

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. С. Н. Чвалун, В. С. Щирец, Н. Ф. Бакеев

**ОТЖИГ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ МАТОВ
МОНОКРИСТАЛЛОВ**

Проведено рентгенографическое изучение высокоориентированных образцов матов монокристаллов ПЭ, подвергнутых отжигу в свободном и изометрическом состояниях при различных температурах. Показано, что вплоть до самых высоких температур отжига в кристаллических областях происходят незначительные изменения: слегка увеличиваются размеры кристаллитов, заметно снижается дефектность кристаллической решетки. Существующие в кристаллической фазе дефекты, вероятно конформационного типа, выталкиваются при отжиге из кристаллических областей и концентрируются в аморфных областях. Это приводит к появлению в отожженных образцах сверхбольших периодов. Постоянство большого периода при различных температурах и условиях отжига, отвечающего плоскостям концентрации дефектов, позволило предположить, что эти плоскости определяются локализацией в них неустойчивых дефектов типа топологических узлов, молекулярных перехлестов. Установлено также, что лишь при повышении температуры отжига до температуры плавления существенную роль начинают играть собственно рекристаллизационные процессы.

Изучение теплофизических свойств и структурных изменений, происходящих при отжиге ориентированных полимеров, позволяет получить дополнительную информацию о строении таких образцов [1–3]. Проведение исследований на высокоориентированных образцах ПЭ, полученных растяжением матов монокристаллов и обладающих механическими свойствами, близкими к теоретическим значениям, особенно интересно.

В настоящей работе исследовали поведение высокоориентированных пленок высокомолекулярного ПЭ ($M_w=10^6$), полученных растяжением матов монокристаллов по методу [4], с кратностью растяжения 200 при отжиге. Отжиг образцов проводили в свободном и изометрическом состояниях в вакууме в течение 1 ч. Величину усадки образцов после отжига определяли по меткам, нанесенным на образец. Модуль упругости E измеряли из отношения механического напряжения к деформации ε при ε , не превышающем 0,5%. Величину деформации определяли с помощью катетометра, а сечение образца – взвешиванием. Модуль упругости измеряли как непосредственно после отжига, так и по истечении значительного времени (до 4 мес) после него.

Структурные изменения, происходящие при отжиге, исследовали методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами, на $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении. Большеугловые измерения проводили на дифрактометрах ДРОН-2, ДРОН-3 при съемке «на просвет» с использованием фокусирующего кварцевого монохроматора. Размер кристаллитов измеряли из полуширины соответствующих рефлексов, используя методику эталонных монокристаллов. Помимо эффективных размеров кристаллитов определяли также функции распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении (РКР) [5]. Параметр решетки a измеряли с точностью $\pm 0,0005$ нм. За меру ориентации кристаллитов принимали азимутальную полуширину рефлексов 110 и 002, которую измеряли дифрактометрически с помощью текстурной приставки при точечной коллимации пучка. Для расчета параметров паракристаллических нарушений использовали несколько порядков отражения рефлексов 200 и 002 ($\text{Mo}K_{\alpha}$ -излучение), подробно эта процедура описана в работе [6]. Большеугловые рентгенограммы получали в плоскокассетной камере.

