

УДК 541.64 : 539.199

© 1991 г. А. И. Шульгин, В. А. Аулов

**О РОЛИ ВЫСОКОБАРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ОБРАЗОВАНИИ  
КРИСТАЛЛОВ С ВЫПРЯМЛЕННЫМИ ЦЕПЯМИ  
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПОД ВЫСОКИМ  
ДАВЛЕНИЕМ**

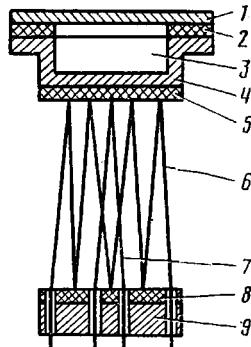
В работе рассмотрены фазовые диаграммы линейного ПЭ различной ММ, полученные методом ДТА под высоким давлением. Рассмотрено образование кристаллов с выпрямленными цепями при различных давлениях. Обсуждается вопрос о связи процесса образования кристаллов с выпрямленными цепями с существованием высокобарической фазы под высоким давлением.

Известно, что отжиг и кристаллизация некоторых полимеров при высоких давлениях приводит к образованию кристаллов большого размера, в пределе — кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ). Было также установлено, что при давлениях выше давления тройной точки  $P_{tr}$  в линейном ПЭ можно получить новую гексагональную структуру, так называемую высокобарическую фазу (ВБФ). Некоторые авторы [1, 2] связывают эти два явления причинно-следственной связью, полагая, что необходимым условием получения КВЦ в ПЭ является перевод полимера через ВБФ. Следует сказать, что такая связь предлагается только для ПЭ, несмотря на то что образование КВЦ под высоким давлением (ВД) обнаружено по крайней мере для пяти полимеров: ПЭ [3, 4], ПХТФЭ [5], ПА-6 [6, 7], ПВДФ [8] и ПЭТФ [9]. Для последних размер образующихся кристаллов связывают только с величиной переохлаждения и временем выдержки при температуре кристаллизации или отжига. Поскольку вопрос о механизме образования КВЦ в полимерах имеет принципиальное значение, необходимость в экспериментальном обосновании связи образования КВЦ с существованием ВБФ очевидна. Настоящая работа была предпринята с целью получения дополнительных данных о существовании такой связи.

Были использованы блочные образцы линейного ПЭ-1, ПЭ-2, ПЭ-3 с  $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^4$ ,  $3 \cdot 10^5$  и  $2 \cdot 10^6$  соответственно с малой степенью разветвленности (1  $\text{CH}_3$ -группа на 1000 атомов С) и со степенью полидисперсности  $< 3,5$ . Исследования проводили на установке гидростатического типа [10] в диапазоне давлений 0,1–700 МПа методом ДТА. Схема расположения образца и ДТА-батареи представлена на рис. 1. Температуру измеряли хромель-алюминевой термопарой, точность измерения температуры во всем интервале давлений по данным калибровки по индию и олову, согласно работе [11], составила  $\pm 1$  К. Давление измеряли манометром сверхвысокого давления класса точности 1,0. Скорость нагревания составляла 1,8–2,5 К/мин, охлаждения 1,5–3 К/мин. Навески образцов 100–150 мг. Образцы изолировали от передающей давление среды (силиконовая жидкость ПЭС-5) при помощи мембран из нержавеющей стали толщиной 100 мкм.

Схема проведения эксперимента представлена на рис. 2. Процесс Б, проводимый при различных давлениях  $P_s$ , позволяет построить фазовую диаграмму для ПЭ, содержащего кристаллы со сложенными цепями (КСЦ), процессы В и Д позволяют построить фазовую диаграмму ПЭ при охлаждении расплава под ВД. Следует отметить, что в зависимости от  $P_s$  изменяется соотношение КСЦ и КВЦ при кристаллизации. Это соотношение зависит также от скорости охлаждения. Для исключения этого фактора скорость охлаждения задавали одной и той же. Процесс

Рис. 1. Схема ДТА-ячейки ВД: 1 — мембрана из нержавеющей стали толщиной 100 мкм; 2 — уплотняющая прокладка из фторопластика; 3 — образец; 4 — медная чашка; 5, 8 — электроизолирующие прокладки из слюды; 6 — термобатарея для определения теплового потока; 7 — термопара для определения температуры; 9 — эталон (médный диск)



