

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ ИСХОДНОЙ МОРФОЛОГИИ, ОТОЖЖЕННОГО ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ¹

© 2001 г. М. А. Щербина*, С. Н. Чвалун*, В. А. Аулов**, В. И. Селихова*, Н. Ф. Бакеев**

*Государственный научный центр Российской Федерации

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

103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

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

Поступила в редакцию 02.02.2000 г.

Принята в печать 29.06.2000 г.

Методами рентгеновской дифракции и ДСК изучено деформационное поведение и структурные перестройки, происходящие при отжиге под высоким давлением и последующем растяжении образцов ПЭ различной исходной морфологии: пленок, полученных твердофазным формированием реакторного порошка, матов монокристаллов сверхвысокомолекулярного полиэтилена, блочных образцов линейного ПЭ средней ММ, полученных кристаллизацией расплава полимера. Обнаружено, что структура отожженных образцов качественно одинакова и имеет сложный гетерогенный характер. Наряду с преобладающими кристаллами с выпрямленными цепями в материале содержится заметная доля эпитаксиально закристаллизованных на них кристаллитов со сложенными цепями (гов-текстура). Повышение температуры отжига приводит к увеличению доли материала в гов-текстуре. Исследовано влияние температуры предварительной вытяжки пленки сверхвысокомолекулярного полиэтилена на структуру и свойства отожженных образцов. Доля гов-текстуры в матах монокристаллов, отожженных под высоким давлением, значительно ниже, чем в пленках, полученных твердофазным формированием реакторных порошков, так как оптимальная сетка зацеплений в матах монокристаллов и четко определенный размер складки приводят к меньшему размытию границ фазовой rT -диаграммы сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Наличие кристаллов со сложенными цепями, эпитаксиально закристаллизованных на центральных фибрillах, является необходимым, но недостаточным условием высокой деформируемости пленок ПЭ, отожженных под высоким давлением. Деформируемость зависит не только от соотношения долей кристаллитов со сложенными и выпрямленными цепями, но и от пластичности фибрill, содержащих кристаллы с выпрямленными цепями, которая определяется сеткой молекулярных зацеплений.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что отжиг ПЭ под высоким давлением в условиях существования анабарической гексагональной фазы является эффективным способом воздействия на его структуру и механические свойства. Отжиг образцов с невысо-

кой концентрацией узлов сетки молекулярных зацеплений (закристаллизованного из расплава (блочного) ПЭ низкой и средней ММ и пленок, полученных твердофазным формированием реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) [3–5]), приводит к формированию в материале кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ) с большой величиной складки вплоть до 100 нм и выше. Температура плавления таких образцов практически не отличается от равновес-

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-32676а и 00-03-33098).

ной температуры плавления идеального кристалла.

Исследование механических свойств высококристаллических образцов блочного ПЭ средней и низкой ММ, отожженных под высоким давлением и содержащих КВЦ, показало, что такие образцы хрупко разрушаются на начальной стадии растяжения [6–8].

Нами было показано, что пленки СВМПЭ из реакторных порошков, полученные отжигом под высоким давлением, обладали уникальным сочетанием свойств: высокой кристалличностью и способностью к большим пластическим деформациям растяжения [9–11]. Такое сочетание свойств дает возможность получения при ориентационной вытяжке высокопрочных высокомодульных волокон. Как показано в нашей предыдущей работе [11], высокая деформируемость исследованных образцов определяется их сложным гетерогенным строением: наряду с преобладающими КВЦ в материале существуют кристаллы со сложенными цепями (**КСЦ**), эпитаксиально закристаллизованные на центральных фибрillах (row-текстура). Кристаллизация частичного расплава происходит при этом таким образом, что вектор **b** кристаллографической решетки образующихся кристаллитов направлен перпендикулярно сохранившемуся центральному стволу, в то же время векторы **c** и **a** в эпитаксиальных кристаллитах имеют произвольную ориентацию, что соответствует их свободному вращению вокруг **b**-направления [12].

Формирование row-текстуры в отожженных пленках СВМПЭ из реакторных порошков может происходить по следующей причине. В силу термодинамической неравновесности полимерной системы не существует строго определенных границ на *pT*-диаграмме ПЭ. Фазовые границы зависят от напряженности и концентрации узлов сетки молекулярных зацеплений в образце, представляющих собой неустранимые захлесты и переплетения макромолекул и обусловленных молекулярно-массовыми характеристиками исходного реакторного порошка [13, 14]. Фазовые границы также зависят от размеров кристаллитов в исходном материале. Таким образом, на *pT*-фазовой диаграмме СВМПЭ существуют целые области совместного существования гексагональной и орторомбической фаз ПЭ и его расплава. При отжиге под высоким давлением часть материала в процессе изотермического утолщения переходит в КВЦ, рост которых ограничивается лишь неустранимыми физическими зацеплениями, а другая часть плавится и затем эпитаксиально кристаллизуется на фибрillах КВЦ, образуя мягкую “матрицу”

кристаллов со сложенными цепями. Можно предположить, что, подбирая условия отжига и учитывая молекулярные характеристики реакторного порошка ПЭ, удастся широко варьировать пластичность и механические свойства материала, состоящего из жестких и мягких элементов. Так, повышение температуры предварительной вытяжки материала должно приводить к снятию механических напряжений в нем, устранению части физических узлов, препятствующих росту КВЦ и формированию более однородной структуры. Повышение температуры отжига образца в пределах анабарической гексагональной фазы соответствует более глубокому проникновению в область совместного существования расплава и гексагональной фазы и должно привести к увеличению доли податливых элементов в материале (эпитаксиально закристаллизованных на центральных фибрillах КСЦ).

Особый интерес представляют образцы специальной морфологии – маты монокристаллов. Высокая степень порядка в этих структурах, их высокая деформационная способность, малое количество дефектов кристаллической решетки – все эти качества, присущие матам монокристаллов, делают последние очень удобными для изучения факторов, влияющих на размытие границ фазовой *pT*-диаграммы ПЭ.