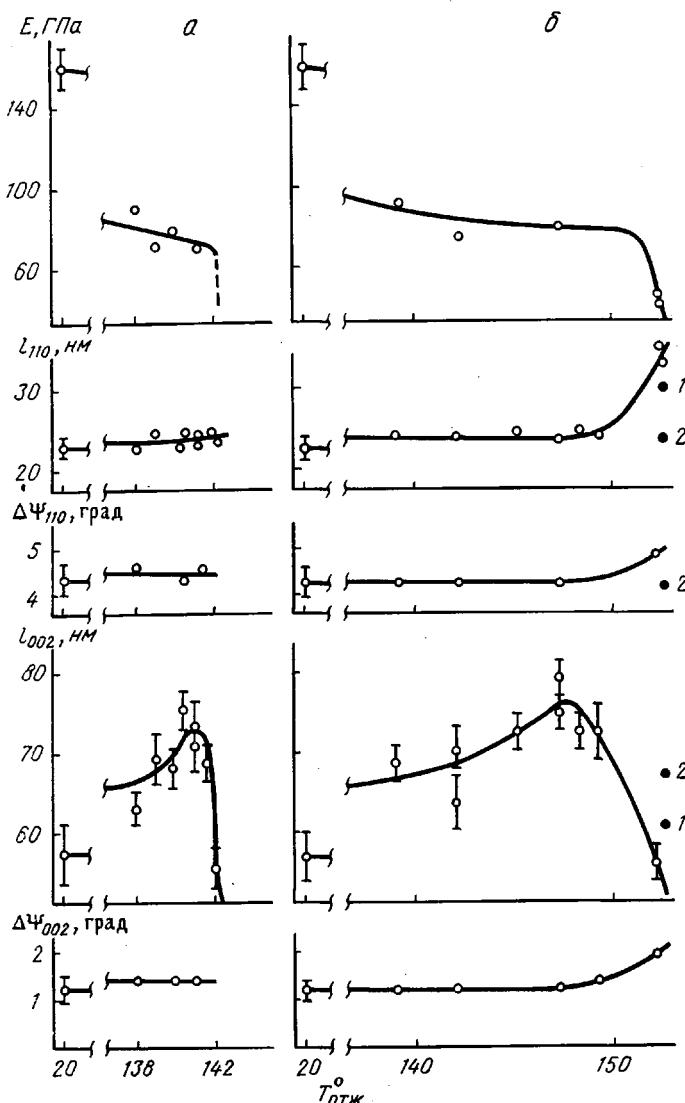


Рис. 1. Зависимость модуля упругости E , поперечных l_{110} и продольных l_{002} размеров кристаллитов и азимутальной полуширине рефлексов 110 и 002 от температуры отжига $T_отж$ в свободном (a) и изометрическом состоянии (b). 1 и 2 – время отжига уменьшено до 15 и 3 минут соответственно

Малоугловые рентгенограммы получали на установке с врачающимся анодом «Elliott-GX13», $CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр. Малоугловые дифрактометрические измерения проводили на КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка поточечным сканированием с минимальным шагом $10''$ и экспозицией каждой точки до 300 с. Обычно использовали приемную щель шириной 100 мкм, при этом разрешение составляло 100 нм. В некоторых случаях использовалась щель шириной 50 мкм, что позволяло достичь разрешения 180 нм.

Проведенные исследования показали, что исследуемые образцы обладают высокой термической стабильностью. При отжиге в свободном состоянии вплоть до 141° величина усадки образцов составляла 1–2% и не зависела от температуры отжига $T_отж$. При $T_отж > 141^\circ$ наблюдали локальную усадку образцов в несколько раз. Проведение отжига в свободном

