

УДК 541.64:539.3:546.175-323

ТРАВЛЕНИЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЫМЯЩЕЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

© 1993 г. С. Н. Чвалун, В. С. Щирец, Н. Ф. Бакеев

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

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 04.06.92 г.

Методом рентгеновского рассеяния изучены структурные изменения, происходящие при травлении ориентированных образцов ПЭ различной ММ и кратности вытяжки дымящей азотной кислотой. При длительном (до 200 ч) травлении обнаружено значительное изменение картины малоуглового рентгеновского рассеяния и появление дополнительного широкого интенсивного рефлекса. Предполагается, что появление этого рефлекса является результатом наличия в материале широкого распределения расстояний между узлами сетки зацеплений, обладающих повышенной реакционной способностью.

В работе [1] было обнаружено, что после отжига предельно ориентированных матов моноцисталлов ПЭ на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния проявляется несколько порядков рефлекса, относящегося к суперпериоду L_1 , величина которого превышает 100 нм. Предполагалось, что значение L_1 соответствует расстоянию между узлами высокорегулярной сетки зацеплений, которая формируется при изготовлении матов моноцисталлов и концентрация узлов в которой зависит от концентрации исходного раствора полимера. Возникает естественный вопрос, можно ли обнаружить подобную сетку зацеплений в образцах блочного ПЭ, т.е. в образцах, закристаллизованных из расплава. Отжиг ориентированного блочного ПЭ оказывается для этой цели малоэффективным [2], так как в отличие от матов моноцисталлов уже при невысоких температурах отжиг наряду с процессами совершенствования кристаллической структуры за счет повышения молекулярной подвижности существенную роль начинают играть рекристаллизационные процессы с частичным плавлением кристаллитов.

Более полезным может оказаться травление исследуемых образцов. Известно [3], что травление ПЭ дымящей азотной кислотой вследствие высокой реакционной способности складок цепи приводит к избирательному окислению аморфных областей. Длительное травление высокоориентированного ПЭ с последующим применением метода ГПХ позволило в работе [4] определить, например, распределение выпрямленных сегментов по длинам. Напряженные узлы сетки зацеплений также должны обладать повышенной способностью реагировать с азотной кислотой. Можно ожидать, что травление ориентированного блочного ПЭ поможет обнаружить эти узлы.

Цель настоящей работы состояла в сравнительном изучении структурных изменений, происходящих при травлении дымящей азотной кислотой блочных образцов линейного ПЭ различной ММ с разной кратностью вытяжки λ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали одноосно ориентированные пленки ПЭ-1 и ПЭ-2 с $M_w = 3 \times 10^5$ и 3×10^4 и $M_w/M_n = 3$. Пленки, закристаллизованные из расплава, растягивали на воздухе при 100°C для ПЭ-1 и 75°C для ПЭ-2 до $\lambda = 9, 15$ и 25 . Травление образцов дымящей HNO_3 проводили различное время $t_{\text{тр}}$ вплоть до 200 ч при 70°C , затем образцы промывали дистиллированной водой с экстракцией ацетоном в приборе Сокслета [7]. Ряд контрольных образцов отжигали в вакууме при этой же температуре в течение различного промежутка времени (от 30 до 200 ч). Никаких изменений в структуре контрольных образцов зафиксировано не было.

Проводили также отжиг образцов, подвергнутых травлению, в свободном состоянии при различных температурах $T_{\text{отж}}$ в течение 0.5 ч. В интервале от 75 до 100°C образцы отжигали в вакууме, при более высоких температурах – в сплаве Вуда. При отжиге в сплаве Вуда образцы заворачивали в фольгу. Измеряли линейную усадку образцов при отжиге.

За изменением картины малоуглового рентгеновского рассеяния следили по рентгенограммам, полученным в рентгеновской камере с точечной колимацией пучка ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, разрешение – 5 угл. мин) на установке с врачающимся анодом “Elliott GX-13”. Для качественного анализа рентгенограмм использовали микрофотометр ИФО-451, плотность покрнения не пре-

вышала 1.2. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния определяли также дифрактометрически на установке КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка. Точность определения величины большого периода в образцах, подвергнутых травлению, была невысокой из-за сильного диффузного рассеяния. Измеряли также абсолютную интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния [5].

