

УДК 541.64:539.2:532.7

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ОТЖИГЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩЕМ РАСТЯЖЕНИИ<sup>1</sup>

© 1999 г. М. А. Щербина\*, С. Н. Чвалун\*, В. И. Селихова\*, В. М. Неверов\*,  
В. А. Аулов\*\*, А. Н. Озерин\*\*, Н. Ф. Бакеев\*\*

\*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

\*\*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 29.12.98 г.

Принята в печать 10.03.99 г.

Методом рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены структурные превращения, происходящие при растяжении, отжиге под высоким давлением и последующем растяжении пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена, приготовленных холодным прессованием со сдвигом реакторного порошка. Показано, что отжиг под высоким давлением приводит к образованию высококристаллических образцов, которые содержат крупные кристаллы со средним эффективным продольным размером кристаллита до 100 нм и обладают высокой пластичностью при последующем растяжении. Особенности такого поведения определяются сложным морфологическим строением материала: в процессе отжига под высоким давлением на жестких фибрillах, содержащих кристаллы с выпрямленными цепями, происходит эпитаксиальная кристаллизация частичного расплава с образованием “текстуры ряда” или “row-текстуры”. Показана возможность существенного изменения механических характеристик конечного ориентированного материала посредством изменения условий его формования.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия достигнуты значительные успехи в получении высокопрочных высокомодульных пленок и волокон на основе традиционных гибкоцепных полимеров. Так, прядением геля линейного сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) [1–4] или растяжением матов монокристаллов [5, 6] были получены высокоориентированные образцы с механическими характеристиками, близкими к теоретически достижимым значениям: модуль упругости 100–200 ГПа и прочность 2.5–3.5 ГПа. Альтернативным методу гель-формования высокомодульного и высокопрочного ПЭ является метод, основанный на использовании принципов “холодного” формования в твердом

состоянии реакторных порошков СВМПЭ [7–9]. Пленки, полученные “холодным” прессованием исходных порошков в сочетании с деформацией сдвига, могли быть вытянуты до высоких кратностей, превышающих 100, они имели высокие механические свойства  $E \sim 150$  ГПа,  $\sigma \sim 3$  ГПа.

Однако не все реакторные порошки СВМПЭ обладают способностью к большим деформациям. Одним из решающих моментов при получении высокоориентированного высокопрочного ПЭ является использование исходного материала с определенной морфологией, обеспечивающей задание оптимальной концентрации узлов сетки зацеплений [5, 6, 10]. При слишком низкой концентрации молекулярных зацеплений не удается достичь высоких степеней ориентации – при растяжении образцы хрупко разрушаются. Если же число зацеплений в аморфных областях велико, предельная кратность

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32676а).

вытяжки СВМПЭ низкая, число проходных цепей, несущих нагрузку, мало, механические свойства невысокие.

Одним из эффективных методов регулирования морфологии полимерного материала на различных структурных уровнях является его отжиг. Для ПЭ наиболее сильные изменения надмолекулярной структуры и сетки молекулярных зацеплений вызывает отжиг под высоким давлением в условиях существования анабарической гексагональной фазы [11, 12]. Невысокая плотность анабарической фазы, высокая скорость изотермического утолщения, большая величина первичного зародыша, — все эти факторы определяют не только образование в ПЭ кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ), но и должны оказывать значительное влияние на структуру сетки молекулярных зацеплений. Таким образом, представляется весьма перспективным использовать отжиг под высоким давлением порошков-полимеризатов СВМПЭ для улучшения их деформационной способности.

Образцы ПЭ низкой и средней ММ, отожженные под высоким давлением и имеющие КВЦ, характеризуются невысокими значениями механических характеристик (прочность, модуль упругости) и разрушаются хрупко при растяжении [13–15]. В то же время попытки получить КВЦ в образцах СВМПЭ, закристаллизованных из расплава, оказались неудачными [16]. Основной причиной, препятствующей получению КВЦ в блочном СВМПЭ, вероятно, является большое количество молекулярных зацеплений, тормозящих процесс изотермического утолщения. Более успешным оказался отжиг матов монокристаллов и реакторных порошков СВМПЭ [10]. Отжиг таких образцов с невысоким содержанием молекулярных зацеплений приводил к значительному повышению температуры плавления, макроскопической плотности и кристалличности, что свидетельствовало об образовании относительно больших кристаллов, средний эффективный продольный размер которых все же не превышал 50 нм. В зависимости от условий отжига (в области существования анабарической фазы или вблизи ее границы) и молекулярных характеристик ПЭ некоторые образцы затем могли быть экструдированы до кратности вытяжки  $\lambda = 7$ , обеспечивая таким образом достаточно высокие механические свойства.

Используя аналогичный подход, путем отжига под высоким давлением ориентированных образцов линейного СВМПЭ ( $M_w > 1 \times 10^6$ ), приготовленных монолитизацией реакторного порошка, нами были получены пленки, содержащие КВЦ с эффективным продольным размером кристалли-

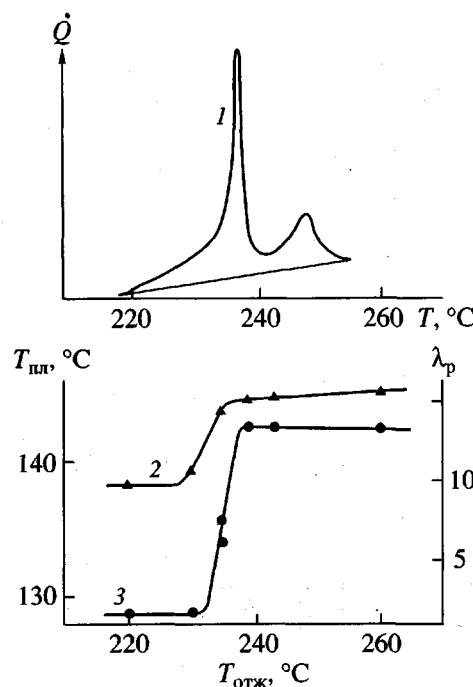


Рис. 1. Кривая ДТА реакторного порошка СВМПЭ при давлении 490 МПа и скорости нагревания 1 град/мин (1), зависимость температуры плавления отожженного неориентированного образца (2) и максимальной кратности вытяжки (3) от температуры отжига при давлении 490 МПа.