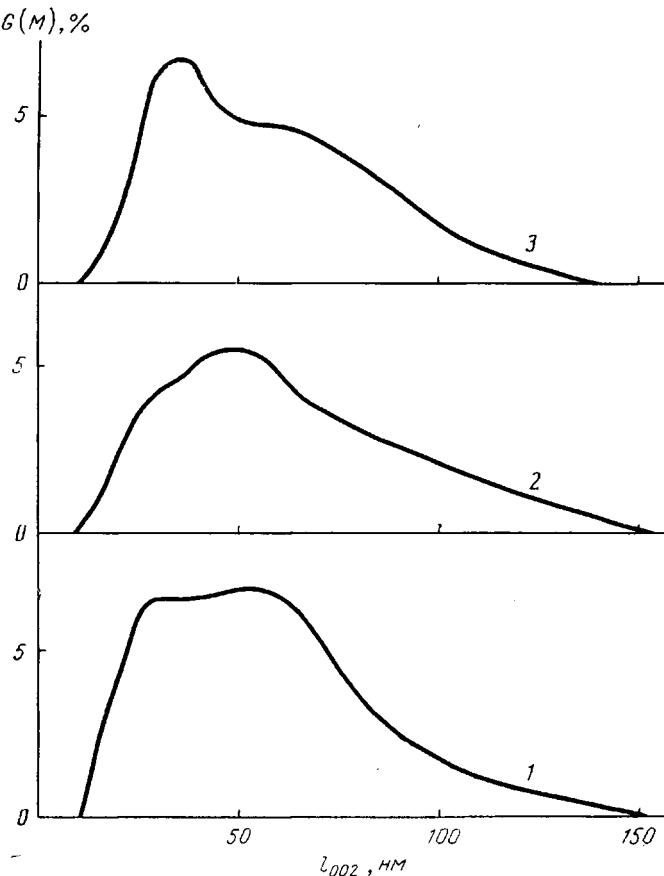


Рис. 2. Кривые объемного распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении в исходном (1) и отожженных при 141 (2) и при 152° образцах (3)

состоянии вблизи температуры плавления сопряжено с большими трудностями, так как, во-первых, малейшие неоднородности в структуре исследуемых образцов будут приводить к разным температурам плавления в разных их частях и соответственно отжиг при заданной температуре будет в действительности проходить при разных степенях переохлаждения. Во-вторых, при таких высоких $T_{\text{отж}}$ существенную роль играет точность поддержания температуры по образцу. Известно [7, 8], что плавление в изометрических условиях происходит при более высоких температурах и в более широком температурном интервале, поэтому в настоящей работе наряду со свободным проводили отжиг образцов в изометрических условиях.

Рассмотрим, как изменяются механические характеристики исследуемых образцов после отжига. На рис. 1 приведена зависимость модуля упругости E от $T_{\text{отж}}$. Измерение модуля проводили в течение 1 ч после окончания отжига. Видно, что при $T_{\text{отж}}=138^\circ$ как в свободном, так и в изометрическом состоянии значение модуля падало со 150 ГПа (в среднем для исходных образцов) до 90–80 ГПа и затем изменялось незначительно. Следующее резкое падение величины E наблюдали при изометрическом отжиге при $T_{\text{отж}}>150^\circ$. Отметим, что через некоторое время модуль упругости начинал восстанавливаться, например, значение E образца, отожженного в изометрических условиях при 147° , увеличивалось от 86

до 120 ГПа в течение 4 мес. Этот факт соответствует эффекту «самоупрочнения», обнаруженному в работе [9].

Проведенные рентгенографические исследования позволили проследить за основными структурными изменениями, происходящими при отжиге. На рис. 1 приведено изменение поперечных l_{110} и продольных l_{002} размеров кристаллитов, определенных из полуширин соответствующих рефлексов, при отжиге в свободном и изометрическом состояниях. Высокая термическая стабильность исследуемых образцов проявляется в слабом изменении поперечных размеров кристаллитов, лишь при изометрическом отжиге при $T_{\text{отж}} > 150^\circ$ наблюдали рост l_{110} . Аналогичным образом изменялась и ориентация кристаллитов. Азимутальная полуширина рефлексов 110 и 002 в исходных образцах составляла $4,3$ и $1,1^\circ$ соответственно, и сначала при отжиге она слегка увеличивалась на $\sim 0,1 - 0,2^\circ$. Лишь при $T_{\text{отж}} > 150^\circ$ наблюдали значительное ухудшение ориентации, азимутальная полуширина рефлексов росла на $\sim 1^\circ$.