Процессы, происходящие при травлении в кристаллических областях, исследовали по изменению общей картины дифракции в больших углах и по изменению размеров кристаллитов, которые определяли с использованием методики эталонных монокристаллов [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование большеугловых рентгенограмм травленных в течение 200 ч образцов показало, что травление не приводит к каким-либо изменениям в кристаллических областях полимера. Размеры кристаллитов как продольные l_{002} , так и поперечные l_{110} оставались такими же, как и в исходных образцах, и составляли для ПЭ-1 ($\lambda = 9$) $l_{002} = 26$ нм, $l_{110} = 15.5$ нм и для ПЭ-1 ($\lambda = 25$) $l_{002} = 37$ нм, $l_{110} = 16$ нм. Важно отметить, что на рентгенограммах образцов с $\lambda = 9$ при $t_{\text{тр}} > 100$ и 150 ч для $\lambda = 25$ исчезало аморфное гало.

Анализ малоугловых рентгенограмм исходных образцов показал, что образцы с $\lambda = 9$ характеризуются хорошо выраженным малоугловым рефлексом штриховой формы (рис. 1 и 2). При увеличении λ до 25 рефлекс становится более слабым, изменяя при этом свою форму от штриховой к параболической. Изменение формы малоуглового рефлекса может быть связано с перекосом торцевых граней кристаллитов при растяжении. Величина большого периода по мере роста λ оставалась постоянной $L = 27$ нм для ПЭ-1 и 19 нм для ПЭ-2.

На начальных стадиях травления ($t_{\text{тр}} < 30$ ч для $\lambda = 9$ и 50 ч для $\lambda = 25$) картина малоуглового рассеяния изменялась незначительно: уменьшалась лишь интенсивность рефлекса (рис. 3). Более существенные изменения наблюдались при увеличении времени травления. Травление образца ПЭ-1 ($\lambda = 9$) в течение 100 ч приводило к появлению интенсивного рассеяния, начинающееся в малых углах и простирающееся примерно до 18° . Слабое рассеяние наблюдалось также в дальней области. На кривых распределения интенсивности, полученных фотометрированием рентгенограмм в направлении, параллельном меридиональному (рис. 3), наблюдалась три максимума. Второй и третий максимумы с угловыми положениями 18 и 36.5° , вероятно, являются двумя порядками отражения на периоде $L = 29$ нм, что соответствует периоду в исходных образцах. Первый максимум, резко обрывающийся в

малых углах и плавно спадающий в направлении больших углов, соответствует супербольшому периоду $L_1 \sim 80 - 85$ нм.

Аналогичная малоугловая картина наблюдается и при травлении высокоориентированных образцов ПЭ-1 ($\lambda = 15$ и 25) при $t_{\text{тр}} = 150 - 200$ ч. Можно лишь отметить, что в ПЭ-1 ($\lambda = 25$) все максимумы выражены менее четко. Слабое выделение первого максимума может быть связано с тем, что на него накладывается анизотропное диффузное рассеяние на порах, присущих в исходных образцах ПЭ-1 ($\lambda = 25$).

Такие же закономерности наблюдали и при травлении пленок ПЭ-2 (рис. 1 и 2). На кривой распределения интенсивности малоуглового меридионального рассеяния образца ПЭ-2 ($\lambda = 25$) $t_{\text{тр}} = 170$ ч имеется три максимума. Второй и третий максимумы с угловыми положениями 27.6 и $56'$ соответствуют двум порядкам отражения на большом периоде $L = 19$ нм. Четко выражен также и первый дифракционный максимум $\sim 7'$, соответствующий суперпериоду $L_1 \sim 72 - 76$ нм.

Таким образом, проведенные исследования показали, что травление ориентированных образцов ПЭ сопровождается значительными изменениями картины малоуглового рентгеновского рассеяния. При небольших $t_{\text{тр}}$ интенсивность малоуглового рефлекса падает, по мере увеличения продолжительности обработки она начинает возрастать, появляется второй порядок этого рефлекса. Кроме того, при больших $t_{\text{тр}}$ появляется новый дифракционный максимум ($5 - 7'$), соответствующий супербольшому периоду. При этом в кристаллических областях не происходит заметных изменений.

