до конца не ясен, однако многие авторы связывают его с увеличением внутрикристаллитной подвижности цепей. Безотносительно к выяснению природы этого явления практическую ценность в данном случае имеет возможность вытяжки исследуемых объектов при оптимальной температуре до высоких величин деформации.

Рентгенограммы растянутых при 333 К до различных кратностей λ образцов ПЭСП представлены на рис. 2, а. Процесс деформации изотропного полимерного материала протекает с образованием на начальной стадии промежуточной a -текстуры с переходом (при $\lambda \sim 5$) к c -аксиальной текстуре (1). При дальнейшем повышении кратности (вплоть до $\lambda=25$) ориен-

тация полимерных цепей улучшается, о чем свидетельствует уменьшение азимутальной полуширины соответствующих рефлексов (2). Образец все еще остается частично кристаллическим: на рентгенограмме выявляется изотропное аморфное рассеяние, доля которого по мере увеличения деформации снижается. При высоких $\lambda > 25$ (3) аморфное гало на рентгенограмме практически исчезает.

В ориентированных образцах ПЭСП становится заметным разделение диффузного рассеяния от некристаллической фазы на две составляющие — ориентированную и изотропную, аналогично тому, как наблюдали для ПЭ других видов [17]. Диффузный максимум, отвечающий первой компоненте, локализован в экваториальной области рентгенограммы, рассеяние от второй равномерно распределено по дебаевскому кольцу. На рис. 3, а представлены зависимости положений аморфных пиков $2\theta^\circ$ от азимутального угла для полимеров различной кратности вытяжки. Характер кривых с ростом λ сохраняется неизменным, однако по мере увеличения деформации образца положения аморфных максимумов смещаются в сторону больших дифракционных углов, меньших расстояний (рис. 3, б). Иными словами, плотность упаковки обеих некристаллических фракций повышается.

С ростом λ снижается также суммарное рассеяние от некристаллических компонент, причем при достаточно высоких степенях растяжения интенсивность аморфного максимума на меридиане становится существенно меньше, чем на экваторе. С использованием методики, предложенной в работе [17], была проведена оценка долей изотропной и ориентированной аморфных компонент, а также степени кристалличности. Результаты представлены на рис. 4. Доля кристаллической фазы практически линейно увеличивается с ростом λ , причем различия для всех трех образцов мало существенны и проявляются лишь при невысоких деформациях. Изменение наклона прямой наблюдается при деформации 2500%. Именно на этой стадии, как будет видно ниже, принципиально меняются структура и морфология системы. Изотропная аморфная компонента практически исчезает при достижении $\lambda \sim 25$. Доля ориентированной аморфной компоненты до этого момента почти не меняется и лишь при дальнейшем увеличении степени вытяжки уменьшается до нескольких процентов.

Согласно работе [17], ориентированная аморфная составляющая является внутрифибриллярной переходной областью между кристаллической и аморфной (истинно жидкоподобной) фазами и локализована преимущественно на торцах кристаллитов. С этой точки зрения совокупность полученных экспериментальных данных можно трактовать следующим образом. По мере увеличения кратности вытяжки продольный размер кристаллитов должен увеличиваться вследствие перемещения дефектного фронта кристаллизации — переходной области на торце кристаллитов — в глубь аморфной прослойки. При достаточно высоких степенях деформации можно ожидать практически полной кристаллизации бывших аморфных областей, которые по-прежнему остаются зоной скопления дефектов, вытесняемых кристаллом на поверхность. Следует ожидать, что наличие в полимере дефектных закристаллизованных областей приведет к уширению экваториальных рефлексов на рентгенограмме и, возможно, к азимутальному их размытию вследствие большей их разориентации. Именно это, как оказалось, наблюдается в действительности.

Зависимости структурных параметров, характеризующих кристаллическую фазу, представлены на рис. 5. Параметры элементарной ячейки b и c с ростом λ практически не меняются. Параметр a немного растет, что свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической решетки по мере растяжения полимера (рис. 5, а).