Установление взаимосвязи между исходной морфологией СВМПЭ и его деформационным поведением после отжига под высоким давлением является важным для практической отработки приемов формования высокопрочных и высокомодульных ПЭ-пленок и волокон. Цель настоящей работы состояла в детальном сравнении структурных изменений, происходящих при отжиге образцов различного типа: пленки СВМПЭ из реакторного порошка, растянутые при различных температурах, маты монокристаллов СВМПЭ, блочный ПЭ средней ММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основное внимание в нашей работе было посвящено исследованию пленок, полученных методом твердофазного формования реакторных порошков. Для этого использовали линейный ПЭ с $M_w \sim 10^6$. Как было показано в работе [11], отжиг при давлении 0.7 ГПа и температуре 265°C приводит к наиболее эффективным изменениям структуры в образцах со средней кратностью вытяжки ($\lambda = 10$, $T_{выт} = 125^\circ\text{C}$). В связи с этим в работе использовали пленки, растянутые до $\lambda = 10$ при $T_{выт} = 125, 138, 142, 145^\circ\text{C}$. Двусторонние лопатки размером 3 × 6 мм поэтапно растягивали в термо-

столе, заполненном силиконовой жидкостью ПС-5. Кратность растяжения определяли из изменения расстояния между двумя метками после вытяжки. Полученные пленки отжигали при $p = 0.7$ ГПа и $T_{\text{отж}} = 275^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в силиконовом масле. Для сравнения исследовали образцы, отожженные при 265°C (рис. 1). Общая схема эксперимента представлена на рис. 2.

Маты монокристаллов готовили из 0.2%-ного раствора СВМПЭ ($M_w \sim 10^6$) в ксиоле. Процедура их получения описана в работе [15]. Исходный образец характеризовался высокой деформируемостью и мог быть растянут более чем в 200 раз при 100°C . Пластины матов монокристаллов толщиной $\delta = 0.35$ мм отжигали в свободном состоянии при давлении 0.7 ГПа и температуре 266°C в течение 1 ч в силиконовом масле. Затем из него вырубали лопатку и подвергали одноосному растяжению при 142°C до кратности вытяжки $\lambda = 8$.

Как отмечено во введении, при кристаллизации или отжиге под высоким давлением блочного СВМПЭ образуются мелкие кристаллы. Поэтому для анализа структурных изменений, происходящих при отжиге под высоким давлением в блочных образцах, использовали ПЭ средней молекулярной массы $M_w \sim 3.0 \times 10^5$, закристаллизованный из расплава и отожженный под высоким давлением при $p = 0.7$ ГПа, $T = 266^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Структуру 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 попечевые размеры кристаллитов l_{002} и l_{110} рассчитывали из интегральной полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов по известной формуле Селякова-Шеррера с учетом инструментального уширения рефлексов [16]. Дифракционные измерения проводили на установке ДРОН-3, $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, фокусирующий кварцевый монохроматор, съемка "на просвет". 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. Определенные таким образом размеры отвечали кристаллитам в центральных стволах и боковых эпитетаксиальных ламелях. Помимо эффективных размеров кристаллитов, методом фурье-анализа профиля соответствующего рефлекса определяли также функции распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении [17, 18].

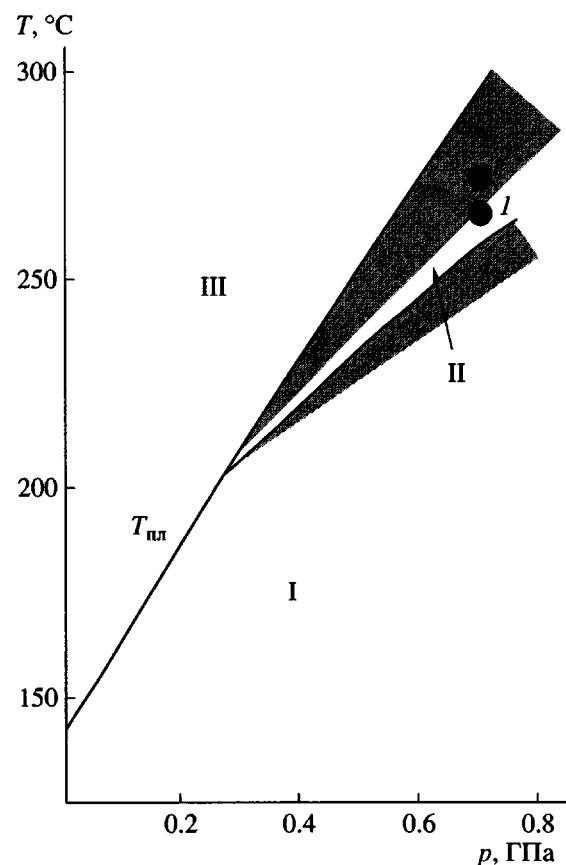


Рис. 1. pT -фазовая диаграмма ПЭ: I – область существования орторомбической фазы, II – гексагональной, III – расплава. 1 – $p = 0.7$ ГПа, $T_{\text{отж}} = 265^\circ\text{C}$; 2 – $p = 0.7$ ГПа, $T_{\text{отж}} = 275^\circ\text{C}$. Штриховкой показано возможное размытие фазовых границ за счет конечных размеров кристаллитов и из-за влияния напряжений сетки молекул зацеплений.

Для количественной оценки степени ориентации кристаллитов и определения доли ориентированных кристаллитов того или иного типа в исследуемых образцах измеряли азимутальное распределение интенсивности рефлекса 110 с помощью текстургониометрической приставки к установке ДРОН-3 [11]. В качестве меры ориентации кристаллитов использовали фактор ориентации $f_c = (3\langle\cos^2\phi\rangle - 1)/2$, где $\langle\cos^2\phi\rangle$ – средний квадрат косинуса разориентации рефлекса 110.