Наблюданное уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса при небольших $t_{\text{тр}}$ связано с увеличением плотности аморфных областей за счет внедрения в них полярных групп ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$), обладающих высокой электронной плотностью. Отметим, что при этом слегка возрастал и вес образцов. При увеличении продолжительности травления разрушенные фрагменты цепей удалялись из материала после промывания и экстракции, что приводило к уменьшению веса образцов. При этом на большеугловых рентгенограммах исчезало аморфное гало. Образование микропор и соответствующее падение плотности аморфных областей сопровождалось усилением диффузного рассеяния и ростом интенсивности основного рефлекса, на что указывало, например, появление второго порядка отражения.

Объемную долю образующихся микропор определяли из измерения абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния [5]. Среднеквадратичная флуктуация электронной плотности ($\Delta\eta^2$) составила в образцах ПЭ-1 ($\lambda = 9$) $t_{\text{тр}} = 100$ ч и ПЭ-1 ($\lambda = 25$) $t_{\text{тр}} = 200$ ч – 0.023 и

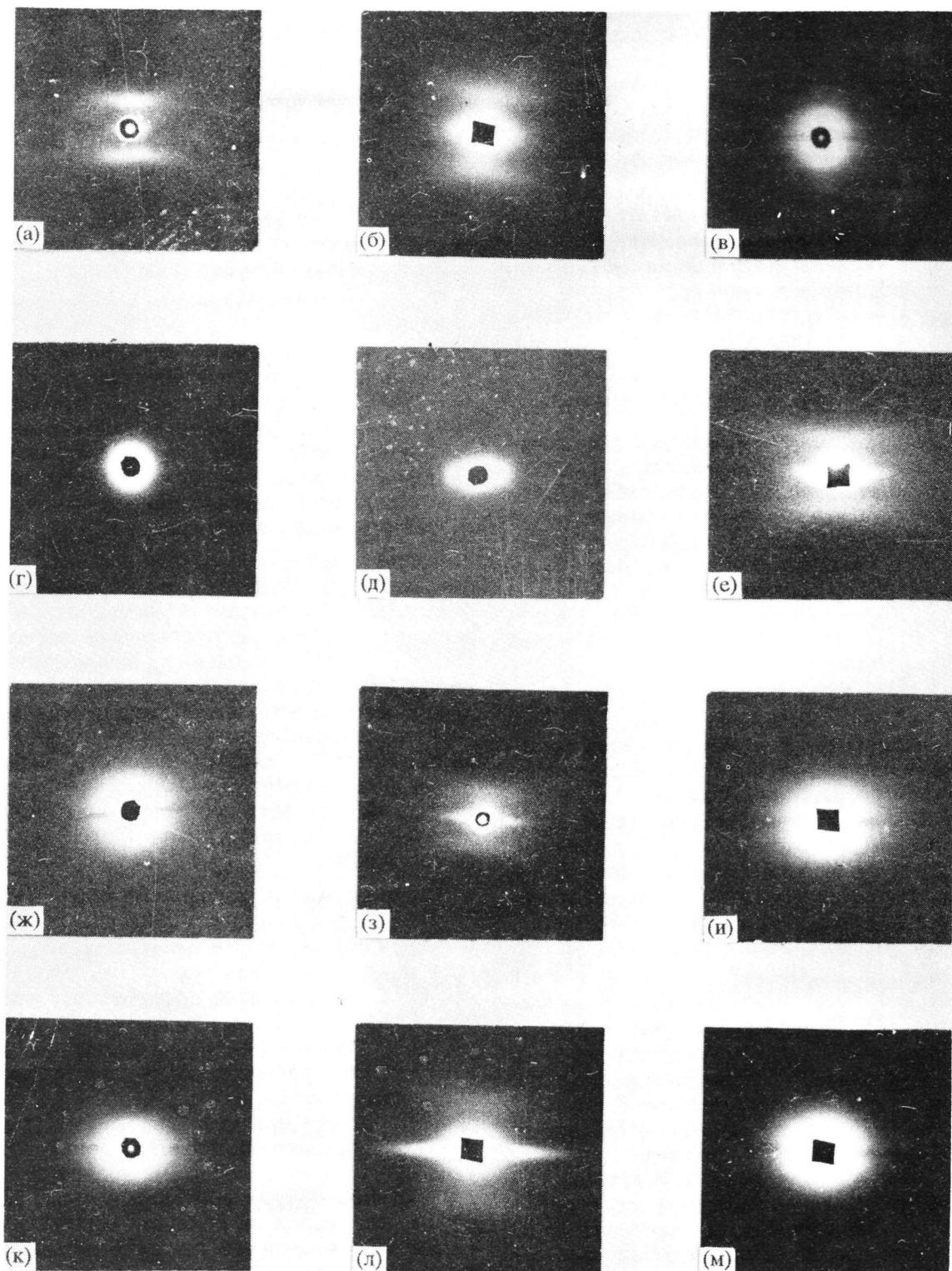


Рис. 1. Малоугловые рентгенограммы образцов ПЭ-1 с $\lambda = 9$ (а) - (д), 15 (е), (ж) и 25 (з) - (к), а также ПЭ-2 с $\lambda = 25$ (л), (м). (а), (е), (л) - исходные образцы; (б), (в) - образцы, подвергнутые травлению, $t_{mp} = 30$ (б) и 100 ч (в); (г), (д) - образец, отожженный после травления ($t_{mp} = 100$ ч) при 104 (г) и 128°C (д); (ж), (и), (к), (м) - образцы, подвергнутые травлению, $t_{mp} = 100$ (ж), (к), 200 (и) и 150 ч (м).

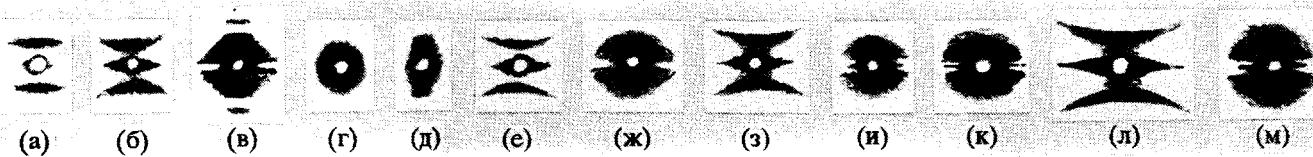


Рис. 2. Схематическое изображение малоугловых рентгенограмм, представленных на рис. 1.

