

УДК 678.742.01:53

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. А. ЗУБОВ, Ф. Ф. СУХОВ, В. И. СЕЛИХОВА, Н. Ф. БАКЕЕВ

СТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ВЫПРЯМЛЕННЫМИ ЦЕПЯМИ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 20 III 1972)

Было показано (¹), что отжиг ориентированных образцов полиэтилена (ПЭ) под давлением 7000 кг/см² при 270° приводит к образованию кристаллитов с выпрямленными цепями (КВЦ). При этом резко повышается плотность ПЭ (до 0,996 г/см³) и его равновесная температура плавления (до 140°), а размер кристаллита в направлении молекулярных цепей L_{002} превышает 1000 Å.

В настоящей работе с помощью температурных рентгеновских съемок под большими углами изучены структурные изменения, происходящие в ориентированных пленках ПЭ с КВЦ при нагреве и охлаждении.

Съемки при 20—138° проводили на дифрактометре ДРОН-1 в тех же условиях, что и в работе (²). Во время съемок образец находился в нагревателе как в изотермических условиях (с фиксированными концами), так и в свободном состоянии. Отметим, что даже в последнем случае не наблюдалось усадки пленки после нагрева до 138°. Один и тот же образец снимали в

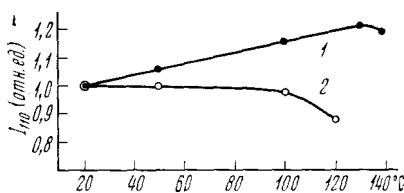


Рис. 1. Изменение интенсивности рефлекса 110 в образцах №№ 1 и 2 ПЭ в зависимости от температуры при нагреве и охлаждении в обратимых циклах

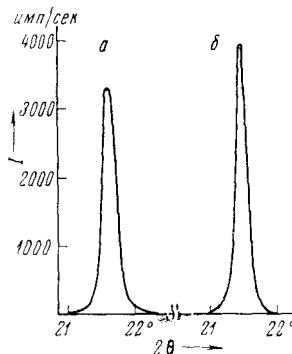


Рис. 2. Профиль рефлекса 110 в образце № 1 при 20° (а) и 100° (б)

нескольких последовательных циклах нагрев — охлаждение при определенных температурах. Поскольку исследуемый образец (образец № 1) был практически полностью кристаллическим (со степенью кристалличности по плотности 98%), то в нем как в первом, так и в последующих циклах наблюдались только обратимые структурные изменения. Обработку экспериментальных данных проводили так же, как в (³). Для сравнения были выполнены аналогичные опыты на исходном ориентированном образце ПЭ со степенью удлинения 1500% (образец № 2), который не подвергался отжигу под высоким давлением.

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности рефлекса 110 в максимуме (I_{110}) от температуры съемки для образцов №№ 1 и 2 в последующих циклах (в первом и в последующих циклах образец 2 нагревали

только до 120° , когда еще отсутствует заметная усадка пленки). Как было показано в ⁽²⁾, обратимое уменьшение I_{110} с температурой в ориентированном ПЭ в последующих циклах связано с тепловыми колебаниями атомов и с явлением частичного плавления. Эти же процессы обуславливают снижение I_{110} в исходном образце № 2 (рис. 1). Напротив, в образце № 1 I_{110} при нагревании увеличивается, а при охлаждении уменьшается, причем эти изменения также обратимы с температурой. Возникает вопрос: чем обусловлено увеличение I_{110} с повышением температуры?

Полуширина рефлексов 002, из которых можно оценить размер кристаллита в направлении молекулярных цепей, с повышением температуры съемки не меняется. Из этого следует, с одной стороны, что наблюдаемое увеличение I_{110} не связано с ростом L_{002} и, с другой, что в образце № 1 отсутствует частичное плавление кристаллитов.