Г дает возможность построить фазовую диаграмму для ПЭ, содержащего смесь КСЦ и КВЦ, получаемых в процессе В при нагревании. Каждый такой эксперимент завершали нагреванием при атмосферном давлении образца, закристаллизованного в процессе Д. В дальнейшем будем рассматривать только фазовые диаграммы, полученные в процессах В, Д при охлаждении и в процессе Г при нагревании, причем все эти процессы проводили при одном давлении. Такая методика построения фазовой диаграммы отличается от общепринятой, когда для получения различных точек использовали образцы, закристаллизованные при фиксированном ВД, например 495 [12] или 700 МПа [13]. В данной работе для получения точек на фазовой диаграмме использовали образцы, закристаллизованные при различных давлениях. Соотношение КВЦ и КСЦ зависело от давления при кристаллизации и позволяло проследить тенденцию образования КВЦ в ПЭ под ВД.

Динамика появления и исчезновения пиков с давлением может быть проиллюстрирована рис. 3, на котором представлены ДТА-кривые ПЭ-1 при нагревании (процесс Г) при различных давлениях.

Обращает на себя внимание появление нового высокотемпературного пика *B* уже при 255 МПа; при 300 МПа этот пик сравнивается по интенсивности с низкотемпературным пиком *A*, а при более высоких давлениях занимает доминирующее положение (для удобства анализа вершины пиков при различных давлениях соединены плавной линией). Пик *A* при этом, наоборот, уменьшается в интенсивности, так что при давлениях 600–700 МПа составляет незначительную часть более высокотемпературного пика *B*.

При давлениях >450 МПа на кривой ДТА появляется еще один пик *C*, наиболее высокотемпературный, спачала в виде плеча, затем и как самостоятельный пик. Его интенсивность даже при самых высоких из использованных давлений не превышает 15–20% интенсивности пика *B*.

Как видно из рис. 3, при высоких давлениях появляется небольшое плечо с низкотемпературной стороны пика *B*, которое при использованных давлениях в самостоятельный пик не выделяется.

На рис. 4 показаны фазовые диаграммы, полученные при охлаждении под ВД (процессы В и Д), трех ПЭ различной ММ. Хорошо видна зависимость положения пика *C* от ММ. Положение остальных пиков не зависит от ММ.

Наиболее интересный результат, который необходимо отметить, — это появление двух пиков как при кристаллизации, так и при плавлении при давлениях намного ниже давления тройной точки  $P_{tr}$ .

На рис. 5 показаны ДТА-кривые нагревания при атмосферном давлении (АД) (процесс Ж) образцов ПЭ-1, закристаллизованных при различных давлениях (процесс Д), а на рис. 4 — положения пиков плавления при АД для трех ПЭ в зависимости от давления.

Анализ результатов, приведенных на рис. 3–5 позволяет отнести отдельные пики к различным процессам, происходящим в полимере при нагревании или охлаждении. Ясно, что наиболее интенсивный при ВД

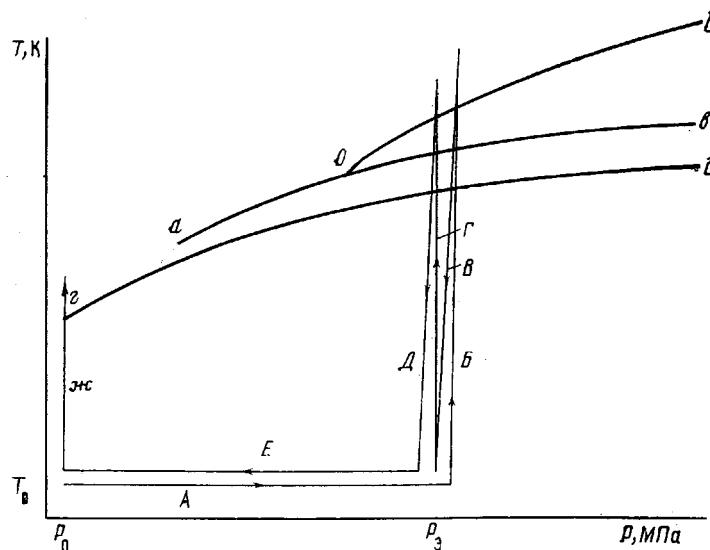


Рис. 2. Схема проведения эксперимента при ВД: А – подъем давления до  $P_3$  при комнатной температуре; Б – плавление при  $P_3$  исходного образца (КСЦ); В, Д – кристаллизация расплава при  $P_3$ ; Г – плавление при  $P_3$  образца, закристаллизованного при этом же давлении (КСЦ, КВЦ или смесь КСЦ и КВЦ в зависимости от  $P_3$ ); Е – сброс давления при комнатной температуре; Ж – плавление при АД образца, закристаллизованного при  $P_3$