0.036 мол.электронов/см³ соответственно. В то время как в исходных образцах $\langle \Delta\eta^2 \rangle = 8.5 \times 10^{-4}$ и 8.28×10^{-4} мол.электронов/см³ для $\lambda = 9$ и 25. Значительный рост (до 40 раз) среднеквадратичной флуктуации электронной плотности однозначно свидетельствует об образовании микропор при травлении исследуемых образцов. Используя модель двухфазной системы (полимер–пора) с разностью плотностей 1 г/см³, были рассчитаны объемные доли микропор. Оказалось, что при травлении ПЭ-1 ($\lambda = 9$) в течение 100 ч из образца удаляется до 7.5% материала, травление ПЭ-1 ($\lambda = 25$) $t_{tr} = 200$ ч приводит к образованию 12.5% микропор. Оценка объемной доли пор, образующихся при травлении ПЭ-2 ($\lambda = 25$) $t_{tr} = 150$ ч, дала 4%.

Сравнение объемной доли образующихся микропор (~12%) с объемной долей аморфных областей (~16%), определенной из теплоты плавления [7], показывает, что при травлении образца ПЭ-1 ($\lambda = 25$) в течение 200 ч из него удаляется большая часть аморфной фазы.

Появление нового малоуглового рефлекса при травлении исследуемых образцов можно объяснить, используя предложенную в работе [1] модель, согласно которой наблюдаемые супербольшие периоды соответствуют расстоянию между неустойчивыми узлами сетки зацеплений. В отличие от монокристаллических матов, для которых характерно наличие высокорегулярной сетки зацеплений, в блочных образцах имеется, вероятно, широкое распределение расстояний между узлами сетки, что находит свое отражение в появлении широкого дифракционного максимума. Для качественной оценки ширины этого распределения можно использовать модель паракристаллических нарушений Хоземанна [8]. Ширина наблюдаемого максимума составляет ~18°, величина периода ~80 нм, поэтому вклад в ширину рефлекса размера незначителен, и он определяется в основном нарушениями решетки. Оценка величины g дает значение ~0.5, что свидетельствует о большой ширине распределения.