Интенсивность рентгеновского рассеяния под малыми углами измеряли на установке КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка и разрешением до 100 нм, $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр.

Теплоту ΔH и температуру $T_{\text{пл}}$ плавления исходных и отожженных образцов определяли методом ДСК на приборе "Меттлер ТА 30000" в интервале 50–180°C, скорость нагревания 10 град/мин, навеска

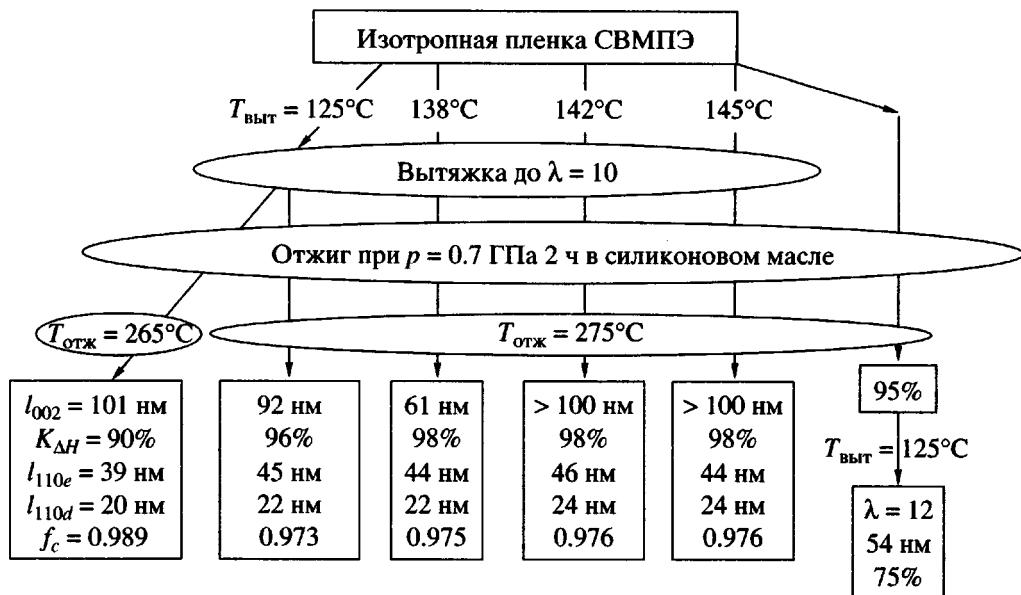


Рис. 2. Схема приготовления образцов СВМПЭ и их структурные характеристики: $K_{\Delta H}$ – степень кристалличности, f_c – фактор ориентации, l_{002} – продольный размер кристаллита, l_{110e} и l_{110d} – поперечный размер кристаллита, измеренный из экваториальной части рефлекса 110 и под углом 40° к экватору.

образцов ~ 1 мг, точность определения температуры плавления составляла $\pm 1^{\circ}\text{C}$, теплоты $\pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Деформируемость образцов

Монолитизированная пленка СВМПЭ из реакторного порошка, отожженная в условиях существования гексагональной фазы, сохраняет высокую пластичность и без труда может быть вытянута в 30 раз при 125°C [11] и 138°C . Более того, даже предварительно ориентированные образцы можно было дополнительно растягивать после отжига под высоким давлением на 60% при 125°C и в 3–7 раз (в зависимости от начальной деформации) – при 138°C .

Для анализа высокой пластичности пленок СВМПЭ из реакторного порошка нами была предпринята попытка при 142°C растянуть образец блочного линейного ПЭ средней ММ ($M_w = 3 \times 10^5$), отожженный под высоким давлением. Оказалось, что, несмотря на высокую температуру вытяжки, такой высококристаллический образец, содержащий КВЦ, хрупко разрывался при деформации.

Анализ картины большеуглового рентгеновского рассеяния отожженного блочного образца показал наличие в материале с-осевой текстуры, а также слабого рассеяния, характерного для грав-

структур: азимутальное распределение интенсивности рефлекса 110 практически однородное, со сгущениями на экваторе рентгенограммы и под углом $\phi \sim 40^{\circ}$ к экватору. Как упомянуто выше, при растяжении отожженный блочный образец ПЭ средней ММ хрупко разрушался. При этом его кристалличность падала, интенсивность рассеяния от КСЦ row-текстуры практически не изменялась, наблюдалось увеличение азимутальной полуширины рефлексов, свидетельствующее об ухудшении ориентации кристаллитов. Таким образом, наличие кристаллов со сложенными цепями, эпитаксиально закристаллизованных на центральных фибриллах, является необходимым, но недостаточным условием высокой пластичности пленок ПЭ. В отожженном под высоким давлением блочном ПЭ средней молекулярной массы КВЦ связаны между собой малым количеством проходных цепей, поэтому при деформации таких образцов происходит разрушение центральных фибрилл. Механические характеристики материала, следовательно, определяются двумя факторами: деформируемостью фибрилл, содержащих КВЦ, и соотношением долей КСЦ и КВЦ. Различные методы воздействия на оба фактора на примере пленок СВМПЭ из реакторного порошка будут рассмотрены ниже.