тов выше 100 нм [17]. Более того, было обнаружено [18], что в противоположность образцам ПЭ средней и низкой ММ, отожженные образцы СВМПЭ обладали способностью к большим деформациям и могли быть вытянуты более, чем в 10 раз. Важно подчеркнуть, что предельная кратность вытяжки зависит от температуры отжига. Как видно из рис. 1, отжиг образцов в области существования анабарической фазы, которая при использованном давлении составляет  $233\text{--}251^\circ\text{C}$ , значительно повышает деформируемость монолитизированных таблеток СВМПЭ. Наблюдаемый в результате отжига существенный рост температуры плавления (кривая 2), свидетельствует о появлении в материале больших совершенных кристаллов.

Такое поведение СВМПЭ, отожженного под высоким давлением, представляется весьма необычным. Для понимания механизма высокой деформируемости образцов, содержащих КВЦ, необходимо детальное изучение структурных изменений, происходящих на различных стадиях этого процесса: монолитизации, предварительном растяжении, отжиге и последующем растяжении.

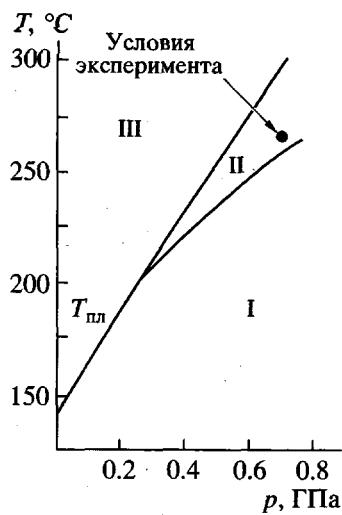


Рис. 2.  $pT$  – фазовая диаграмма полиэтилена. Отмечены условия отжига исследованных образцов. I – область существования орторомбической фазы ПЭ, II – гексагональной; III – расплава.

Результаты такого исследования являются важными для практической отработки приемов формования высокопрочных и высокомодульных пленок и волокон из реакторных порошков СВМПЭ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования мы использовали сверхвысокомолекулярный линейный ПЭ с  $M_w \sim 10^6$ . Из реакторного порошка при температуре  $T = 8^\circ\text{C}$  и давлении  $p = 0.2$  ГПа готовили таблетки толщиной  $\delta = 0.5$  мм. Затем их подвергали сдвиговой деформации при  $T = 120^\circ\text{C}$  и давлении  $p = 0.1$  ГПа, получая монолитную прозрачную пленку с  $\delta = 0.27$  мм. Эффективное экструзионное отношение, рассчитанное из изменения толщины образца, составляло  $0.5 : 0.27 \approx 2$ . Пленки в форме двусторонних лопаток размером  $3 \times 6$  мм растягивали в термостате, заполненном силиконовой жидкостью ПС-5, при температуре  $T_{\text{выт}} = 125^\circ\text{C}$  и скорости движения зажима 9 мм/мин до кратностей вытяжки  $\lambda = 5, 10, 34$ . Кратность растяжения определяли, как отношение расстояния между двумя метками до и после вытяжки.

В дальнейшем все образцы, включая и монолитизированную пленку, отжигали при высоком давлении ( $p = 0.7$  ГПа,  $T = 265^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в силиконовом масле), что, согласно рис. 2, соответствует условиям образования анабарической гексагональной фазы.

Наконец, отожженные образцы дополнитель но растягивали в тех же, что и до отжига, услови

ях до максимально возможных степеней вытяжки. Общая схема приготовления образцов представлена на рис. 3.

Теплоту  $\Delta H$  и температуру плавления  $T_{\text{пл}}$  исходных и отожженных образцов определяли методом ДСК на приборе "Меттлер TA 30 000", скорость нагревания составляла 10 град/мин, навеска образцов  $\sim 1$  мг, точность определения температуры плавления составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ , теплоты  $\pm 3\%$ .

Строение образцов изучали методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами. Для анализа общей картины рентгеновского рассеяния использовали рентгенограммы, полученные на плоскую кассету на установке УРС-2 с точечной коллимацией пучка,  $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр. Эффективные продольные и поперечные размеры кристаллитов  $l_{002}$  и  $l_{110}$  рассчитывали из интегральной полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов по известной формуле Селякова–Шеррера с учетом инструментального уширения рефлексов [19], с использованием измерений "на просвет" на приборе ДРОН-3,  $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, фокусирующий кварцевый монохроматор. Помимо эффективных размеров кристаллитов, методом фурье-анализа профиля соответствующего рефлекса определяли также функции распределения кристаллитов по размерам в продольном и поперечном направлении [20, 21].

Как будет показано ниже, отожженные образцы характеризуются сложным характером рассеяния, соответствующим рассеянию от двух типов кристаллитов, обладающих с-осевой и *row*-текстурой [22]. Для измерения поперечных размеров кристаллитов этих двух типов, наряду с экваториальным (с-осевая текстура) измеряли профиль рефлекса 110 под углом  $\phi \sim 40^\circ$  к экватору, что соответствует максимуму интенсивности рассеяния от *row*-текстуры (направления съемки *e* и *d* на рис. 4б).