Среднеквадратичное отклонение длин супербольших периодов определяли также на основании модельных кривых малоуглового рассеяния, рассчитанных в работе [9]. Оказалось, что наблюдавшая относительная ширина рефлекса (половиширина, отнесенная к угловому положению) ~1 - 1.2 соответствует дисперсии супербольших периодов ~0.4 - 0.5. Таким образом, прове-

денные оценки показали, что распределение суперпериодов простирается от 30 до 100 нм.

В исходных образцах плотность аморфных областей, содержащих топологические узлы и не содержащих их, примерно одинакова, поэтому супербольшие периоды не проявляются в явном виде. В силу избирательного воздействия азотной кислоты на напряженные участки цепей в узлах сетки аморфные области с такими узлами травятся более интенсивно, плотность этих областей заметно снижается, что и приводит к появлению нового дифракционного максимума. Легко показать, что несмотря на предполагаемую небольшую концентрацию узлов (не более 1%), вследствие квадратичной зависимости интенсивности рефлекса от разности электронных плотностей фаз его интенсивность может в несколько раз превосходить интенсивность малоуглового рефлекса, определяемого разностью плотностей кристаллической и аморфной областей.

Анализ формы появляющегося рефлекса позволяет предположить, что распределение рас-

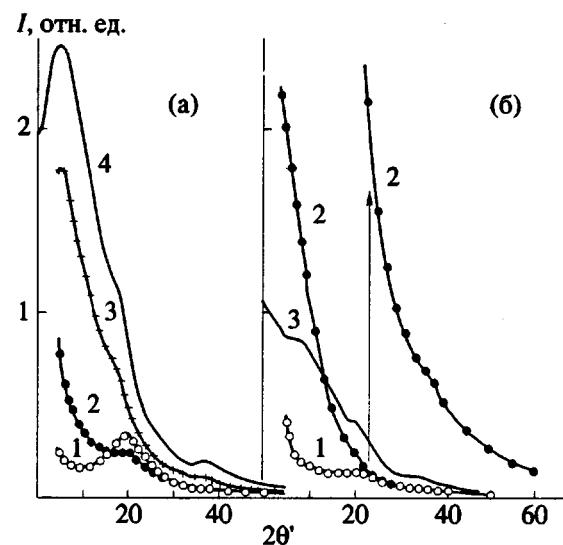


Рис. 3. Кривые малоуглового меридионального рассеяния образцов ПЭ-1 с $\lambda = 9$ (а) и 25 (б). а: 1 – исходный образец; 2, 3 – образцы, подвергнутые травлению, $t_{tr} = 30$ (2) и 100 ч (3); б: 1 – исходный образец; 2 – образец, подвергнутый травлению, $t_{tr} = 200$ ч, конец кривой 2 увеличен в 20 раз. Кривые 3 и 4 – профили малоуглового рассеяния, полученные фотометрированием рентгенограмм в направлении, параллельном меридиональному.

стояний между узлами довольно широкое, но резко ограничено со стороны больших размеров – 80 - 85 нм для ПЭ-1 и 72 - 76 нм для ПЭ-2. Независимость максимальной величины супербольшого периода от кратности растяжения свидетельствует о том, что сетка зацеплений формируется еще на стадии кристаллизации пленки из расплава. При ориентационной вытяжке контурная длина макромолекулярной цепи между узлами, вероятно, не изменяется, происходит лишь разворачива-

ние и выпрямление цепи, например, за счет разворачивания складок. По мере роста λ макромолекулы стремятся принять наиболее выпрямленную конформацию, а максимально достижимая длина выпрямленного сегмента, соответствующая величине супербольшого периода, становится равной контурной длине цепи между узлами. Важно отметить, что из-за значительной ширины распределения по размерам макромолекул между узлами сетки не все сегменты могут принять полностью выпрямленную конформацию. Таким образом, при растяжении должен изменяться вид распределения проекций расстояний между узлами сетки на ось ориентации, однако границы этого распределения при отсутствии процессов плавления должны оставаться прежними, что и наблюдается в действительности.