Поперечные размеры кристаллитов (рис. 5, б) при увеличении степени деформации вплоть до $\lambda \sim 40$ остаются неизменными (~ 12 нм), тогда как продольные заметно возрастают, приближаясь к 50 нм. Это свидетельствует об увеличении длины складки в системе или, иными словами, о все большем разворачивании цепей полимера, с одной стороны, и о продви-

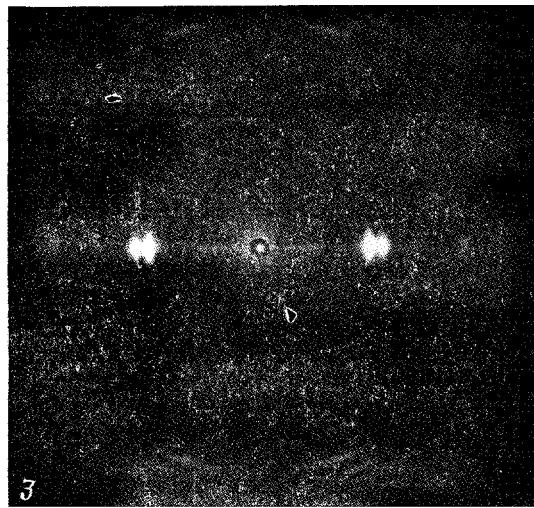
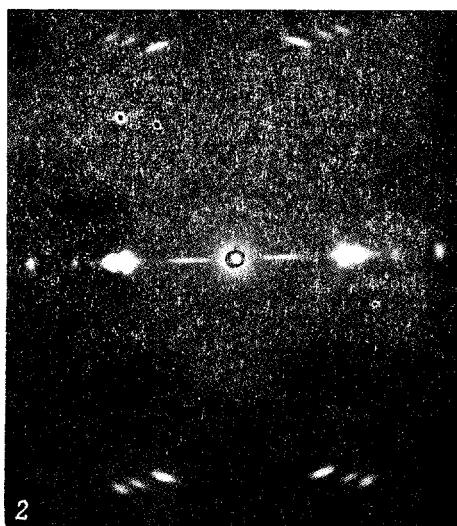
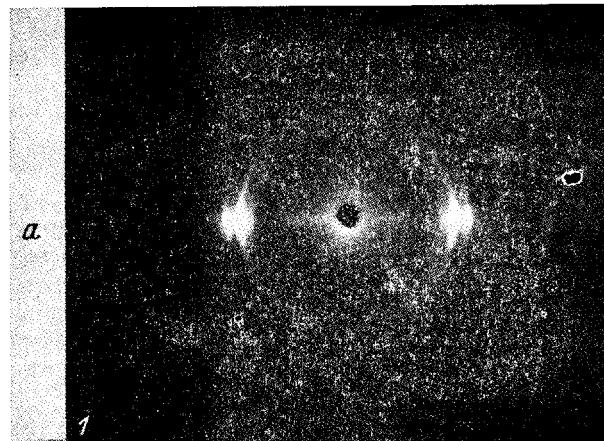


Рис. 2а

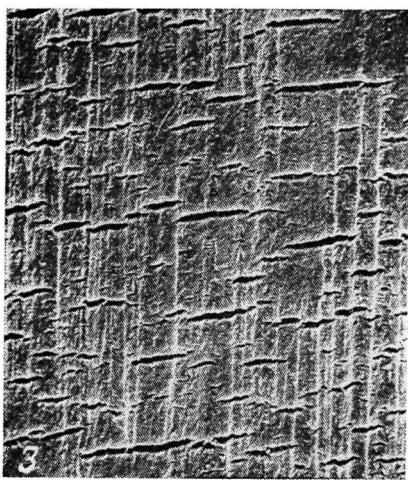
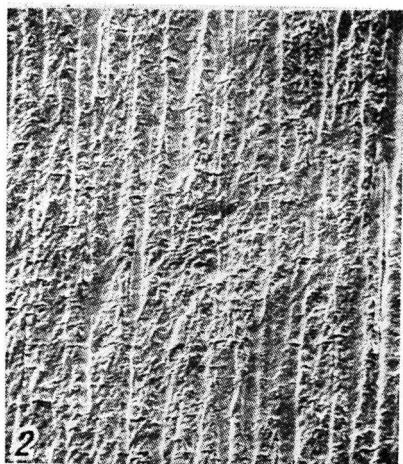
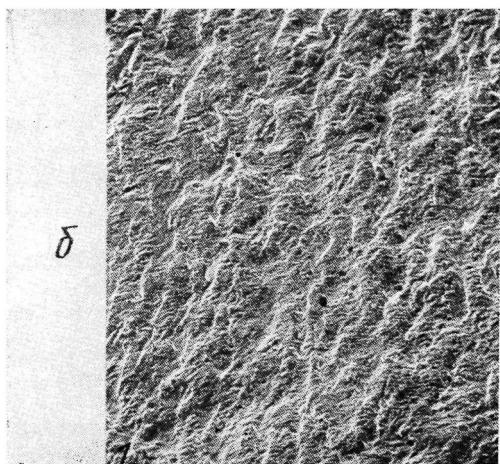