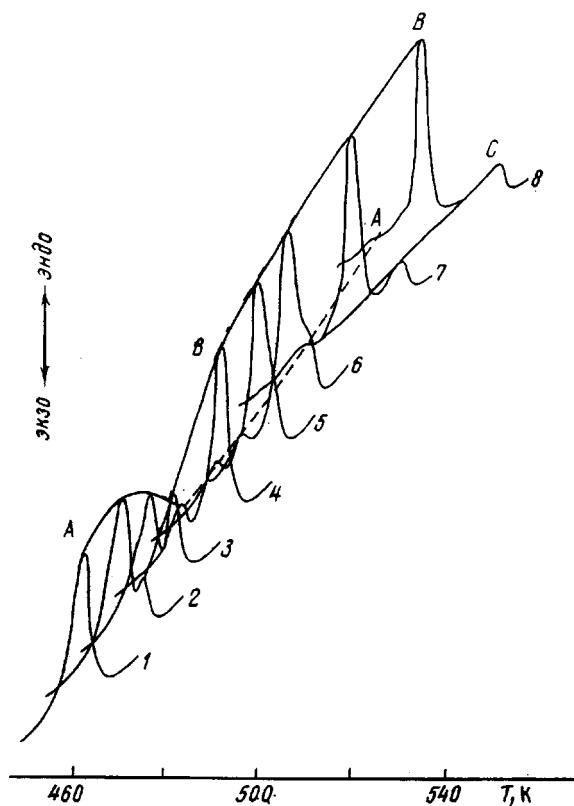


Рис. 3. ДТА-кривые нагревания под давлением ПЭ-1, закристаллизованного при том же давлении  $P_3=211$  (1), 255 (2), 293 (4), 346 (4), 404 (5), 442 (6), 548 (7) и 663 МПа (8)

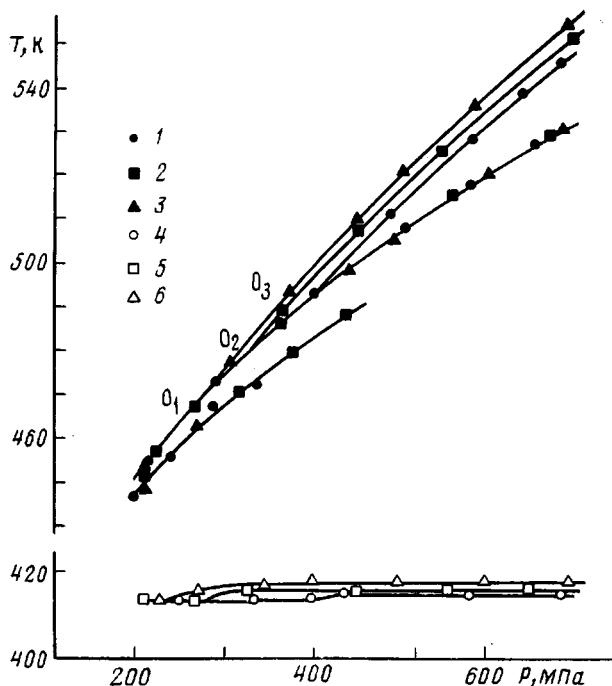


Рис. 4. Фазовые диаграммы ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2) и ПЭ-3 (3) при охлаждении расплава под ВД (процессы В и Д) и зависимости  $T_{\text{пл}}$  при АД от  $P$  при кристаллизации для ПЭ-1 (4), ПЭ-2 (5) и ПЭ-3 (6).  $O_1$ ,  $O_2$  и  $O_3$  – тройные точки фазовой диаграммы для ПЭ-3, ПЭ-2 и ПЭ-1 соответственно

пик (рис. 3, пик *B*) обусловлен плавлением кристаллов большого размера (так называемых КВЦ) или их переходом из орторомбической фазы в ВБФ при давлениях выше 350 МПа<sup>1</sup>. Более высокотемпературный пик (пик *C*) обусловлен переходом ВБФ в расплав. Самый низкотемпературный пик, который при малых давлениях имеет наибольшую интенсивность (пик *A*), а при высоких – едва заметен, обусловлен плавлением кристаллитов малого размера, которые не смогли (или не успели) закристаллизоваться в более крупные кристаллы (в частности, в КВЦ). С увеличением давления скорость процессов кристаллизации и рекристаллизации увеличивается и все большая доля образца претерпевает превращение в кристаллы большего размера (в КВЦ) и дает вклад в пик *B*. Именно этим мы объясняем исчезновение с давлением низкотемпературного пика *A* и рост  $T_{\text{пл}}$  при АД.