С целью количественной оценки степени ориентации кристаллитов и определения текстуры и доли ориентированных кристаллитов того или иного типа в исследуемых образцах измеряли азимутальное распределение интенсивности рефлекса 110. При этом использовали текстуронометрическую приставку к ДРОН-3. Пример разделения представлен на рис. 4. Из общей кривой азимутального рассеяния вычитали фоновое паразитное рассеяние и аморфное гало, для определения которого проводили измерение радиального распределения интенсивности  $I(2\theta)$  вдоль экватора и под углом  $40^\circ$  к нему (рис. 4г и 4д). Фоновое рассеяние отмечено штриховкой на кривых азимутального и

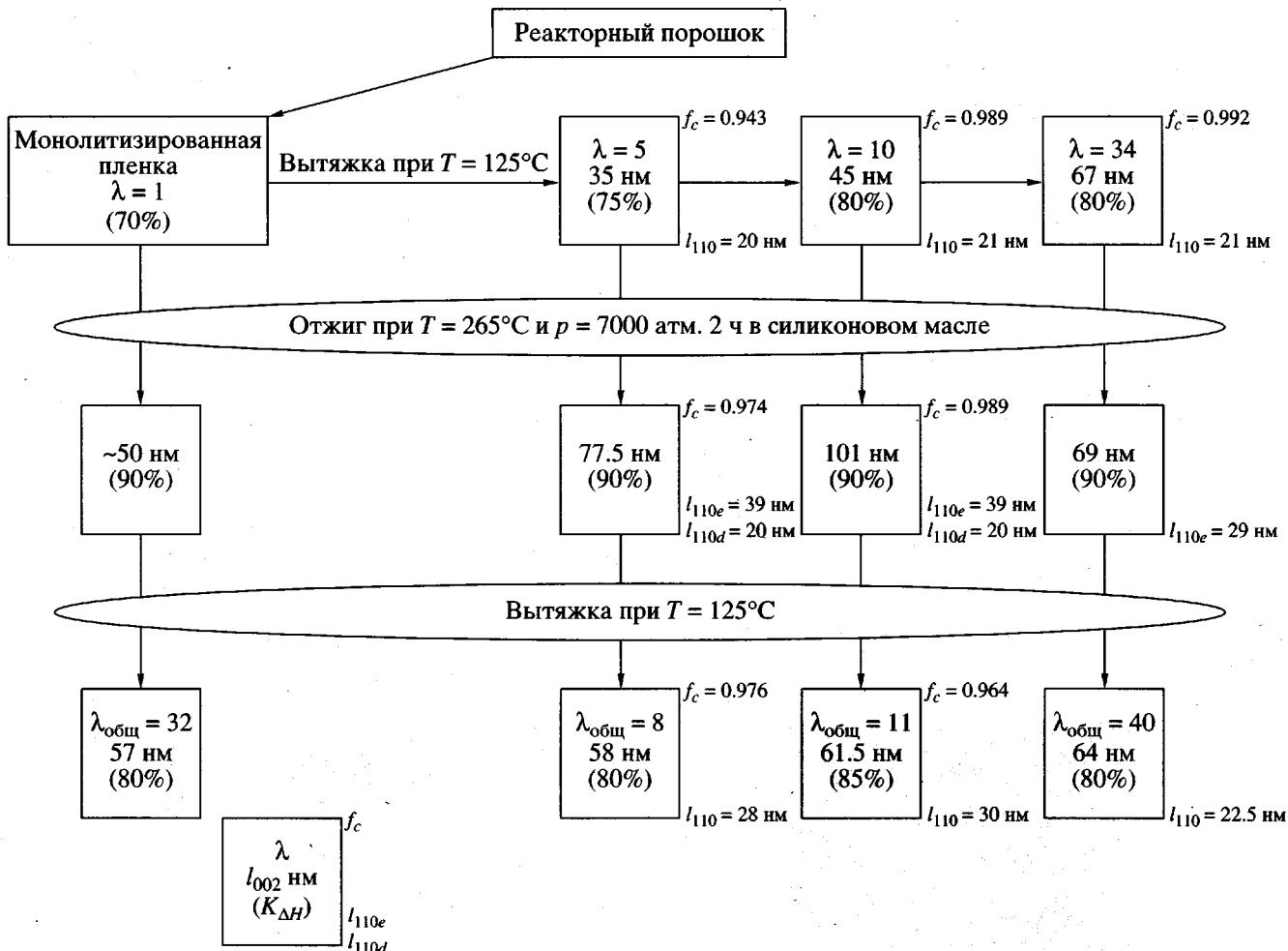


Рис. 3. Схема приготовления и условия обработки образцов СВМПЭ и их структурные характеристики: кратность вытяжки  $\lambda$ , степень кристалличности  $K_{\Delta H}$ , фактор ориентации  $f_c$ , продольный ( $l_{002}$ ) и поперечный ( $l_{110}$ ) размеры кристаллита. Схема расположения структурных характеристик каждого образца представлена внизу рисунка.