Рис. 2. Рентгенограммы (а) и электронно-микроскопические снимки (б) ориентированного образца ПЭСП 1, одноосион вытянутого до $\lambda=5$ (1), 25 (2) и 40 (3)

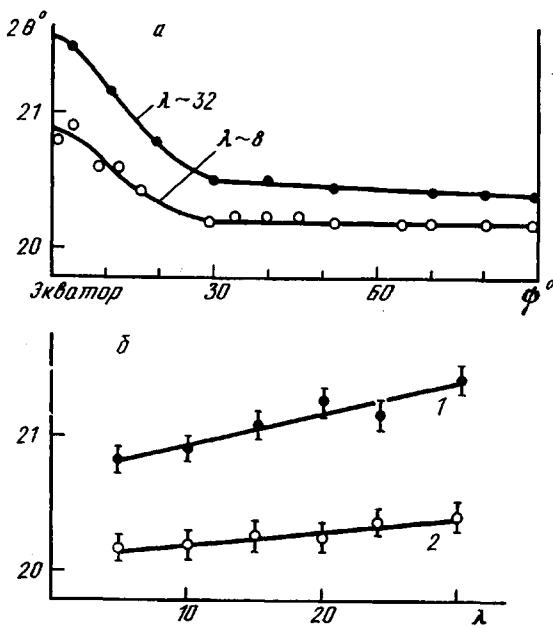


Рис. 3. Зависимости положения диффузного максимума $2\theta = 20^\circ$ от азимутального угла ϕ (а) и кратности вытяжки λ (б) образца ПЭСП 1: 1 – переходная компонента, 2 – аморфная фаза

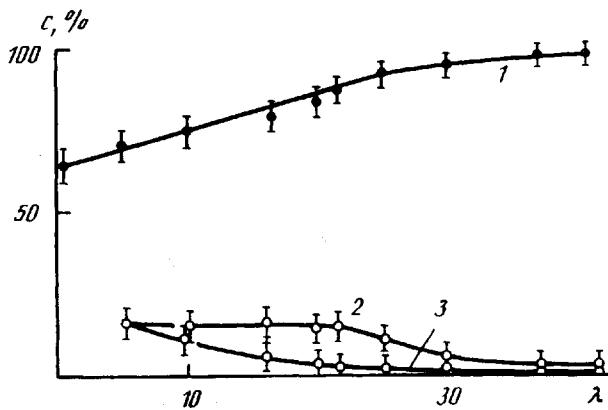


Рис. 4. Содержание кристаллической (1), переходной (2) и аморфной (3) компонент в ПЭСП, деформированном до различных кратностей вытяжки λ

жении фронта кристаллизации в глубь внутрифибриллярной аморфной фазы – с другой. Зависимость азимутальной полуширины экваториальных рефлексов $\Delta\phi = f(\lambda)$ носит ярко выраженный экстремальный характер (рис. 5, в). Разориентация кристаллитов в системе аномально возрастает после достижения $\lambda = 25$, что, на наш взгляд, указывает на образование кристаллических областей внутрифибриллярного характера (бывшие аморфные прослойки). Форма рефлексов становится сложной (рис. 2). Создается впечатление, что на узкие точечные пики, соответствующие рассеянию высокоориентированного материала, налагаются несколько размытые по дебаевским кольцам максимумы, отвечающие рассеянию на более разориентированных кристаллитах.