Разворачивание и выпрямление проходных цепей в аморфных областях приводит к увеличению плотности последних. По этой причине аморфные области в высокоориентированных образцах травятся менее эффективно, на что указывает слабая интенсивность малоугловых рефлексов как в исходных образцах $\lambda = 15, 25$, так и в образцах, подвергнутых травлению.

Известно [2, 10], что отжиг ориентированного ПЭ приводит к значительным изменениям как в кристаллических, так и в аморфных областях: растут размеры кристаллитов и большой период, в аморфных областях происходит релаксация выпрямленных макромолекул, вызывая рост интенсивности малоуглового рефлекса. Поэтому было интересно сопоставить структурные изменения, происходящие при отжиге исходных образцов и образцов, подвергнутых травлению.

На рис. 4 представлена зависимость усадки ϵ_{yc} различных образцов от температуры отжига $T_{отж}$. Видно, что отжиг образцов, подвергнутых травлению, сопровождается заметно меньшей усадкой, чем отжиг исходных пленок. Известно [11], что усадка ориентированных полимеров при отжиге определяется в значительной степени релаксацией проходных макромолекул во внутри- и межфибрillярных аморфных областях. При травлении большая часть невыпрямленных проходных макромолекул разрушается в дефектных местах, что и приводит к уменьшению величины ϵ_{yc} .

Анализ большеугловых рентгенограмм показал, что при $T_{отж} > 105^{\circ}\text{C}$ на рентгенограммах образцов, подвергнутых травлению, появляется аморфное гало, в то время как кристаллические рефлексы не претерпевают качественных изменений вплоть до $T_{отж} = 128^{\circ}\text{C}$. Исследовали изменения продольных и поперечных размеров кристаллитов при отжиге исходных и травленных образцов. Было обнаружено, что отжиг исходных образцов сопровождается заметным ростом размеров кристаллитов (рис. 5). При отжиге пленок, подвергнутых травлению, увеличение размеров лишь слегка превышало ошибку измерений.

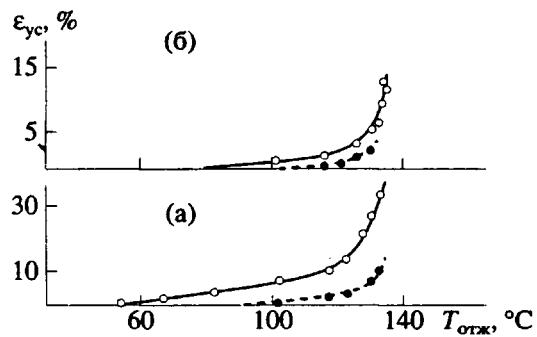


Рис. 4. Зависимость линейной усадки образцов ПЭ-1 с $\lambda = 9$ (а) и 25 (б) при отжиге. Штриховые кривые – образцы, подвергнутые травлению, $t_{mp} = 100$ и 200 ч соответственно.

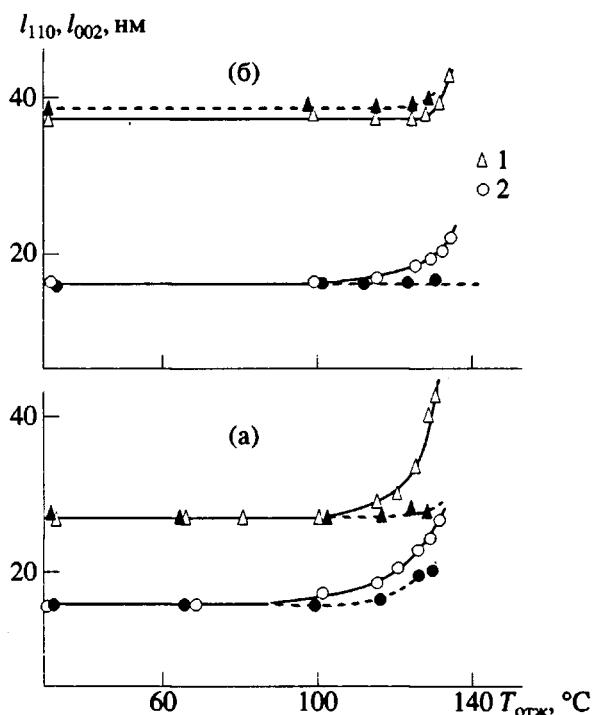


Рис. 5. Продольные (1) и поперечные (2) размеры кристаллитов в образцах ПЭ-1 с $\lambda = 9$ (а) и 25 (б) в зависимости от температуры отжига. Штриховые кривые – образцы, подвергнутые травлению, $t_{mp} = 100$ и 200 ч соответственно.