Небольшое плечо, которое заметно при высоких давлениях на низкотемпературной стороне пика *B* обусловлено либо сегрегацией [14] молекул малой ММ, которая протекает при кристаллизации под ВД, либо плавлением кристаллов с триклинической структурой [15].

Три пика плавления, которые видны на кривых плавления при АД образцов, закристаллизованных под ВД, очевидно, обусловлены плавлением малых кристаллов (рис. 5, пик *A*), больших кристаллов или КВЦ (пик *B*) и сегрегированных кристаллов или кристаллов с триклинической модификацией (промежуточный пик при 405 К).

Результаты, полученные при  $P > P_{\text{тр}}$ , не являются новыми и в общих чертах согласуются с имеющимися в литературе [12, 16, 17]. По нашему мнению, не имеет смысла сопоставлять абсолютные значения температур отдельных переходов, поскольку эти значения зависят от многих параметров, в том числе методического характера, которые довольно сложно воспроизвести в различных лабораториях. Здесь следует обратить внимание на два взаимосвязанных обстоятельства, важных для

<sup>1</sup> Здесь и далее обсуждаются данные для ПЭ-1, кроме особо оговоренных случаев.

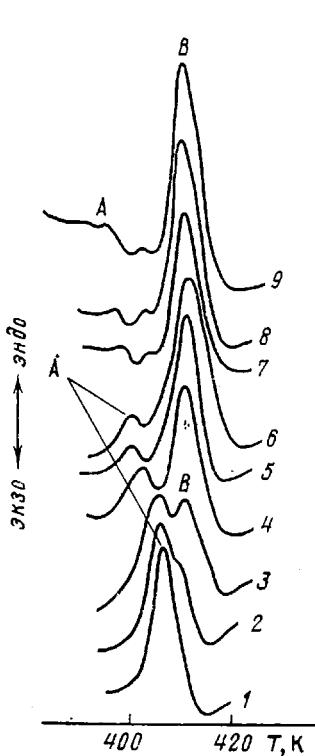


Рис. 5

Рис. 5. ДТА-кривые нагревания при АД образцов ПЭ-2, закристаллизованных при  $P_t$ : 207 (1), 255 (2), 294 (3), 333 (4), 404 (5), 442 (6), 500 (7), 557 (8) и 666 МПа (9)

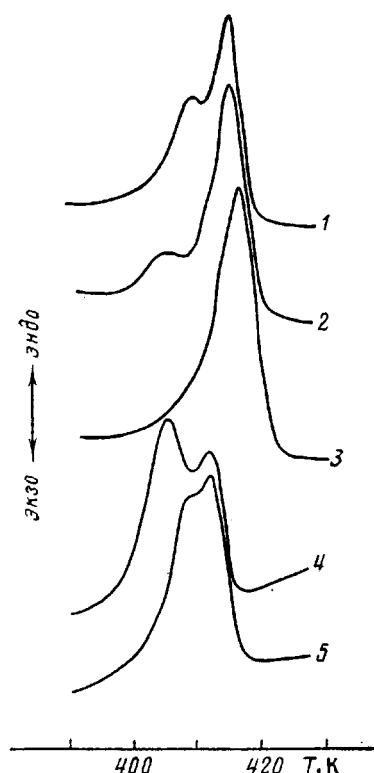


Рис. 6

Рис. 6. ДТА-кривые нагревания ПЭ-2, закристаллизованного при 274 МПа и подвергнутого экстракции в смеси толуол – бензол в течение 4 (1), 6 (2) и 10 ч (3). Кривые нагревания записаны на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2, скорость нагревания 12,5 К/мин. Показаны также ДТА-кривые нагревания ПЭ-2, закристаллизованного при 235 МПа, нагретого затем до 465,2 К и охлажденного со скоростью 0,1 К/мин при том же давлении (5). Кривые нагревания записаны при помощи ДТА-ячейки ВД со скоростью нагревания 2 К/мин

понимания связи между существованием при определенных условиях ВЕФ и образованием КВЦ в ПЭ.