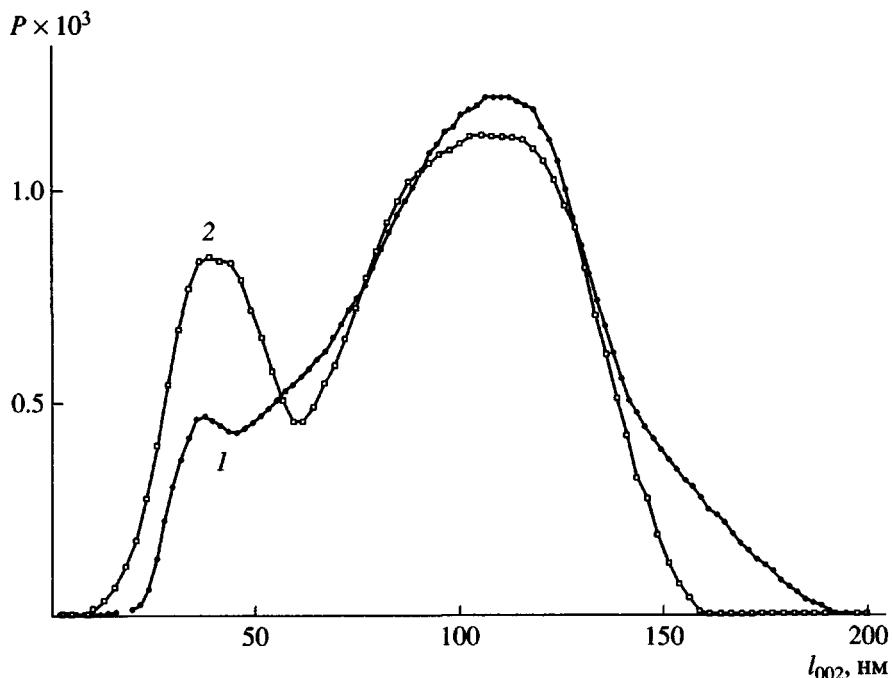


Рис. 3. Распределение кристаллитов по размерам в продольном направлении в ориентированных образцах ($\lambda = 10$), отожженных при $p = 0.7$ ГПа и $T_{\text{отж}} = 265$ (1) и 275°C (2).

Структурные изменения в пленках СВМПЭ из реакторного порошка различной исходной морфологии при их отжиге под высоким давлением

Основные структурные характеристики исследованных пленок СВМПЭ из реакторных порошков представлены на рис. 2. Исходные ориентированные образцы характеризуются с-осевой текстурой и обладают степенью кристалличности 70–75% по данным ДСК. При отжиге под высоким давлением кристалличность материала достигает очень высоких, характерных для КВЦ, значений. Низкая скорость плавления КВЦ в ПЭ приводит к сдвигу пиков плавления в область больших температур на ДСК-кривых (явление перегрева). Отжиг изотропной пленки также способствует формированию высококристаллического материала с максимумом пика плавления при 144.5°C .

Отжиг сопровождался существенным изменением вида большеугловых рентгенограмм отожженных образцов: наряду с рефлексами, соответствующими с-осевой текстуре, появляется достаточно слабая изотропная составляющая, имеющая, например, для рефлекса 110 сгущение под углом $\sim 40^{\circ}$ к экватору, что свидетельствует о наличии в образце row-текстуры. Разные величины поперечных размеров кристаллитов, принадлежащих к с-осевой и row-текстуре, обнаружены

при исследовании рефлекса 110. Поперечный размер кристаллитов, вычисленный из экваториальной части рефлекса 110, в которую дают вклад как фибриллы КВЦ, так и ламели row-текстуры, составил 45 ± 1 нм. При повороте образца на угол $\phi \sim 40^{\circ}$, соответствующий максимуму рассеяния от row-текстуры, поперечный размер боковых ламелей оказался небольшим (23 и 20 нм для $T_{\text{отж}} = 275$ и 265°C).

Критической величиной, свидетельствующей о появлении в отожженных образцах КВЦ, является средний эффективный продольный размер кристаллитов, который должен превышать 100 нм. Как видно из рис. 2, в ориентированном при 125°C образце после отжига под высоким давлением ($T_{\text{отж}} = 275^{\circ}\text{C}$) формируются кристаллы большого размера (92 нм), что слегка ниже, чем у аналогичного образца, отожженного при 265°C ($l_{002} = 101$ нм). Эту разницу можно объяснить увеличением доли КСЦ в материале, так как более высокая $T_{\text{отж}}$ соответствует переходу в расплав большей части полимера. При этом должен увеличиваться вклад рассеяния в профиль рефлекса 002 от КСЦ, у которых направление молекулярных цепей совпадает с направлением молекулярных цепей в фибриллах КВЦ. Сравнение кривых распределения кристаллитов по размерам (РКР) в продольном направлении подтверждает сделанное предположение (рис. 3). Широкий пик кривой РКР отно-

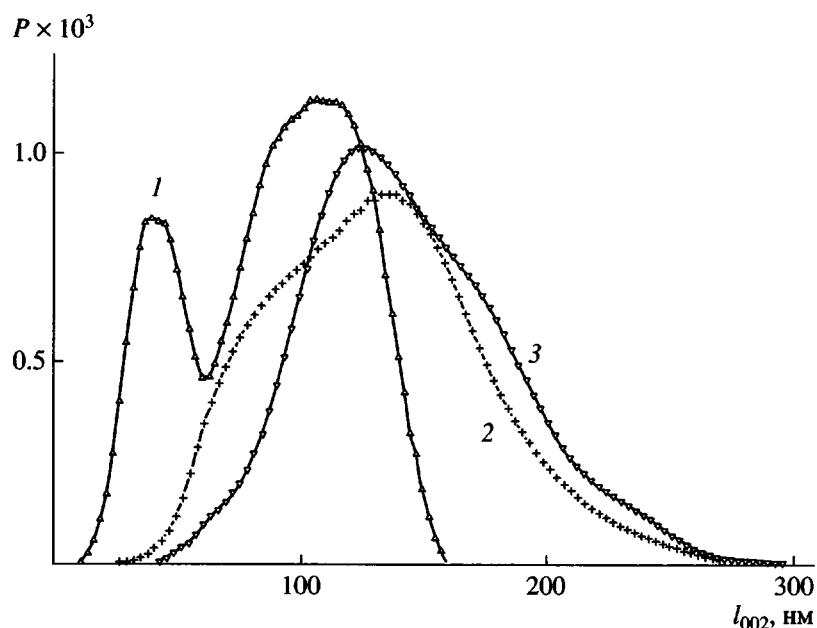


Рис. 4. Распределение кристаллитов по размерам в продольном направлении в образцах ($\lambda = 10$), ориентированных при 125°C (1), 142°C (2) и 145°C (3) и отожженных при $T_{\text{отж}} = 275^{\circ}\text{C}$ и $p = 0.7 \text{ ГПа}$.