Наконец, как уже отмечалось, степень кристалличности существенно возрастает по мере деформации образца, увеличивается также и плотность упаковки некристаллических компонент. Однако валовая плотность образца (рис. 5, а) начиная с $\lambda \sim 25$ резко падает, достигая при $\lambda \sim 40$ аномально-

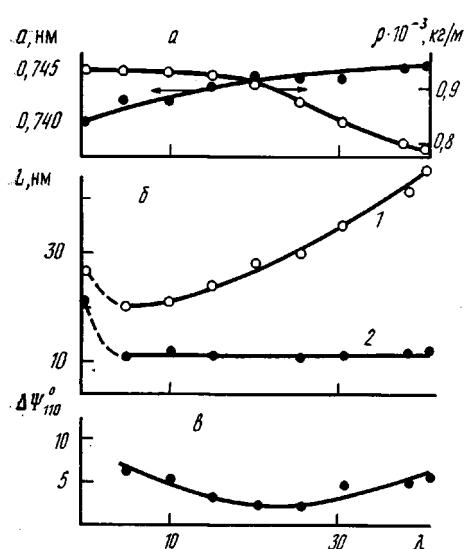


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости параметра элементарной ячейки α и плотности ρ (а), а также продольных (1) и поперечных (2) размеров кристаллитов L (б) и азимутальной полуширины рефлекса $\Delta\Phi_{110}$ (в) ориентированного ПЭСП от кратности вытяжки λ

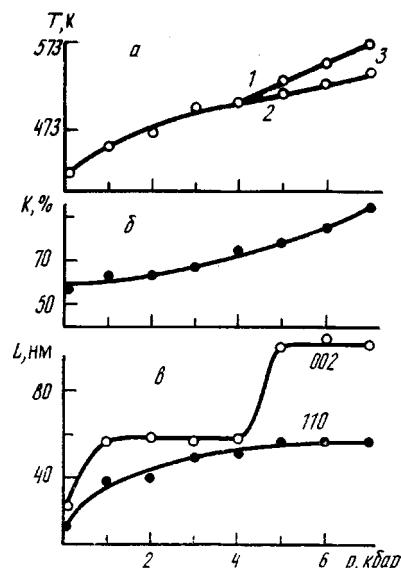


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости температуры фазового перехода T (а), степени кристалличности K (б), а также продольных (002) и поперечных (110) размеров кристаллитов L (в) ПЭСП от величины гидростатического давления p

низкого (ниже плотности расплава ПЭ) значения $795 \text{ кг}/\text{м}^3$. Напрашивается вывод: полимер при высоких степенях растяжения становится пористым. Этот вывод подтверждается электронно-микроскопическими данными (рис. 2, б).

Анализируя приведенные результаты, можно утверждать, что структура ориентированного ПЭСП при относительно малых ($\lambda < 25$) и больших ($\lambda > 25$) кратностях вытяжки существенно различается. При низких величинах деформации это обычная фибриллярная структура частично кристаллического полимера. При высоких величинах деформации совокупность экспериментальных данных позволяет констатировать следующее: система состоит из кристаллической (80–95 %) и внутрифибриллярных ориентированной (до 15 %) и изотропной (до 5 %) аморфных компонент; с ростом кратности вытяжки дефектность кристаллической решетки возрастает незначительно, тогда как степень кристалличности заметно повышается, однако валовая плотность материала в целом существенно снижается, система становится пористой; азимутальное размытие и сложный характер экваториальных рефлексов свидетельствуют о существовании высокоориентированных кристаллов с относительно выпрямленными цепями и относительно разориентированных кристаллитов, образовавшихся в результате кристаллизации внутрифибриллярных аморфных областей.

Модуль упругости и предел прочности образцов ПЭСП, одноосно вытянутых в 40 раз, составляют соответственно величины 40 и 1,6 ГПа. Высокоориентированные образцы двулучепреломляют и дают радужные текстуры в поляризованном свете. Температура плавления полимера, находившегося в изометрических условиях, повышается до 415 К.