В то же время продольный размер кристаллита монотонно увеличивался с ростом $T_{\text{отж}}$ вплоть до $141,5^\circ$ для свободного и до 148° для изометрического отжига (рис. 1). Дальнейшее повышение $T_{\text{отж}}$ приводило к резкому падению l_{002} . Важно отметить, что уменьшение времени отжига при 152° от 1 ч до 15 и 3 мин сопровождалось существенно меньшим ростом l_{110} , более слабым падением l_{002} и меньшей разориентацией кристаллитов. Сопоставление кривых РКР в продольном направлении также не показывает качественных изменений в форме распределений вплоть до $T_{\text{отж}} = 152^\circ$ (рис. 2). На кривой РКР образца, отожженного изометрически при 152° , на фоне протяженного распределения, характерного для исходного образца, появляется острый максимум, соответствующий размеру ~ 35 нм.

Кроме того, был обнаружен интересный факт, заключающийся в том, что в процессе длительного хранения продольный размер кристаллитов в отожженных образцах проявлял тенденцию к снижению.

Полученные результаты позволяют предложить следующую схему структурных процессов, протекающих при отжиге высокоориентированного ПЭ. Как показано в работе [10], в кристаллических областях ориентированных образцов ПЭ имеются различные дефекты, в том числе конформационные дефекты типа кинков. Повышение температуры при отжиге приводит к увеличению молекулярной подвижности цепей, и дефекты начинают мигрировать из кристаллических областей, концентрируясь во внутрифибриллярных аморфных областях. Похожая схема была предложена ранее в работе [11]. В исходных образцах дефекты распределены равномерно по длине микрофибриллы и поэтому существенно не влияют на механические свойства материала. После отжига вследствие концентрации дефектов в аморфных областях в последних уменьшается число выпрямленных проходных цепей, несущих нагрузку, аморфные участки становятся более податливыми и модуль упругости полимера снижается.

Понятно, что отжиг должен сопровождаться значительным снижением дефектности кристаллической решетки. На рис. 3 приведены зависимости параметра паракристаллических нарушений g и размеров кристаллитов, рассчитанных с учетом этого параметра из нескольких порядков отражения рефлексов 200 и 002. В работе [6] показано, что модель паракристаллических нарушений Хоземанна может быть успешно использована при определении дефектности кристаллической решетки высокоориентированного ПЭ для этих плоскостей отражения. Как следует из рис. 3, повышение $T_{\text{отж}}$ приводит к снижению дефектности кристаллитов в обоих направлениях. Учет изменения g оказывается и на характере зависимости размеров кристаллитов от $T_{\text{отж}}$. Поперечный размер кристаллитов l_{100} остается постоянным, а рост продольного размера становится существен-

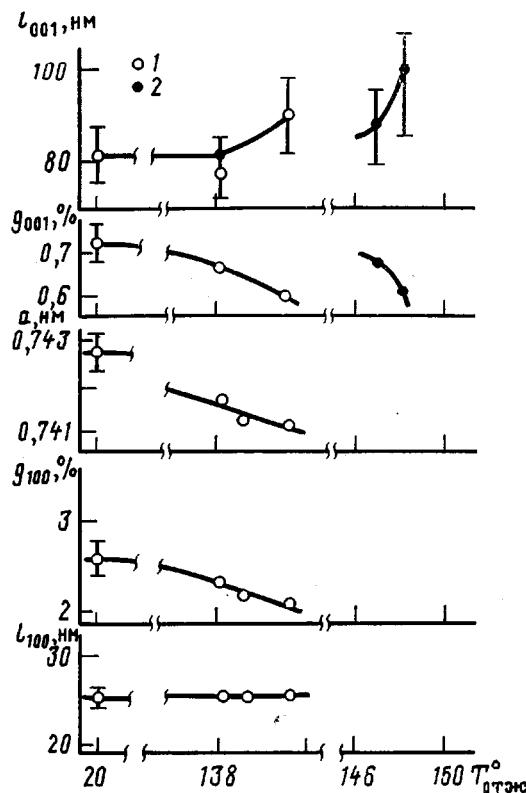


Рис. 3. Изменение продольного l_{001} и поперечного l_{100} размеров кристаллитов, соответствующих параметров паракристаллических нарушений g и параметра кристаллической решетки a при отжиге в свободном (1) и изометрическом состояниях (2)

но меньше и лишь слегка превышает величину ошибки при измерении l_{001} . Другим качественным доказательством снижения дефектности кристаллической решетки при отжиге является наблюдаемое уменьшение параметра a , который, по нашему мнению, наиболее чувствителен к наличию дефектов в кристаллите.