сится к фибрillярным структурам, а наплыв на его левом плече соответствует эпитаксиально закристаллизованным КСЦ. При повышении температуры отжига под высоким давлением на 10°C доля КСЦ в материале увеличивается в 3–4 раза при сопоставимых температурах вытяжки. Эта оценка хорошо согласуется с приведенными ниже результатами исследования азимутального распределения интенсивности рефлекса 110.

Предварительная деформация пленок СВМПЭ, приготовленных из реакторного порошка, до кратности вытяжки $\lambda = 10$ при температурах 142 и 145°C , близких к температуре плавления ПЭ, приводит к формированию при отжиге под высоким давлением очень больших кристаллитов с продольным размером $>100 \text{ нм}$. Кривые РКР для данных образцов (рис. 4) указывают на наличие лишь слабых следов row-текстуры. Действительно, большая подвижность молекулярных цепей при столь высоких температурах растяжения способствует распутыванию физических узлов сетки молекулярных зацеплений, ограничивающих рост КВЦ при отжиге; фазовая диаграмма определена более четко, и условия эксперимента соответствуют области расплава для гораздо меньшей части материала. Кроме того, увеличение продольных размеров кристаллитов и уменьшение их дисперсии в пленках, растянутых при высокой температуре, также приводит к более четким границам на pT -фазовой диаграмме материала.

Для оценки объемной доли КСЦ было использовано также азимутальное распределение интенсивности рефлекса 110 в ориентированных при различных температурах пленках СВМПЭ из реакторного порошка после отжига под высоким давлением. Как видно из рис. 5, экспериментальные кривые легко разделяются на три составляющие: инструментальное рассеяние, максимумы, соответствующие высокоориентированной с-осевой текстуре (пики при $\phi = 90^{\circ}$) и рассеяние от кристаллитов row-текстуры. Из сравнения интегральной интенсивности рассеяния от с-осевой и row-текстур видно (таблица), что основная часть материала в пленках СВМПЭ, отожженных под высоким давлением, содержится в центральных фибрillах. Так, например, кристалличность материала, растянутого при 125°C до $\lambda = 10$ и отожженного при 275°C , составляет 96%. При этом объемная доля эпитаксиально закристаллизованных КСЦ в образце составляет лишь 11% от всех кристаллов. Остальные 89% кристаллитов находятся в центральных фибрillах КВЦ. Предполагая 100%-ную кристалличность ствола, можно оценить кристалличность row-текстуры, которая изменяется от 30 до 80% в зависимости от температуры вытяжки.

Отметим, что при оценке объемной доли КСЦ из кривых распределения по размерам учитываются только те КСЦ, в которых направление молекулярных цепей совпадает с вектором с в фибрillах КВЦ. Поэтому доля КСЦ, полученная из

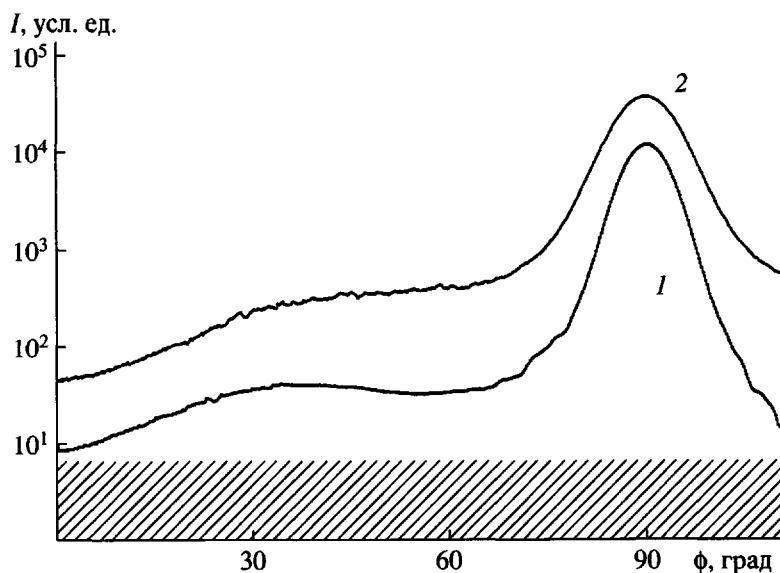


Рис. 5. Азимутальное распределение интенсивности рефлекса 110 в ориентированных при 125°C образцах ($\lambda = 10$), отожженных под давлением $p = 0.7$ ГПа при $T_{\text{отж}} = 265$ (1) и 275°C (2). Штриховкой отмечено инструментальное рассеяние.

кривых РКР на рис. 3 и 4, должна быть заметно меньше, чем вычисленная из азимутального распределения интенсивности рефлекса 110. Однако эти величины в образце, растянутом до $\lambda = 10$ при 125°C и отожженном при 275°C, практически одинаковы и составляют ~10–11%. Этот факт можно объяснить тем, что цепи ПЭ в боковых ламелях row-текстуры имеют преимущественное направление, параллельное фибрillам КВЦ – так называемая row-текстура с медленным вращением, часто реализующаяся при медленном охлаждении материала.