Измерение полуширины ($\Delta\varphi$) азимутального распределения интенсивности рефлекса 110 показывает, что ориентация кристаллитов в процессе нагрева и охлаждения образца в пределах ошибки опыта остается неизменной ($\Delta\varphi = 15 \pm 1^\circ$). Фазовые превращения в образце в рассматриваемом температурном интервале ($20-138^\circ$) не наблюдались. Тепловые колебания атомов в кристаллической решетке должны приводить только к уменьшению I_{110} . Значит, при нагреве ПЭ с КВЦ имеют место структур-

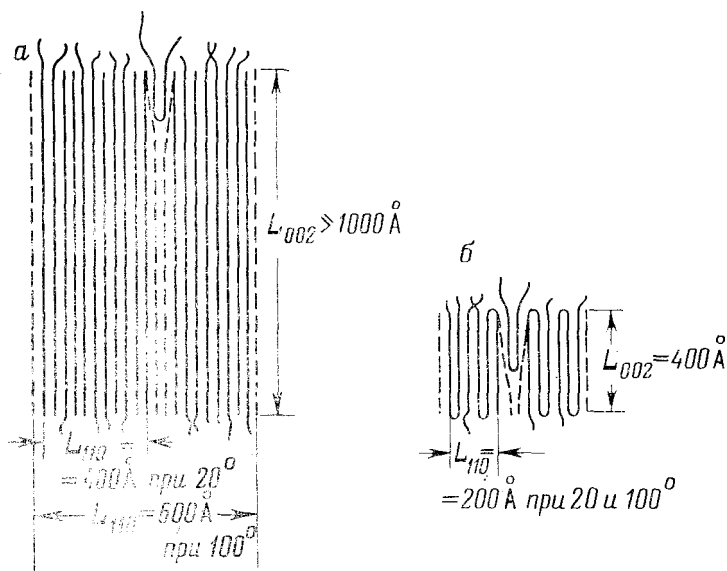


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая обратимую рекристаллизацию в ПЭ с КВЦ (а) в сравнении с КСЦ (б)

ные процессы, с избытком компенсирующие уменьшение I_{110} , обусловленные тепловыми колебаниями атомов.

На рис. 2 представлен профиль рефлекса 110 при 20 и 100° в образце № 1. Из сравнения этих кривых следует, что возрастание I_{110} при 100° на $\sim 15\%$ по сравнению с I_{110} при 20° , сопровождается уменьшением полуширины рефлекса на 20% . Такое изменение полуширины соответствует увеличению L_{110} с $400 \text{ \AA}$ при 20° до $600 \text{ \AA}$ при 100° . Следовательно, обратимое изменение I_{110} при нагреве и охлаждении обусловлено обратимым изменением размера кристаллита L_{110} в направлении, перпендикулярном молекулярным цепям. Следует подчеркнуть, что эффект увеличения I_{110} с температурой присущ только ПЭ с КВЦ. В исходном необработанном под давлением образце № 2, содержащем кристаллиты со складчатой конформацией цепей (КСЦ), он отсутствует (рис. 1, см. также ⁽²⁾).

Полученные экспериментальные данные хорошо объясняются с точки зрения теплового расширения и сжатия кристаллитов при нагревании и охлаждении соответственно. На двумерной схеме рис. 3 изображены два КВЦ и для сравнения два КСЦ, причем кристаллиты в каждой из этих пар разделены дефектом, например, складкой молекулярной цепи. При этом предполагается, что размер дефекта в каждом типе кристаллитов одинаков и меньше толщины КСЦ. Поскольку размер кристаллита в направлении молекулярной цепи в КВЦ существенно больше длины дефекта в этом направлении, то цепи вследствие термического расширения кристаллической решетки при нагревании будут как бы «обтекать» дефект (пунктирная линия на рис. 3а), и два кристаллита объединяются в один, вызывая увеличение I_{110} на дифрактограмме. При этом в месте дефекта возникают напряжения. При охлаждении образца происходит сжатие решетки, и под влиянием напряжений, возникших при нагреве в дефектном месте, большой кристаллит вновь разделяется на два кристаллита и так далее. В КСЦ длина дефекта, по-видимому, соизмерима с длиной кристаллита в направлении молекулярной цепи. Поэтому при нагревании дефект не «залечивается», а I_{110} , вследствие процессов тепловых колебаний атомов и частичного плавления кристаллитов, уменьшается с ростом температуры.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
9 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Зубов, В. И. Селихова и др., Высокомолек. соед., **Б12**, 570 (1970).
² Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, **187**, № 1, 126 (1969). ³ Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **9А**, 353 (1967).