Как было отмечено выше, повышение температуры отжига до 142° для свободного и до 150° для изометрического состояния приводило к качественно новым структурным изменениям. Такие наблюдаемые явления, как разориентация кристаллических областей, заметный рост поперечного размера кристаллита и уменьшение продольного размера, можно объяснить тем, что при таких температурах начинают активно протекать рекристаллизационные процессы. Часть материала плавится, а затем при охлаждении эпитаксиально кристаллизуется на сохранившихся микроФибриллах. Вновь закристаллизовавшийся материал характеризуется большими поперечными и малыми продольными размерами кристаллитов, о чем свидетельствует изменение кривой РКР (рис. 2). Новый максимум на кривой РКР в области 35 нм соответствует рекристаллизовавшимся кристаллитам. Протекающие рекристаллизационные процессы резко уменьшают и модуль упругости образцов, отожженных выше 150° .

Таким образом, исследование предельно ориентированных матов моно-кристаллов позволяет выделить два процесса, протекающих при отжиге полимеров,— совершенствование кристаллитов за счет миграции дефектов

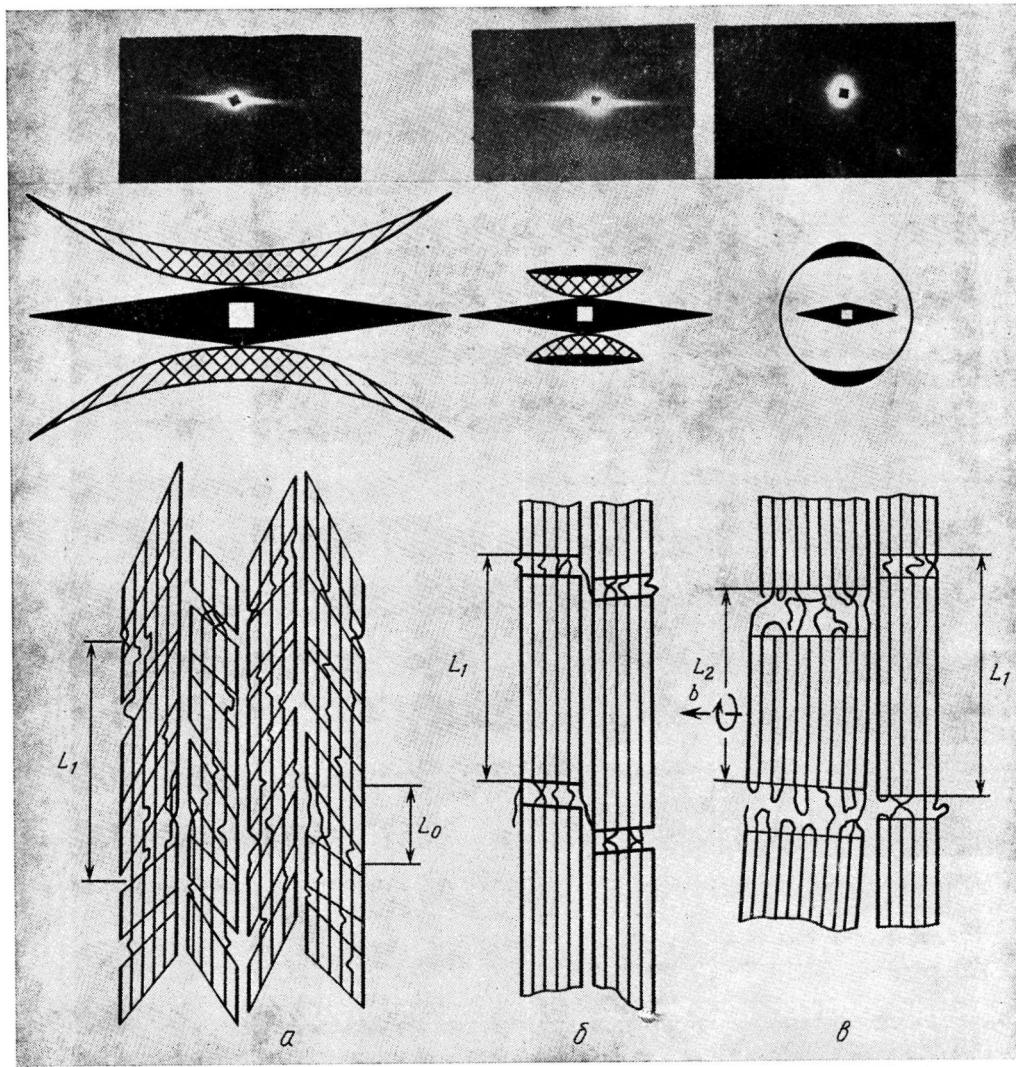


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы, их схематическое представление и соответствующие модели микрофибриллярной структуры исходных (а) и отожженных образцов при 141° (б) и 152° (в)

в аморфные области и плавление части материала с последующей его кристаллизацией.

Различные процессы, происходящие при отжиге исследуемых образцов, находят свое отражение и в изменении картины малоуглового рентгеновского рассеяния. Тщательное исследование малоуглового рассеяния в исходных образцах показало, что, несмотря на высокую кратность расстояния, эти образцы характеризуются слабым малоугловым рефлексом сложной формы и чрезвычайно сильным анизотропным диффузным рассеянием. На рис. 4 приведены малоугловые рентгенограммы для исходного и отожженного при 141° образцов. Малоугловое рассеяние в исходном образце имеет сложную форму, похожую на параболу, ветви которой наклонены под углом $\sim 60^{\circ}$ к оси ориентации, и простирается в меридиональном направлении от минимальных углов (предел разрешения) до