Особое место занимают пленки СВМПЭ из реакторного порошка, ориентированные при 138°C. Отжиг под высоким давлением ($T_{\text{отж}} = 265$ и 275°C) образцов, ориентированных до $\lambda = 10$,

вообще не приводит к образованию в них крупных кристаллов (рис. 2). Анализ РКР в продольном направлении показывает наличие двух максимумов на кривых РКР, однако и второй пик имеет максимум лишь при 60 нм. Важно отметить, что отжиг под высоким давлением при 265°C приводил к наиболее эффективным изменениям структуры в слабо ориентированных образцах СВМПЭ из реакторного порошка ($l_{002} = 90$ нм при $\lambda = 3$), что позволяет предположить “замораживание” системы под действием механических напряжений уже при невысокой ориентационной деформации материала.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что в процессе отжига под высоким давлением пленок СВМПЭ,

Основные структурные характеристики ориентированных пленок СВМПЭ из реакторного порошка ($\lambda = 10$), отожженных под высоким давлением ($p = 0.7$ ГПа, $T_{\text{отж}} = 275$ °C)

$T_{\text{вып}}, ^\circ\text{C}$	Δ , град	f_c	$K_{\Delta H}, \%$	КСЦ, %	КВЦ, %	Аморфная часть, %
125*	7.95	0.989	90	3	87	10
125	11.7	0.973	96	11	85	4
138	11.4	0.975	98	9	89	2
142	10.2	0.976	98	3	95	2
145	9.8	0.976	98	4	94	2

Примечание. Δ – азимутальная полуширина рефлекса 110, $K_{\Delta H}$ – степень кристалличности, измеренная методом ДСК.

* $T_{\text{отж}} = 265$ °C.

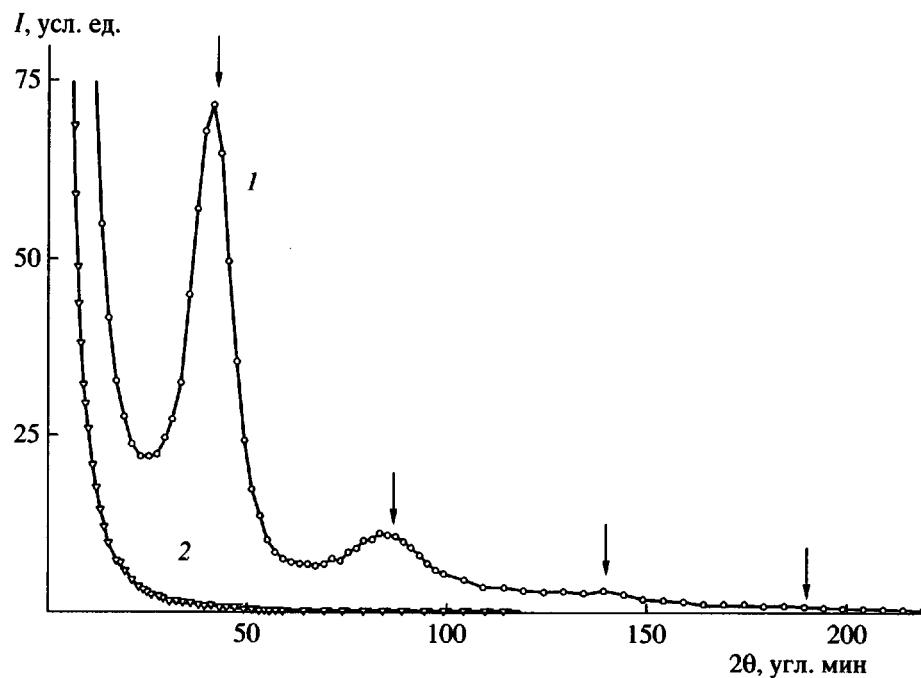


Рис. 6. Кривые малоуглового меридионального рентгеновского рассеяния исходных (1) и отожженных (2) матов монокристаллов СВМПЭ.

полученных методом твердофазного формования реакторного порошка, в материале образуется гов-текстура с медленным вращением, доля которой зависит от температуры отжига полимера и температуры его предварительной вытяжки. Формирование в образцах гов-текстуры происходит из-за размытия границ pT -диagramмы [11] под действием двух факторов: неоднородной сетки молекулярных зацеплений в материале и широкого распределения кристаллитов по размерам. Для оценки влияния каждого из этих факторов представляет особый интерес исследовать поведение при отжиге под высоким давлением материала специальной морфологии, а именно матов монокристаллов СВМПЭ, которые, как и пленки СВМПЭ из реакторного порошка, имеют низкую концентрацию молекулярных захлестов и переплетений и в то же время характеризуются строго определенным размером кристаллитов.

Отжиг под высоким давлением матов монокристаллов из СВМПЭ

Приготовленные образцы матов монокристаллов характеризуются с-осевой текстурой с направлением молекулярных цепей, перпендикулярным поверхности пленки. Наличие четырех порядков отражения на малоугловой меридиональной

дифрактограмме образца свидетельствует о высокой степени порядка в ламелярной структуре материала (рис. 6). Большой период, вычисленный из положения максимума малоуглового рефлекса, равен 12.5 нм.

Отжиг матов монокристалла под высоким давлением приводит к существенному изменению картины рентгеновского рассеяния как в больших, так и в малых углах. На малоугловых кривых не наблюдается большого периода. Заметно уменьшается ширина большеугловых рефлексов при сохранении их ориентации, исчезает аморфное гало, что указывает на высокую кристалличность материала, а также появляются слабые следы гов-текстуры. О наличии гов-текстуры в отожженных матах монокристаллов свидетельствует анализ профиля рефлекса 002, измеренного при разных положениях образца относительно рентгеновского пучка.