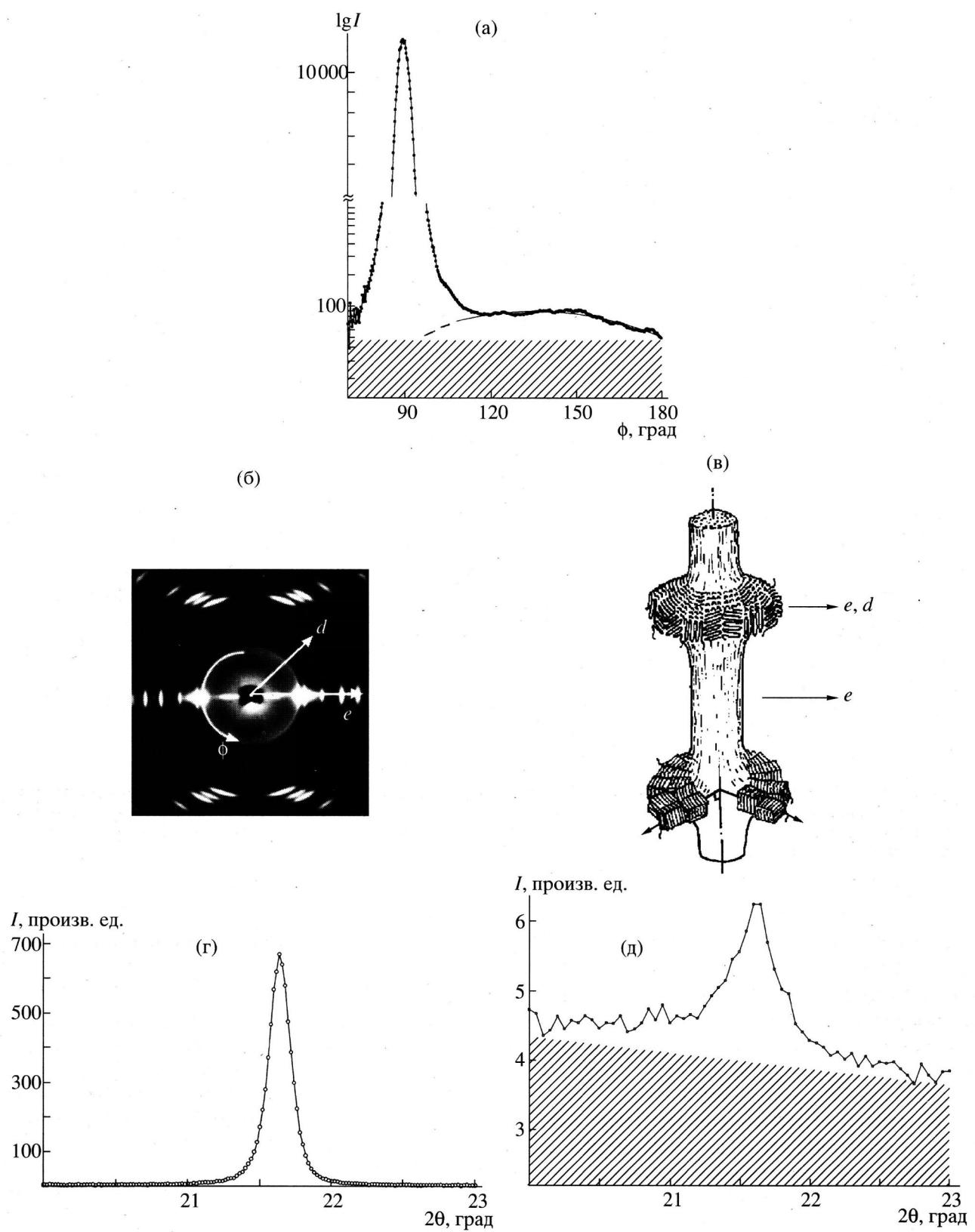
радиального распределения интенсивности. Разделение кривой азимутального распределения интенсивности рефлекса (110) на составляющие, относящиеся к различным типам текстур, осуществляли аналитически с соблюдением условия симметричности их вида.

Объемные доли того или иного типа кристаллитов пропорциональны составляющим интегральной интенсивности соответствующего рентгенографического рефлекса [23]. Выражение для интегральной интенсивности рассеяния  $E$  в сферических координатах обратного пространства имеет вид

$$E = \iiint I(s, \phi, \varepsilon) s^2 ds d\varepsilon \sin \phi d\phi,$$

где  $I$  – измеренная интенсивность рефлекса при азимутальном угле  $\phi$ ;  $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$  – вектор обратного пространства;  $\theta$  – угол дифракции;  $\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения;  $\varepsilon$  – угол в полярных координатах. Из-за наличия осевой симметрии интегрирование по  $\varepsilon$  сводится к простому умножению на  $2\pi$ . При съемке азимутального распределения интенсивности рефлекса использовали достаточно широкую щель, что обеспечивало инструментальное интегрирование по  $ds$ . Таким образом, измеряя составляющие интегральной интенсивности рассеяния в координатах  $I \sin \phi$  –  $\phi$ , определяли объемные доли кристаллитов того или иного типа.

В качестве меры ориентации кристаллитов использовали фактор ориентации  $f_c = (3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1)/2$ ,



**Рис. 4.** а – Азимутальное распределение интенсивности рефлекса 110 в образце с  $\lambda = 10$ , отожженном под высоким давлением. Штриховкой отмечено фоновое рассеяние, для определения которого измеряли радиальное распределение интенсивности рефлекса 110 вдоль экватора (г) и в направлении  $\phi \sim 40^\circ$ , что соответствует максимуму интенсивности рассеяния от *row*-текстуры (д); б – рентгенограмма с указанными направлениями съемок, в – схема текстуры типа “шиш-кебаб”.

где  $\langle \cos^2\phi \rangle$  – средний квадрат косинуса разориентации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Деформируемость образцов*

Как видно на рис. 3, монолитизированная пленка СВМПЭ, подвергнутая отжигу под высоким давлением в условиях существования гексагональной фазы, сохраняет высокую пластичность и без труда может быть вытянута до кратности более 30. Более того, даже предварительно ориентированные до разных кратностей вытяжки образцы можно было дополнительно растягивать после отжига под высоким давлением вплоть до 60% в зависимости от начальной деформации. Высокая пластичность при растяжении отожженных монолитизированных образцов СВМПЭ и ориентированных пленок, отожженных под высоким давлением, тем более удивительна, если учесть высокую степень кристалличности этих образцов.

Проведенные методом ДСК исследования показали, что отжиг под высоким давлением монолитизированной таблетки и ориентированных образцов СВМПЭ сопровождался значительным ростом степени кристалличности. Так, для исходной таблетки степень кристалличности увеличивалась от 70 до 92%. Необходимо отметить, что кристалличность исходной пленки СВМПЭ, приготовленной из реакторного порошка, сама по себе заметно выше, чем кристалличность образца, закристаллизованного из расплава, не превышающая, как правило, 50%. При ориентационной вытяжке монолитизированной пленки теплота плавления образцов, а соответственно и кристалличность, монотонно увеличивается до 74 и 79% при  $\lambda = 5$  и 34. При последующем отжиге под высоким давлением кристалличность всех образцов увеличивается до ~90%. При этом происходит не только рост степени кристалличности на 10–20%, но и повышение температуры плавления вплоть до 143°C. Эти результаты могут означать, что при отжиге в материале образуются большие кристаллы, в том числе КВЦ, температура плавления которых близка к равновесной температуре плавления идеального кристалла ПЭ. Прямые экспериментальные данные о структуре кристаллических областей в отожженных образцах были получены методом рентгеновской дифракции под большими углами.