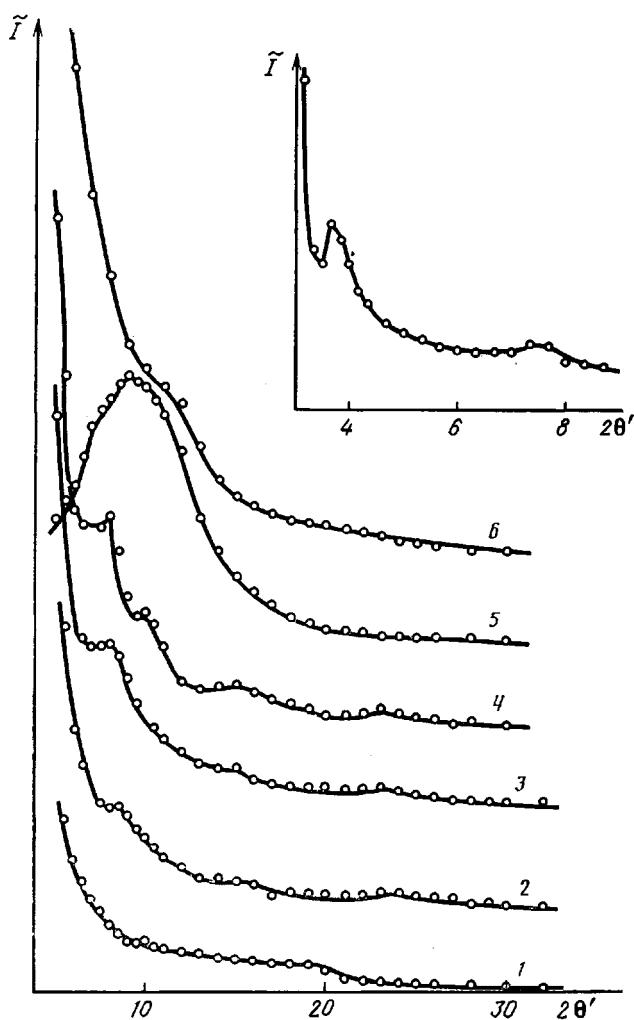


Рис. 5. Кривые малоуглового меридионального рассеяния в исходном (1) и отожженном при 138 (2), 141 (3), 149 (4) и 152° образцах (5). 6 – распределение интенсивности рассеяния в экваториальном направлении в образце, отожженном в изометрическом состоянии при 152°. На вставке – меридиональное распределение интенсивности в образце с $T_{\text{отж}} = 139^\circ$, ширина приемной щели 50 мкм

20', а в экваториальном направлении – до 40'. Фотометрирование рентгенограммы показало, что интенсивность рассеяния на этих ветвях распределена достаточно равномерно. Возможная схема строения микрофибриллы в исходных образцах, учитывающая форму малоуглового рассеяния, представлена на этом же рисунке.

На малоугловой дифрактограмме данный рефлекс проявляется в форме протяженного плеча, заканчивающегося на 20' (рис. 5). После отжига как в свободном, так и в изометрическом состоянии на кривых малоуглового меридионального рассеяния появляются хорошо выраженные максимумы, соответствующие нескольким порядкам отражения, с угловым положением $\sim 7, 11, 15'$. Здесь же на рисунке представлена часть кривой малоуглового рассеяния, полученная при использовании приемной щели шириной 50 мкм. На приведенной кривой наблюдаются два максимума,

соответствующие двум порядкам отражения на супербольшом периоде, равном ~ 152 нм. На малоугловых рентгенограммах отожженных образцов наблюдается лишь слабое рассеяние вблизи первичного пучка.

При дальнейшем повышении температуры отжига на кривой малоуглового рассеяния появляется дополнительный максимум, угловое положение которого $9'$ отвечает большому периоду 59 нм. Этот рефлекс имеет форму дуги со сгущением на меридиане, что следует как из малоугловой рентгенограммы, так и из сопоставления кривых меридионального и экваториального рассеяния (рис. 5). По нашему мнению, дополнительный максимум определяется рассеянием на материале, эпитаксиально закристаллизовавшемся после отжига при $T_{\text{отж}} > 150^\circ$. О наличии такого материала свидетельствует также вид большеугловых рентгенограмм, на которых наряду с сохранившейся c -осевой текстурой имеется более сложная b -текстура.