Как уже было отмечено выше, в матах монокристаллов молекулярные цепи расположены перпендикулярно плоскости образца, поэтому дифрактометрическую запись профилей рефлекса 002 проводили с помощью съемки "в бок" (пучок направлен параллельно плоскости пленки). Однако большая толщина облучаемого материала приводит к значительному инструментальному уширению дифракционной линии, что позволяет

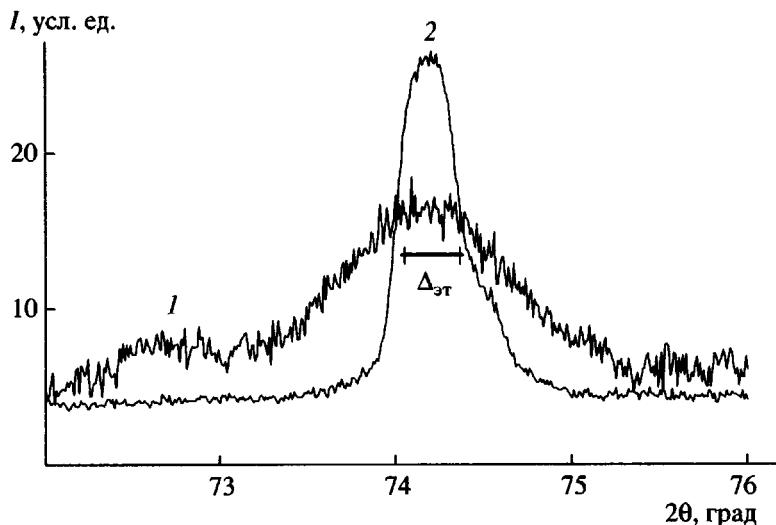


Рис. 7. Профиль рефлекса 002 в исходном (1) и отожженном (2) матах монокристаллов СВМПЭ. Съемка “в бок”. Эффективная толщина первого образца 0.56, второго – 0.65 мм. Отрезок – полуширина рефлекса эталонного графита. Заметна асимметрия кривой (2) за счет расщепления $\text{Cu}K_{\alpha}$ -дублета.

сделать лишь качественные выводы о продольных размерах кристаллитов в исследуемых материалах. На рис. 7 показано изменение картины профиля рефлекса 002 при съемке “в бок” в исходном и отожженном под высоким давлением образцах матах монокристаллов. Отжиг матов монокристаллов под высоким давлением приводит к формированию в материале КВЦ: интегральная полуширина кристаллографического рефлекса 002 сравнима с полушириной рефлекса, измеренного для эталонного графитового образца. Важно отметить, что, несмотря на очень большую толщину образца ($\delta_{\text{эфф}} \sim 0.65$ мм), профиль рефлекса становится асимметричным за счет расщепления $\text{Cu}K_{\alpha}$ -дублета.

На рис. 8 представлена дифрактограмма отожженного мата монокристалла при съемке “в лоб” (пучок перпендикулярен плоскости пленки). Так как рентгеновский пучок направлен параллельно молекулярным цепям в фибриллах КВЦ, основной вклад в профиль рефлекса 002 вносят КСЦ гов-текстуры. Видно, что профиль рефлекса 002 имеет сложную структуру и состоит из трех компонент, деление которых производили аналитически: широкого максимума, соответствующего отражению от кристаллитов с размером складки ~ 13 нм, расщепленного $\text{Cu}K_{\alpha}$ -дублета (КВЦ), а также рефлекса 421. Оценка вкладов КВЦ и КСЦ в интегральную интенсивность рефлекса 002 с учетом его азимутального распределения дает значе-

ние, не превышающее 2% для объемной доли гов-текстуры в отожженном мате монокристалла.

Таким образом, в матах монокристаллов, как и в пленках, приготовленных методом твердофазного формования реакторных порошков, при отжиге под высоким давлением происходит формирование гов-текстуры, хотя ее доля в материале значительно ниже. Как было отмечено ранее, размытие границ pT -фазовой диаграммы полимера происходит под действием двух факторов – молекулярно-массового распределения и распределения кристаллитов по размерам [13, 14]. Высокая регулярность складки в матах монокристаллов делает существенным лишь первый из указанных факторов, в то время как в пленках СВМПЭ из реакторного порошка заметную роль играют оба фактора. Отметим, что отожженный образец сохранял высокую пластичность, его без труда удалось растянуть в 10 и более раз.

Как и в пленках СВМПЭ из реакторного порошка, в отожженных матах монокристаллов существует небольшая доля термодинамически менее стабильной моноклинной фазы, присутствующей и в исходных образцах. Этот факт является достаточно удивительным, так как моноклинная фаза ПЭ, возникающая при сдвиговых деформациях в материале, является метастабильной и исчезает обычно при нагревании до 70°C . Сохранение моноклинной фазы при высоких температурах отжига свидетельствует о запасенных механических напряжениях в материале.

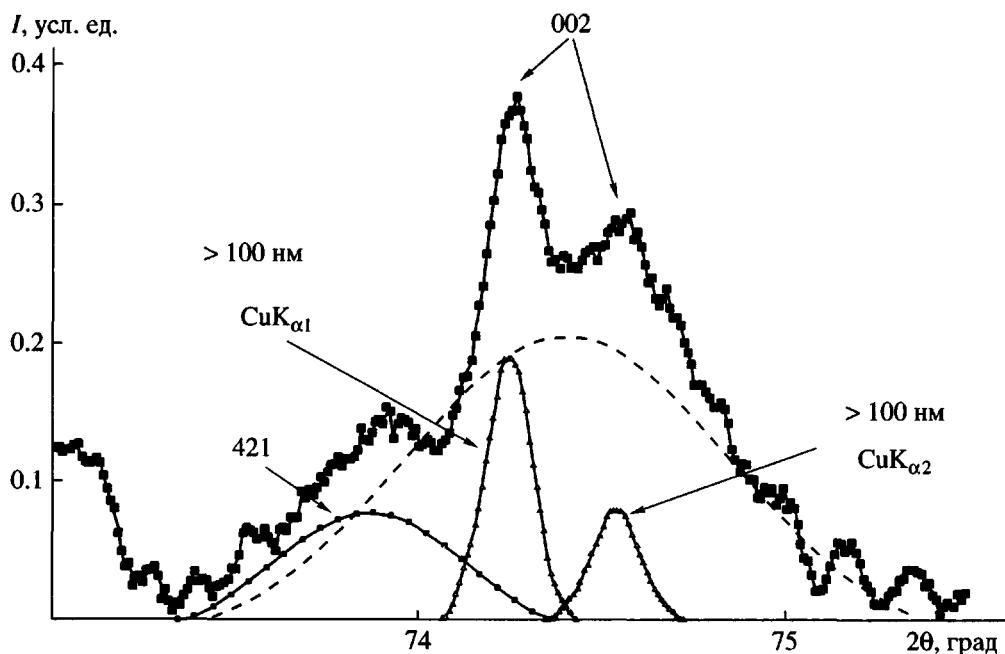


Рис. 8. Распределение рентгеновского рассеяния отожженного мата монокристалла СВМПЭ при съемке "в лоб". Представлено аналитическое разделение экспериментальной кривой на три компоненты: рефлекс 421, рефлекс 002: рассеяние на КСЦ (штриховая линия) и КВЦ (расщепленный $\text{Cu}K_{\alpha}$ -дублет).