Наиболее интересные изменения при отжиге происходили в картине малоуглового рентгеновского рассеяния. Так, уже при $T_{\text{отж}} = 95^{\circ}\text{C}$ значительно уменьшалась интенсивность малоуглового рассеяния. Повышение температуры отжига до 105°C приводило к полному исчезновению малоугловых рефлексов, на рентгенограммах сохранялось лишь слабое диффузное рассеяние (рис. 1 и 2). Наконец, при $T_{\text{отж}} = 125^{\circ}\text{C}$ на малоугловых рентгенограммах наблюдали лишь слабое каплевидное рассеяние, вытянутое вдоль оси ориентации.

Структурные изменения, происходящие при отжиге исследуемых образцов, можно объяснить следующим образом. Как уже отмечали, при больших $t_{\text{тр}}$ значительная часть материала аморфных областей удалялась из образцов, в аморфных областях сохранялись преимущественно выпрямленные проходные макромолекулы. Релаксация сохранившихся проходных цепей, происходящая при отжиге, обеспечивает небольшую усадку образцов, заливание микропор, объясняет появление аморфного гало. В то же время разрушение значительной части аморфной фазы затрудняет протекание рекристаллизационных процессов, что в свою очередь приводит к несущественным изменениям размеров кристаллитов при отжиге.

Таким образом, проведенное рентгенографическое изучение ориентированных образцов блочного ПЭ, подвергнутых травлению, позволило обнаружить в них малоугловой дифракционный максимум, соответствующий, по нашему мнению, широкому распределению расстояний между узлами сетки зацеплений. Появление этого максимума при травлении образцов определяется высокой реакционной способностью напряженных узлов сетки. Понятно, что строение и свойства внутрифибрillлярных аморфных областей различны и будут зависеть от присутствия в них узлов сетки. Гетерогенное строение аморфных областей должно существенно влиять и на макроскопические свойства образцов, в частности на их механические характеристики, которые будут определяться в основном строением наибо-

лее слабых областей, вероятно, содержащих узлы сетки зацеплений. В то же время по мере роста λ увеличивается число выпрямленных проходных макромолекул во всех аморфных областях, и соответственно повышаются прочность и модуль упругости образцов.

Сохранение сетки зацеплений по мере роста кратности растяжения блочного ПЭ указывает, на наш взгляд, на отсутствие процессов частично-го плавления при ориентационной вытяжке. Отметим, что максимальное расстояние между узлами сетки зависит от ММ полимера и увеличивается по мере ее роста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чвалун С.Н., Пошастенкова А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 109.
- Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1385.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1. С. 624.
- Frye C.J., Ward I.M., Dobb M.G., Johnson D.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. N. 11. P. 1677.
- Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Селихова В.И., Чвалун С.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2128.
- Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1682.
- Селихова В.И., Озерина Л.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 342.
- Hosemann R., Wilke W. // Makromolek. Chem. 1968. B. 118. S. 230.
- Ашеров Б.А. / Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1977.
- Fischer E.W. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1969. B. 231. N. 1/2. S. 458.
- Prevorsek D.C., Harget P.J., Tirpak G.A., Reimuschsel A.C. // J. Macromol. Sci. B. 1974. V. 9. N. 4. P. 733.

Etching of Highly Oriented Polyethylene by Fuming Nitric Acid

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

Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Structural changes in oriented polyethylene etched with fuming nitric acid were studied by X-ray diffraction measurements. Samples of various molecular masses and drawn to different drawing ratios were considered. Prolonged etching (up to 200 h), caused considerable changes in the small-angle X-ray scattering patterns, notably, additional broad reflection appeared. This reflection is assumed to be attributable to the presence in the polymer of a broad distribution of distances between the entanglements (the reactivity of the entanglements is higher than that of the remaining polymer) of the polymer network.