Во-первых, при нагревании исходного образца (с малыми размерами кристаллитов) при  $P < P_{tr}$  на ДТА-кривых появляется только один пик плавления этих кристаллитов, однако уже при охлаждении видны два экзотермических пика, а при последующем нагревании как при данном давлении, так и при АД появляются два эндотермических пика, причем температура нового, высокотемпературного пика  $B$  при АД равна 413 К. Такая высокая температура плавления свидетельствует об образовании кристаллов большого размера (КВЦ). Качественное отличие кристаллитов, дающих вклад в пики плавления КСЦ и КВЦ, следует из их отношения к обработке полимера в растворителе. Эксперименты по селективному растворению образца ПЭ-2, закристаллизованного при 274 МПа, в смеси с бензолом и толуолом с соотношением растворителей 3,3:60 по весу при 95° показали, что увеличение времени выдержки образца в растворителе приводит к относительному росту высокотемпературного пика плавления (рис. 6, кривые 1–3), в то время как низкотемпературный пик постепенно исчезает. Это означает, что кристаллы малых размеров растворяются, а больших – сохраняются.

Во-вторых, и при нагревании полимера под ВД (выше  $P_{tr}$ ) сохраняется такое же поведение: при повторном нагревании на ДТА-кри-

вой появляются два пика, соответствующие плавлению малых в больших кристаллитов. Правда, в отличие от низких давлений ( $<P_{tp}$ ) высокотемпературный пик небольшой интенсивности появляется уже при первом нагревании, при повторном нагревании интенсивности двух пиков резко меняются: доминирует высокотемпературный пик<sup>2</sup>.

Равновесные температуры плавления больших кристаллов (полученные экстраполяцией на нулевую скорость нагревания) образцов ПЭ-2, закристаллизованных при 274 и 686 МПа, равны 139,4 и 140,7° соответственно. Это означает, что большие кристаллы, образующиеся при низких давлениях ( $<P_{tp}$ ), не очень значительно отличаются от КВЦ, образующихся при высоких давлениях ( $>P_{tp}$ ). Необходимо отметить, что появление ВБФ сказывается на положении  $T_{pl}$  КВЦ при АД (рис. 4), причем эти изменения зависят от ММ: увеличение  $T_{pl}$  составляет 1, 2 и 4 K соответственно для ПЭ-1, ПЭ-2 и ПЭ-3.

Образование больших кристаллов носит кинетический характер. Это следует из результатов эксперимента по длительной выдержке образца ПЭ-2 между температурами плавления КСЦ и больших кристаллов и давлении 235 МПа. На рис. 6 приведены две ДТА-кривые нагревания при АД образца, закристаллизованного под давлением 235 МПа со скоростью охлаждения 2 K/мин (кривая 4), и образца, закристаллизованного в тех же условиях, но нагретого затем при 235 МПа до 465,2 K (температура плавления КСЦ при этом давлении) и охлажденного далее со скоростью 0,1 K/мин (кривая 5). Сравнение ДТА-кривых этих образцов показывает, что интенсивность высокотемпературного максимума для второго образца намного выше, что свидетельствует об увеличении доли больших кристаллов в образце, да и температура этого пика немного возрастает. Таким образом, ниже  $P_{tp}$  возможно образование больших кристаллов, причем соотношение КСЦ и КВЦ определяется условиями кристаллизации. Кроме того, как видно из рис. 3 соотношение КСЦ и КВЦ зависит в большой степени от давления кристаллизации, даже выше  $P_{tp}$  происходит уменьшение интенсивности пика A и увеличение интенсивности пика B с увеличением давления.

Образование КВЦ в ПЭ под ВД в работах [1, 2, 12] связывают с появлением ВБФ под ВД. При этом образование КВЦ ниже  $P_{tp}$  объясняют на основе того факта, что с ростом ММ тройная точка смещается в область низких давлений. По мнению авторов цитируемых работ, появление КВЦ ниже тройной точки обусловлено наличием в образце высокомолекулярных фракций, для которых тройная точка может опускаться до 270 МПа. Но, как видно из рис. 3–5, большие кристаллы появляются при  $P < 270$  МПа и в достаточно большом количестве при сравнительно небольших ММ. Кроме того, полученные данные по зависимости тройной точки от ММ как при кристаллизации, так и при плавлении показывают, что для того чтобы тройная точка опустилась до 270 МПа, необходимы ММ порядка  $10^7$ . Как видно из соотношения пиков плавления для больших и малых кристаллитов (рис. 6), практически половина объема образца, закристаллизованного при 235 МПа, состоит из больших кристаллов, в то время как ММ ПЭ-2 всего  $3 \cdot 10^5$ .