Однаковая структура и высокая деформируемость после отжига под высоким давлением матов монокристаллов и пленок СВМПЭ из реакторного порошка указывает на наличие в них схожей сетки молекулярных зацеплений, концентрация физических узлов в которой близка к оптимальной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ структурных изменений, происходящих при отжиге под высоким давлением в образцах СВМПЭ с различной исходной морфологией.

Установлено, что предварительно ориентированные при температуре выше 125°C пленки СВМПЭ из реакторного порошка, отожженные под высоким давлением, сохраняют высокую пластичность и могут быть растянуты на 60–800% в зависимости от температуры предварительной деформации и степени ориентации.

Деформируемость отожженных под высоким давлением ориентированных пленок СВМПЭ обусловлена их сложной гетерогенной структурой, где наряду с КВЦ существуют КСЦ, эпитаксиально закристаллизовавшиеся на центральных фибрillах. Доля row-текстуры в материале не превышает 10%, и отожженные под высоким давлением

образцы СВМПЭ можно представить как композиционный материал, в котором большие кристаллы КВЦ окружены малыми и более податливыми КСЦ. Образование такого типа структуры происходит из-за размытия границ pT -фазовой диаграммы ПЭ, которое в свою очередь зависит от молекулярных характеристик полимера и размеров кристаллитов в исходном материале, влияющих на температуру перехода в анабарическую фазу и температуру плавления.

Предложены методики регулирования механических свойств (отношение прочность–деформационная способность) полимера путем изменения соотношения между образующимися КСЦ и КВЦ. При этом, подбирая условия отжига и учитывая молекулярные характеристики реакторного порошка ПЭ, можно широко варьировать пластичность и механические свойства материала, состоящего из жестких и гибких фрагментов.

Исследованы материалы со специальной морфологией – маты монокристаллов. Показано, что их структура после отжига под высоким давлением близка к структуре пленок, полученных твердофазным формированием реакторных порошков, однако доля эпитаксиально закристаллизованных КСЦ в матах монокристаллов значительно меньше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов Ю.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф., Котлов Н.М., Селихова В.И., Щирец В.С., Белов Г.П. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 5. С. 1118.
2. Bassett D.C. Developments in Crystalline Polymers-1. London: Appl. Sci., 1982. P.430.
3. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 8. P. 258.
4. 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.
5. Ottani S., Ferrachini E., Ferrero A., Malta V., Porter R.S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 2411.
6. 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.
7. Powell A.K., Cragg G., Ward I.M. // Mater. Sci. J. 1990. V. 25. № 8. P. 3990.
8. Bassett D.C. // Polymer. 1976. V. 17. № 6. P. 460.
9. Аулов В.А., Чвалун С.Н., Озерина Л.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 354. № 2. С. 198.
10. Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 202.
11. Щербина М.А., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Неверов В.М., Аулов В.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1768.
12. Keller A., Machin M.J. // J. Macromol. Sci. B. 1967. V. 1. № 1. P. 41.
13. Maxwell A.S., Unwin A.P., Ward M. // Polymer. 1996. V. 37. № 15. P 3293.
14. Rastogi S., Kurelec L., Lemstra P.J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 5022.
15. Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
16. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
17. Озерин А.Н., Зубов Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 394.
18. Озерин А.Н., Иванов С.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А. // Завод. лаб. 1986. № 1. С. 20.

**Structure and Deformational Behavior
of Ultra-High-Molecular-Mass Polyethylene
with Different Initial Morphology Annealed at High Pressure**

M. A. Shcherbina*, S. N. Chvalun*, V. A. Aulov, V. I. Selikhova*, 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,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—Deformational behavior and structural rearrangements upon a high-pressure annealing and subsequent tensile drawing were studied by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry for PE samples with a different morphology: films obtained by the solid-state extrusion of a reactor powder, single-crystal mats of ultra-high-molecular-mass polyethylene, and bulk samples of linear PE with a medium molecular mass prepared by the melt crystallization of the polymer. It was found that the structure of annealed samples is quantitatively the same and shows a complex heterogeneous character. In addition to the dominating crystals with extended chains, the material also contains a marked fraction of epitaxially crystallized crystallites with folded chains (a row texture). As the annealing temperature is increased, the fraction of the row-texture material increases. For the film of ultra-high-molecular-mass PE, the effect of temperature of the preliminary tensile drawing on the structure and properties of the annealed samples was studied. In single-crystal mats annealed at a high pressure, the fraction of the row texture is much lower than that in the films prepared by the solid-state extrusion of reactor powders because the optimum entanglement network in single-crystal mats and a well-defined size of the fold lead to a smaller diffusion of the boundaries of the p - T phase diagram of ultra-high-molecular-mass polyethylene. The presence of crystals with folded chains epitaxially crystallized on central fibrils is the necessary but not the sufficient condition for the high deformability of PE films annealed at high pressure. Deformability is controlled not only by the ratio between the fractions of crystallites with folded and extended chains but also by the plasticity of fibrils containing crystals with extended chains which is governed by the network of molecular entanglements.