Наблюдаемые изменения картины малоуглового рассеяния позволяют заключить, что при отжиге происходит переход от исходной дефектной фибриллярной структуры, для которой характерны значительная дисперсия по большим периодам, перекос торцевых граней кристаллитов с углом перекоса до 60° , низкий фазовый контраст из-за высокой плотности аморфных областей, к фибриллярной структуре с четким чередованием кристаллических и аморфных областей с супербольшим периодом ~ 152 нм. Наличие нескольких порядков отражения свидетельствует о высокой регулярности строения микрофибриллы.

Важно отметить, что положение малоуглового рефлекса не зависит от температуры и условий отжига, повышение температуры приводит лишь к росту интенсивности рефлекса. Этот факт можно интерпретировать в рамках предложенной выше модели, согласно которой дефекты, равномерно распределенные по микрофибрилле, при отжиге начинают мигрировать и концентрируются в аморфных областях. Величина супербольшого периода ~ 152 нм соответствует расстоянию между плоскостями локализации дефектов. Постоянство большого периода при отжиге может быть связано с некоторым характерным расстоянием между молекулярными зацеплениями, которые не исчезают при отжиге. Неустранимые при отжиге топологические дефекты (зашепления, перехлесты, переход цепи из одной микрофибриллы в другую) и служат местом концентрации конформационных дефектов, выталкиваемых как из кристаллических, так и из промежуточных аморфных областей. В исходных образцах в микрофибрилле, по нашему предположению, существует два типа аморфных областей, а именно «внутренние» области, содержащие складки, кинки и тому подобные дефекты, которые могут залечиваться при отжиге, и расстояние между этими областями определяется условиями ориентационной вытяжки (рис. 4). Другой тип аморфных областей наряду с упомянутыми выше содержит неустранимые молекулярные дефекты.