### *Исследование структуры образцов*

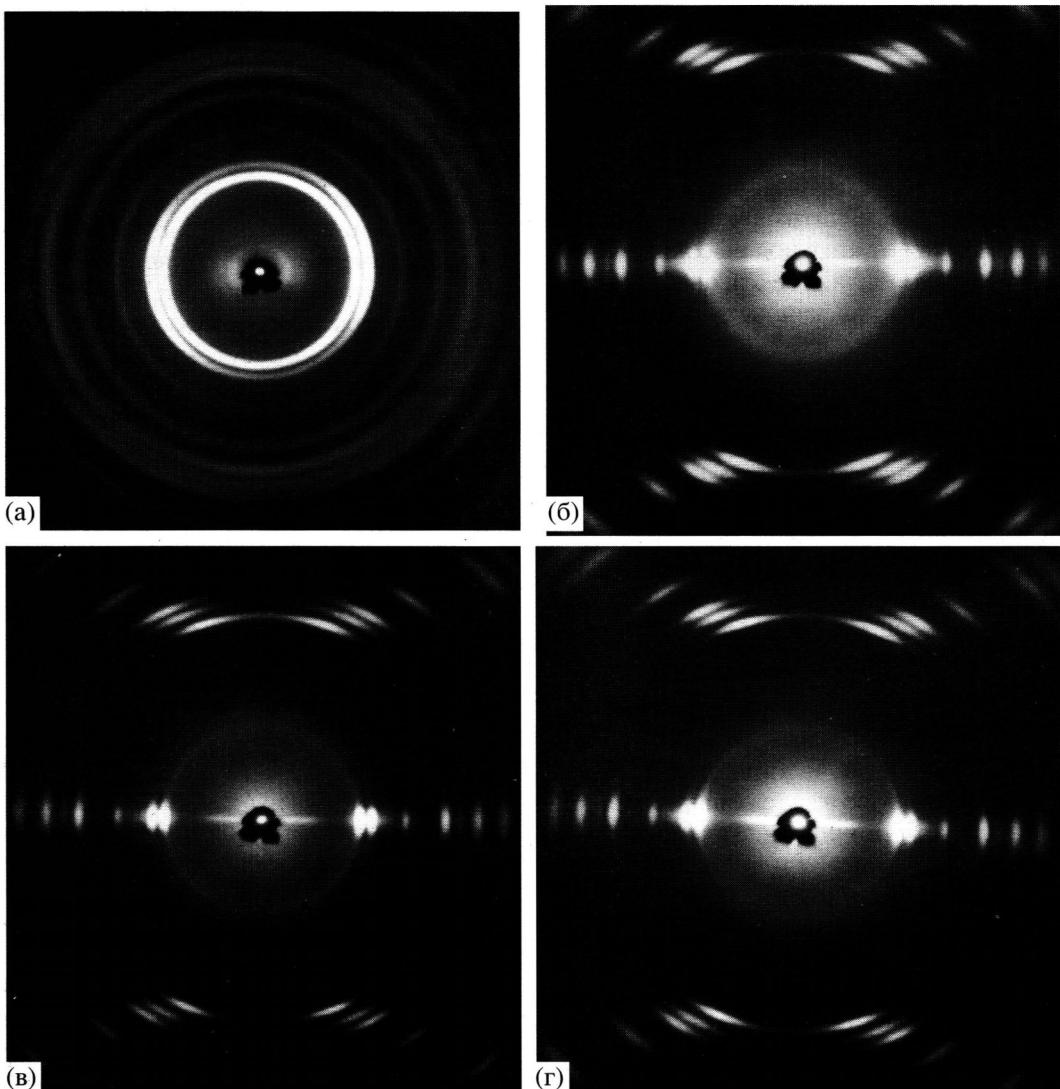
Качественные выводы о структурной организации исследованных образцов СВМПЭ можно сделать на основании большеугловых рентгено-

грамм, наиболее характерные из которых приведены на рис. 5. Из вида рентгенограммы, полученной при съемке “в бок” исходной монолитизированной пленки, можно заключить, что при прессовании в ней развивается заметная а-плоскостная текстура.

Ориентационная вытяжка исходной пленки при 125°C приводит к образованию с-осевой текстуры, причем степень ориентации увеличивается по мере повышения  $\lambda$ . Интересно отметить, что, несмотря на высокую температуру растяжения, в образцах присутствует заметная доля термодинамически менее стабильной моноклинной фазы ПЭ, наблюдаемая и в исходной таблетке. Отжиг под высоким давлением приводит к значительному росту кристалличности образцов (на рентгенограммах отсутствует аморфное гало) при сохранении высокой степени ориентации кристаллитов. Следы моноклинной фазы по-прежнему отчетливо видны на рентгенограммах отожженных образцов. Кроме того, наряду с с-осевой текстурой, наблюдается рассеяние, характерное для row-структур, которые появляются обычно при эпитаксиальной кристаллизации расплава на сохранившихся в материале высокоориентированных фибрillах и (или) кристаллах [24]. Кристаллизация частично го расплава происходит при этом таким образом, что вектор **b** кристаллографической решетки образующихся кристаллитов направлен перпендикулярно макромолекулярным цепям (вектор **c**) в центральном стволе, в то же время векторы **c** и **a** в эпитаксиальных кристаллитах имеют произвольную ориентацию, что воспринимается как их вращение вокруг **b**-направления. В результате интенсивность, например, рефлекса 110 распределяется достаточно изотропно в азимутальном направлении со сгущением под углом ~40° к экватору; рефлекс 200 имеет сгущение на меридиане и т.д. Качественный анализ рентгенограмм отожженных образцов свидетельствовал о том, что доля эпитаксиально закристаллизованных кристаллитов (row-структура) заметно ниже в образцах с высокой кратностью вытяжки.

Растяжение отожженных под высоким давлением пленок приводит к появлению на рентгенограммах интенсивного аморфного гало и исчезновению рассеяния на row-структурах при сохранении с-осевой текстуры. Полученные качественные выводы подтверждаются данными ДСК. Оказалось, что растяжение при 125°C отожженных пленок приводит к заметному (до 10%) понижению их кристалличности, при этом температура плавления практически не изменяется.