В итоге фазовая диаграмма ПЭ должна, на наш взгляд, иметь вид, приведенный на рис. 2. На линии *gd* происходит плавление мелких кристаллов, не способных или не успевающих по тем или иным причинам кристаллизоваться в большие кристаллы. Линия *aOb* соответствует плавлению кристаллов большого размера или их переходу (при  $P > P_{tp}$ ) в ВБФ. Линия *Ob* соответствует переходу из ВБФ в расплав.

Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что большие кристаллы в ПЭ образуются как выше, так и ниже  $P_{tp}$ . Процесс их образования носит кинетический характер, скорость этого процесса увеличивается с давлением, так что при ВД большие кристаллы успевают образоваться уже за время нагревания при записи кривой плавления

<sup>2</sup> Выше определенного давления ( $P_{tp}$ ) на кривой ДТА появляется наиболее высокотемпературный пик, отвечающий переходу ВБФ в расплав, который в данной работе не рассматривается.

исходного образца. При малых давлениях для образования больших кристаллов необходимо выдерживать полимер в определенных условиях длительное время — тем большее, чем ниже давление. Важно, что изменение давления не вносит принципиальных отличий в процесс образования кристаллов с большими размерами, т. е. можно сделать окончательный вывод о том, что образование больших кристаллов (в пределе — КВЦ) не связано с существованием в полимере при определенных условиях ВБФ. Однако появление ВБФ сказывается на  $T_{\text{пл}}$  при АД. Изменения  $T_{\text{пл}}$  с появлением ВБФ зависят от ММ: с ростом ММ перегрев увеличивается. Кроме того, данные работы [18] по закалке ПЭ, находящегося в области ВБФ, также убедительно свидетельствуют в пользу сделанного вывода, поскольку в результате такой закалки КВЦ не образовывались.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bassett D. C., Turner B. // Nature (London). 1972. V. 24. P. 146.
2. Bassett D. C., Khalifa B. A., Turner B. // Nature (London). 1972. V. 239. P. 106.
3. Wunderlich B., Arakawa T. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 8. P. 3697.
4. Wunderlich B., Davidson T. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 12. P. 2043.
5. Mijamoto Y., Nakafuku C., Takemura T. // Polymer J. 1972. V. 3. P. 122.
6. Gogolewski S., Pennings A. J. // Polymer. 1975. V. 16. № 9. P. 673.
7. Gogolewski S., Pennings A. J. // Polymer. 1977. V. 18. № 7. P. 647.
8. Matsushige K., Takemura T. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 921.
9. Siegmann A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 2181.
10. Сокольский В. А., Котов Н. М., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Фролов Ф. Я., Веселов О. С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 1420.
11. McDaniel M. L., Babb S. E., Scott G. I. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 822.
12. Bassett D. C., Turner B. // Phil. Mag. 1974. V. 29. № 4. P. 925.
13. Котов Н. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1977. 132 с.
14. Prime R. B., Wunderlich B., Melillo L. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 12. P. 2091.
15. Bassett D. C., Carder D. R. // Phil. Mag. 1973. V. 28. № 5. P. 513.
16. Maeda Y., Kanetsuna H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 12. P. 2551.
17. Yasuniwa M., Yamaguchi M., Nakamura A., Tsubakihara S. // Polymer J. 1990. V. 22. № 5. P. 411.
18. Yasuniwa M., Nakafuku C., Takemura T. // Polymer J. 1973. V. 4. № 5. P. 526.

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

Поступила в редакцию  
13.11.90

A. I. Shul'gin, V. A. Aulov

#### ON THE ROLE OF THE HIGH-BARIC PHASE IN THE FORMATION OF CRYSTALS WITH STRAIGHTENED CHAINS IN POLYETHYLENE UNDER HIGH PRESSURE

##### Summary

Phase diagrams of linear PE of various MM obtained by the DTA method under high pressure are presented. The formation of crystals with straightened chains under various pressures is described. The relation of the formation of such crystals with the existence of the high-baric phase under the high pressure is discussed.