Проследим влияние высоких гидростатических давлений на структуру ПЭСП и сравним характеристики получаемого материала со структурными параметрами полимера, образующегося при одноосной деформации. На рис. 6 представлена зависимость температуры фазового перехода (диаграмма давление p – температура T) для ПЭСП. Согласно литературным данным [6, 7], область 1 отвечает расплавленному состоянию поли-

мера, область 2 – существованию орторомбических кристаллитов, а область 3 – мезофазному состоянию типа «кондис-кристалла» [18] с псевдо-гексагональной упаковкой макромолекул [19]. Здесь же приведены зависимости степени кристалличности, а также поперечных и продольных размеров кристаллитов после отжига образцов при повышенных давлениях в области 3 диаграммы $p-T$. Охлаждение под давлением до комнатной температуры приводит к образованию системы с почти 100%-ной степенью кристалличности, содержащей кристаллы с развернутыми цепями. Сравнение их размеров (рис. 6) с размерами кристаллических образований высокоориентированного ПЭСП (рис. 4) показывает, что в последнем случае структура полимера еще далека от ситуации, реализующейся при кристаллизации под высокими давлениями. Именно поэтому величины механических характеристик (модуля и прочности), хотя и высокие, но все же не близкие к теоретическим значениям. Температуры плавления высокоориентированного образца и образца, отожженного под высоким давлением, составляют 415 и 418 К (изометрические условия) соответственно, что также указывает на относительное несовершенство структуры ПЭСП после растяжения в 40 раз. Тем не менее, несмотря на отмеченные обстоятельства, при относительно простых технологических операциях получается материал, близкий по структуре и свойствам к высокомодульному ПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schonterden P., Vandermarliere M., Riekel C., Koch M. H. J., Groeninckx G., Rey-naers H. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 1. P. 237.
2. Lemstra P. J., van Aerle N. A. J. M., Bastiaansen C. W. M. // Polymer J. 1987. V. 19. № 1. P. 85.
3. Поддубный В. И., Баранов В. Г., Френкель С. Я., Леоско Е. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 818.
4. Adams W. W., Briber R. M., Sherman E. S., Porter R. S., Thomas E. L. // Polymer. 1985. V. 26. P. 17.
5. Чвалун С. Н., Бессонова Н. П., Константинопольская М. Б., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1418.
6. Bassett D. C., Turner B. // Philos. Mag. 1974. V. 29. № 4. P. 925.
7. Зубов Ю. А., Озерин А. Н., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 1. С. 121.
8. Буният-заде А. А., Белов Г. П., Исмайлова Л. А., Алиев А. М. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Вып. VIII. Серия III. Черноголовка, 1982. С. 3.
9. Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Буният-заде А. А., Плаксунов Т. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
10. Нарисава Й. // Прочность полимерных материалов/Под ред. Ёкобори Т. М., 1987. С. 91.
11. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 16. № 10. С. 1861.
12. Гагарин А. А., Зайцев А. Ю., Литвинов И. А., Осокин К. П., Ситяков А. С., Сюткин В. М., Шевалев П. И. // Тр. Киров. гос. пед. ин-та им. В. И. Ленина. Вып. № 86-12. Киров, 1986.
13. Виноградов Г. В., Павловская Н. Т., Подольский Ю. Я., Титкова Л. В., Френкин Э. И., Яновский Ю. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 148.
14. McCrum N. G. // Makromolek. Chem. 1959. В. 34. № 5. S. 50.
15. Sinott K. M. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 3385.
16. Termonia Y., Allen S. R., Smith P. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3485.
17. Кузьмин Н. Н. Дис. ...канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 110 с.
18. Wunderlich B., Gzebowisz J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. № 1. P. 2.
19. Popov V. P., Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kuzmin N. N., Bezruk L. I., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 3. S. 131.

**Ye. M. Antipov, Ye. V. Popova, E. I. Frenkin, Yu. Ya. Podol'skiⁱ,
A. A. Buniyat-Zade**

**FEATURES OF THE STRUCTURE OF LINEAR POLYETHYLENE
OF INTERMEDIATE DENSITY**

S u m m a r y

The uniaxially oriented films of linear PE of the intermediate density and samples subjected to the action of high pressure under heating have been studied by X-ray analysis, scanning electron and optical microscopy, dynamic mechanical testing, DSC and density measurements methods. The polymers under study are easily oriented up to high degrees of stretching (~40) and have the elevated mechanical characteristics. Structure and morphology of this material is typical for superhigh-modulus polymers. When heating of the initial sample under pressure beginning with 4-5 kbar the phase transition of orthorhombic crystallites into the pseudohexagonal mesophase is observed. The cooled material has the almost 100% crystallinity and longitudinal dimensions of crystallites being equal to ~100 nm.