Важно отметить, что качественный вид большеугловых рентгенограмм и их изменение при отжиге под высоким давлением и последующем



**Рис. 5.** Большеугловые рентгенограммы изотропной монолитизированной пленки, отожженной под высоким давлением (съемка “в бок”) (а), растянутой до кратности вытяжки  $\lambda = 10$  до (б) и после отжига под высоким давлением (в), растянутой после отжига под высоким давлением до  $\lambda_{\text{общ}} = 11$  (г).

растяжении одинаковы для всех ориентированных образцов, за исключением разной степени ориентации кристаллических рефлексов в них.

Критической величиной, свидетельствующей о появлении в отожженных образцах КВЦ, является средний эффективный продольный размер кристаллитов, который должен превышать 100 нм. Результаты измерения продольных размеров кристаллитов, вычисленных из интегральной полуширины рефлекса 002, в исходных отожженных образцах представлены на рис. 3. Можно отметить следующие закономерности.

Рост эффективного продольного размера кристаллита по мере увеличения  $\lambda$  от 35 до 67 нм при практически неизменном поперечном размере

$l_{110} = 20\text{--}21$  нм. Этот факт, наблюдаемый и ранее, можно объяснить образованием одномерных линейных систем в фибрилле, включающих когерентные кристаллиты, за счет выпрямления макромолекулярных цепей в аморфных областях полиэтилена [25].

Отжиг образцов под высоким давлением приводил к увеличению продольного размера кристаллита, при этом максимальные изменения наблюдали в образце с  $\lambda = 10$  ( $l_{002} = 101$  нм). Отжиг исходной пленки и образца с  $\lambda = 5$  также сопровождался значительным ростом  $l_{002}$  до 50 и 77.5 нм соответственно, а также существенным (до 39 нм) увеличением поперечного размера кристаллита. Исключение составлял высокоориентированный

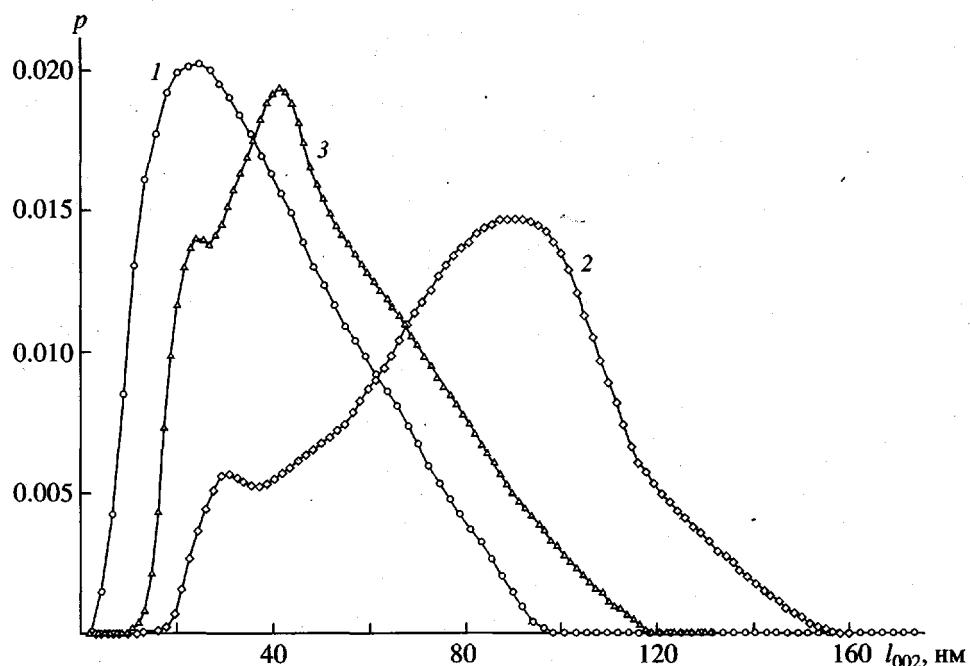


Рис. 6. Кривые распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении в образце с  $\lambda = 10$  до (1), после отжига под высоким давлением ( $p = 0.7$  ГПа,  $T = 265^\circ\text{C}$ ) (2) и растянутого после отжига до  $\lambda_{\text{общ}} = 11$  при  $125^\circ\text{C}$  (3).

( $\lambda = 34$ ) образец, отжиг под высоким давлением которого не приводил к заметным изменениям продольного размера кристаллита и характеризовался небольшим ростом  $l_{110}$  до 29 нм.

Растяжение отожженных образцов сопровождалось значительным уменьшением как продольных, так и поперечных размеров кристаллитов.

Наблюдаемый сложный характер изменения эффективного продольного размера кристаллита может быть связан со специфическим изменением кривых распределения кристаллитов по размерам (РКР). Был проведен анализ изменения кривых РКР в продольном направлении для всех исследуемых образцов. В качестве примера на рис. 6 представлена эволюция РКР образца с кратностью вытяжки  $\lambda = 10$  (кривая 1) при отжиге под высоким давлением (кривая 2) и последующей вытяжке (кривая 3) до  $\lambda_{\text{общ}} = 11$ .

Отжиг образца приводит к трансформации начальной унимодальной функции распределения кристаллитов по размерам в бимодальную, с двумя максимумами  $l_{002} = 30$  и 90 нм. При этом сравнительно небольшие кристаллиты со сложенными цепями (КСЦ) составляют лишь малую долю от общего числа кристаллов (~10%). Отметим, что основная часть РКР представляет собой широкое распределение от 30 до 160 нм. При последующем растяжении образца происходит сдвиг

обоих пиков РКР в область меньших размеров. Сопоставление кривых РКР в продольном направлении и их эволюции при отжиге и последующем растяжении образцов с различной кратностью вытяжки  $\lambda$  показало, что вид кривых РКР в них очень близок, изменяется лишь доля больших кристаллитов и их средний размер. Необходимо отметить особенности поведения предельно ориентированных образцов с  $\lambda = 34$ , после отжига которых в них наряду с появлением больших кристаллитов с размерами вплоть до 160 нм сохранилась значительная доля исходной кривой РКР с максимумом около 55 нм.