Обнаруженный эффект «самоупрочнения» наряду с объяснением, приведенным в работе [9], можно интерпретировать следующим образом: при длительном хранении конформационные дефекты, сконцентрировавшиеся в аморфных областях, из-за наличия в изометрически отожженных образцах перенапряженных проходных цепей начинают «рассасываться» и распределяются более равномерно вдоль микрофибриллы. Это приводит к росту модуля упругости образцов, снижению продольного размера кристаллитов и, вероятно, к росту их дефектности.

Высокая регулярность в расположении топологических дефектов по микрофибрилле определяется, на наш взгляд, регулярным их расположением в исходных матах монокристаллах, причем их количество должно зависеть от условий кристаллизации, концентрации полимера в растворе, его молекулярной массы и т. д. Касаясь природы таких дефектов в исход-

ных матах монокристаллов, можно сказать, что ими являются любые дефекты на торцевой и боковой гранях ламели, проходные цепи между ламелями. Влиянию условий получения матов монокристаллов ПЭ на количество этих дефектов будет посвящена следующая работа.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при отжиге высокоориентированного ПЭ происходят процессы двух типов. Сначала наблюдается совершенствование структуры кристаллических и части аморфных областей за счет выталкивания из них различных конформационных дефектов. Эти дефекты концентрируются в областях, содержащих молекулярные зацепления. При повышении $T_{отж}$ до температуры плавления происходит плавление и последующая эпитаксиальная кристаллизация части материала на сохранившихся фибрillах. Оба этих процесса сопровождаются значительным ухудшением механических свойств исследуемых образцов.

Авторы приносят благодарность Ю. А. Зубову за ценные критические замечания, высказанные при обсуждении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dijkstra D. J., Pennings A. J. // Polymer Bull. 1988. V. 19. № 1. P. 65.
2. Watts M. P., Zachariades A. E., Porter R. S. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. № 2. P. 426.
3. Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Селигова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1385.
4. Чвалун С. Н., Синевич Е. А., Константинопольская М. Б., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1962.
5. Озерин А. Н., Зубов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 394.
6. Турецкий А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2.
7. Pennings A. J., Zwijnenburg A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979 V. 17. № 6. P. 1011.
8. Чвалун С. Н., Бессонова Н. П., Константинопольская М. Б., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 294. № 6. Р. 1418.
9. Arridge R. G. C., Barham P. J., Keller A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. № 2. P. 389.
10. Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11 С. 2355.
11. Fischer E. W. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1969. B. 231. № 1/2. S. 458.

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

Поступила в редакцию
02.07.91

S. N. Chvalun, V. S. Shchirets, N. F. Bakeev

ANNEALING OF HIGH-ORIENTED MATS OF SINGLECRYSTALS

Summary

High-oriented samples of mats of PE singlecrystals subjected to annealing in the free and isometric states at various temperatures have been studied by X-ray analysis. Up to highest annealing temperatures only unsignificant changes are shown to proceed in crystalline regions: crystallites sizes slightly increase, the defectness of the crystalline lattice essentially decreases. Defects existing in the crystalline phase and being probably of the conformational type are pushed out the crystalline regions under annealing and are concentrated in amorphous regions. That results in appearance of the superlong periods in the annealed samples. The constance of the long period at various temperatures and annealing conditions corresponding to the planes of defects concentration permits to assume the dependence of these planes on the localization in them of nonremovable defects of the type of topological lattice points, molecular entanglements. The essential role of recrystallization processes when enhancing annealing temperature above T_m is also shown.