Из вида рентгенограмм отожженных образцов и данных по РКР можно предположить, что часть кривой РКР, соответствующая небольшим размерам, определяется рассеянием на КСЦ в эпитаксиально закристаллизованной *row*-структуре, а основная часть РКР соответствует рассеянию на высокоориентированном материале, содержащем в том числе КВЦ. Тогда различное изменение эффективного продольного размера  $l_{002}$  при отжиге образцов с разной  $\lambda$  можно связать не только с различной эффективностью отжига (случай  $\lambda = 34$ ), но и с разным соотношением между долей отожженного и эпитаксиально закристаллизованного материала.

Для проверки этого предположения было изменено азимутальное распределение интенсивности

рефлекса 110, что позволило определить не только степень ориентации кристаллитов, но и относительную объемную долю кристаллитов *row*-текстуры в отожженных образцах. Как видно из рис. 4, наряду с экваториальным максимумом наблюдали повышение интенсивности 110 под углом  $\phi \sim 40^\circ$  к экватору, что соответствует максимуму рассеяния от *row*-текстуры. Из относительной интегральной интенсивности рефлекса 110 была оценена доля кристаллитов *row*-текстуры в отожженных образцах, которая не превысила 5–10%. Эта оценка находится в хорошем соответствии с общей степенью кристалличности отожженных образцов  $K_{\Delta H}$ , определенной методом ДСК. Предположив, что степень кристалличности эпитаксиально закристаллизованного материала невелика (~50%), из объемной доли его в 5–10% следует, что величина  $K_{\Delta H}$  определяется соотношением долей практически полностью кристаллического ствола и материала *row*-структуры. Общая объемная доля материала в *row*-структуре достигает 20% с учетом кристаллических и аморфных областей.

О несовершенстве эпитаксиально закристаллизованных кристаллитов свидетельствует их небольшой поперечный ( $l_{110}$ ) размер, вычисленный из полуширины рефлекса, измеренной под углом  $\phi \sim 40^\circ$  к экватору (рис. 3). Эта величина примерно вдвое меньше поперечного размера кристаллитов центрального ствола, обладающего *c*-осевой текстурой.

Предложенная гетерогенная модель строения отожженных под высоким давлением образцов СВМПЭ позволяет объяснить различное изменение продольного размера кристаллита в образцах с разной кратностью растяжения. Так, после отжига исходной таблетки и образца с  $\lambda = 5$  вследствие невысокой степени ориентации кристаллитов с выпрямленными цепями их вклад в полуширину рефлекса сопоставим с вкладом небольших эпитетаксиально закристаллизованных кристаллитов, и эффективный продольный размер невысок — 50–77.5 нм. Для образца с кратностью растяжения  $\lambda = 10$  ориентация КВЦ заметно выше, чем КСЦ, и средневзвешенная величина размера кристаллитов фракции КВЦ и фракции КСЦ (с направлением *c*, параллельным полимерным цепям в КВЦ) превышает 100 нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные позволяют предложить следующую модель структурных превращений, происходящих при высокотемпературной вытяжке монолитизированных пленок СВМПЭ, дальнейшем их отжиге под высоким давлением в усло-

виях существования гексагональной фазы и дополнительном растяжении после отжига.

При растяжении монолитизированной пленки СВМПЭ высококристаллические ламели переходят в фибриллярные структуры, степень ориентации которых увеличивается с ростом кратности ориентационной вытяжки.

В условиях отжига под высоким давлением часть полимера переходит в анабарическую гексагональную фазу, характеризующуюся высокими скоростями изотермического утолщения, приводя к появлению в материале больших кристаллов с выпрямленными цепями. Рост их ограничивается не только термодинамическими условиями, но и наличием физических узлов и молекулярных зацеплений, которые препятствуют формированию идеального кристалла в своей окрестности, что приводит к широкому распределению продольных размеров кристаллитов. Часть материала при этом плавится, а затем при охлаждении эпитетаксиально кристаллизуется на сохранившихся ориентированных фибриллах. Подобные структурные превращения приводят к образованию *row*-текстуры, схематически представленной на рис. 4.

Соотношение между долями материала, находящимися в расплаве и в анабарической гексагональной фазе, может определяться молекулярно-массовыми характеристиками полимера и его предысторией (синтез реакторного порошка, его компактизация и монолитизация) из-за влияния сетки молекулярных зацеплений и запасенных механических напряжений на *PT*-фазовую диаграмму ПЭ. Высокоразвитая сетка зацеплений приводит к сдвигу тройной точки на фазовой диаграмме к более высоким значениям давления и температуры (рис. 2). В противоположность этому для низкомолекулярной фракции ПЭ со слабо развитой сеткой зацеплений тройная точка на фазовой диаграмме сдвигается таким образом, что условия эксперимента под высоким давлением попадают для нее в область расплава. Таким образом, существует размытая зона одновременного существования расплава и гексагональной фазы СВМПЭ. Другим важным фактором, влияющим на фазовую диаграмму, является продольный размер кристаллитов в исходных образцах: чем он меньше, тем ниже температура плавления и температура перехода в гексагональную фазу. Вообще строго говорить о существовании тройной точки на фазовой диаграмме и о температурах плавления и перехода в гексагональную фазу можно, вероятно, лишь для монодисперсного ПЭ невысокой ММ с большими кристаллами. Независимо к аналогичному заключению пришли Ward и Lemstra на основании изучения теплофи-

зических свойств образцов СВМПЭ отожженных под высоким давлением [10, 26].

Условия отжига высокоориентированного образца СВМПЭ соответствуют, вероятно, нижней границе перехода из орторомбической в гексагональную фазу вследствие больших запасенных механических напряжений, поэтому и эффект отжига невелик.

Предложенная модель качественно подтверждается увеличением доли материала в *row*-структуре в отожженном образце СВМПЭ с  $\lambda = 10$  при повышении температуры отжига до 275°C. Работа, посвященная влиянию температуры отжига под высоким давлением и температуры предварительного растяжения на деформационные и механические свойства монолитизированных образцов СВМПЭ, ведется в настоящее время.

Итак, отожженные под высоким давлением образцы СВМПЭ можно представить, как композиционный материал, в котором большие кристаллы КВЦ окружены малыми и более податливыми КСЦ, что и обеспечивает возможность дальнейшего растяжения при сравнительно низкой температуре  $T_{выт} = 125^\circ\text{C}$ . При растяжении КСЦ разрушаются, играя, таким образом, роль своеобразной "смазки". При последующем охлаждении до комнатной температуры данная часть материала кристаллизуется с меньшими продольными размерами. При этом происходит накопление дефектов и в центральных фибрillах: средний продольный и поперечный размер кристаллита заметно уменьшается. Сильно увеличивается и интенсивность аморфного гало. Здесь необходимо отметить, что наличие малых КСЦ в образцах СВМПЭ является необходимым, но отнюдь не достаточным условием достижения высоких кратностей вытяжки материала; важную роль играет и деформируемость центрального ствола, определяемая наличием в нем сетки молекулярных зацеплений. Так, специально приготовленные ориентированные образцы линейного ПЭ средней ММ, отожженные под высоким давлением и содержащие наряду с КВЦ заметное количество *row*-структур, обладали невысокой пластичностью, вероятно, вследствие ограниченной деформируемости хрупкого центрального ствола.

Описанная модель строения образцов СВМПЭ, отожженных под высоким давлением, позволяет объяснить отмеченную ранее зависимость максимальной кратности вытяжки от температуры предварительного отжига  $\lambda_{\max}(T_{отж})$  (рис. 1). Узкой температурной области, где происходит скачок максимальной кратности вытяжки, соответствует плавление некоторой фракции материала (напри-

мер, низкомолекулярная фракция), которая затем при охлаждении рекристаллизуется на сохранившихся фибрillах КВЦ и обеспечивает связность материала. Конечно, механизм ориентационной вытяжки исходной отожженной под высоким давлением монолитизированной пленки СВМПЭ может отличаться от механизма деформации ориентированного отожженного материала, содержащего КВЦ, однако эпитаксиально закристаллизованные кристаллиты должны и в первом случае играть важную роль для достижения высоких  $\lambda$ .

Таким образом, используя предложенную модель строения отожженного под высоким давлением СВМПЭ, нам представляется возможным регулировать деформационную способность полимера, изменяя соотношение между образующимися кристаллами со сложенными и выпрямленными цепями. При этом, подбирая условия отжига и учитывая молекулярные характеристики реакторного порошка ПЭ, можно широко варьировать пластичность и механические свойства материала, состоящего из пластичных КСЦ и жестких КВЦ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pennings A.J., Zwijnenburg A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 6. P. 1011.
2. Smith P., Lemstra P.J. Pat. 4344908. USA. 1982.
3. Smith P., Lemstra P.J. Pat. 4422993. USA. 1983.
4. Smith P., Lemstra P.J. Pat. 4430383. USA. 1984.
5. Kanamoto T., Tsuruta A., Kanaka K., Takeda M., Porter R.S. // Polym. J. 1983. V. 15. № 4. P. 327.
6. Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
7. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 8. P. 258.
8. Селихова В.И., Зубов Ю.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н., Иванчева Н.И., Смольянова О.В., Иванчев С.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 93.
9. Ottani S., Ferrachini E., Ferrero A., Malta V., Porter R.S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 2411.
10. Maxwell A.S., Unwin A.P., Ward M. // Polymer. 1996. V. 37. № 15. P. 3293.
11. Зубов Ю.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф., Котов Н.М., Селихова В.И., Щирец В.С., Белов Г.П. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 5. С. 1118.
12. Bassett D.C. Developments in Crystalline Polymers-1. London. Applied Science, 1982. P. 430.

13. Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1381.
14. Powell A.K., Craggs G., Ward I.M. // Mater. Sci. J. 1990. V. 25. № 8. P. 3990.
15. Bassett D.C. // Polymer. 1976. V. 17. № 6. P. 460.
16. Yasuniwa M., Haraguchi K., Nakafuku C., Hirakawa S. // Polym. J. 1985. V. 17. № 11. P. 1209.
17. Аулов В.А., Чвалун С.Н., Озерина Л.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 354. № 2. С. 198.
18. Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 202.
19. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
20. Озерин А.Н., Зубов Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 394.
21. Озерин А.Н., Иванов С.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А. // Завод. лаб. 1986. № 1. С. 20.
22. Keller A., Barham P.J. // Plastics and Rubber Int. 1981. V. 6. № 1. P. 19.
23. Guinier A. Théorie et technique de la radiocristallographie. Paris: Dunod, 1956. P. 602.
24. Keller A., Machin M. J. // J. Macromol. Sci. B. 1967. V. 1. № 1. P. 41.
25. Zubov Yu. A., Chvalun S.N., Selikhova V.I., Konstantinopolskaya M.B., Bakeev N.F. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. № 17. P. 1316.
26. Rastogi S., Kurelec L., Lemstra P.J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 5022.

## Structural Transformations in Ultra-High-Density Polyethylene During High-Pressure Annealing Followed by Drawing

M. A. Shcherbina\*, S. N. Chvalun\*, V. I. Selikhova\*, V. M. Neverov\*, V. A. Aulov\*\*,  
A. N. Ozerin\*\*, and N. F. Bakeev\*\*

\*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

\*\*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

**Abstract**—Structural transformations in ultra-high-density polyethylene films, prepared from a reactive powder by cold pressing with shear, were studied by X-ray diffraction and DSC in the course of drawing or high-pressure annealing followed by drawing. The annealing under high pressure leads to samples having a highly crystalline structure, comprising coarse crystals with an average effective longitudinal size of up to 100 nm, exhibiting high plasticity during the subsequent drawing. This behavior is related to a complicated morphology of the material: the high-pressure annealing induces epitaxial crystallization of a partial melt on the rigid PE fibrils containing chain-extended crystals, which results in the formation of a row texture. It is shown that mechanical properties of the final oriented material can be significantly modified by variation of the sample formation conditions.