

УДК 678.742.01:53

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. А. ЗУБОВ, А. Н. ОЗЕРИН, Н. Ф. БАКЕЕВ, Н. М. КОТОВ,
В. И. СЕЛИХОВА, В. С. ЩИРЕЦ, Г. П. БЕЛОВ

МЕХАНИЗМ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ОТЖИГЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 15 IV 1974)

В ⁽¹⁾ было показано, что отжиг ориентированного линейного полиэтилена (ПЭ) под высоким давлением до 7 т/см² при повышенных температурах приводит к практически полной кристалличности полимера, что связано с образованием в ПЭ в процессе отжига кристаллитов больших размеров — кристаллитов с выпрямленными цепями (к.в.ц.). Механизм образования к.в.ц. остается в значительной степени неизвестным. В данном сообщении показано, что важные сведения о механизме образования к.в.ц. могут быть получены при изучении кинетики отжига при 7 т/см² одноосно ориентированных образцов ПЭ (относительное удлинение 1300—1500%). Методики приготовления образцов и рентгенографического измерения размеров кристаллитов описаны в ⁽¹⁾.

Дифференциальный термический анализ образцов ПЭ под высоким давлением показал два эндотермических пика T_1 и T_2 при нагреве и два экзотермических пика T_2' и T_1' при охлаждении под давлением выше 4 т/см². На рис. 1 представлена зависимость T_1 и T_2 от давления для ориентированного образца линейного ПЭ ⁽¹⁾. Рентгенографическое исследование показало, что нагрев выше T_2 приводит к полной дезориентации кристаллитов в образце. Поэтому T_2 была принята нами за температуру плавления образцов, а T_1 — за температуру фазового перехода первого рода, так как при этой температуре сохраняется ориентация кристаллитов и, согласно ⁽²⁾, происходит скачкообразное изменение объема. Из рис. 1 видно, что при 7 т/см² $T_1=260^\circ\text{C}$ и $T_2=290^\circ\text{C}$.

Процессы рекристаллизации при отжиге под высоким давлением и при 1 ат аналогичны ⁽³⁾. Рекристаллизацию при 1 ат можно описать с помощью кинетической теории кристаллизации ⁽⁴⁾, поэтому для описания рекристаллизации под высоким давлением использованы основные положения этой теории. Поскольку речь будет идти только об отжиге, то стадия образования первичного зародыша не существенна. Средний размер кристаллита, стабильного при данном ΔT , в направлении молекулярных цепей ⁽⁴⁾

$$L_g^* = 2\sigma_e T_m^0 / \Delta h_f \Delta T, \quad (1)$$

где T_m^0 — равновесная температура плавления, σ_e — торцевая поверхностная энергия, Δh_f — энтальпия плавления, ΔT — переохлаждение, в случае отжига $\Delta T = T_m^0 - T$, T — температура отжига.

Рекристаллизация включает в себя, помимо кристаллизации частичного расплава, изотермическое утолщение. Показано, что размер кристаллита растет со временем t при данной температуре T по закону ⁽⁵⁾:

$$L = L_g^* + B \log t. \quad (2)$$

Тангенс угла наклона прямой $L = f(\log t)$ в случае утолщения монокристалльной ламели равен ⁽⁶⁾:

$$B = 2,3kT / (2g\sigma^2 / \sigma_e + E), \quad (3)$$

где E — энергия активации движения концов цепей через кристаллит, отнесенная к длине звена, g — высота ступеньки роста, для ПЭ $g=2,54 \cdot 10^{-8}$ см, σ — боковая поверхностная энергия. В случае не очень больших переохлаждений $E \approx 0$ (6) и

$$B=1,15kT\sigma_e/g\sigma^2 \quad (3')$$

Из (3')

$$\sigma^2/\sigma_e=1,15kT/gB. \quad (4)$$

В (4) было показано, что отжиг образцов ПЭ при 7 т/см² при $T < 260^\circ$ не сопровождается заметными структурными изменениями, т. е. процесс рекристаллизации отсутствует. Заметная дезориентация кристаллитов,

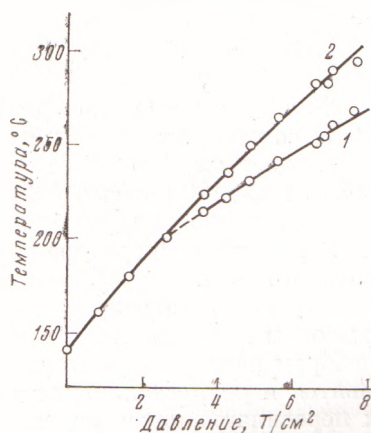


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость положения эндотермических пиков T_1 (1) и T_2 (2) на термомограммах плавления ориентированного ПЭ от давления

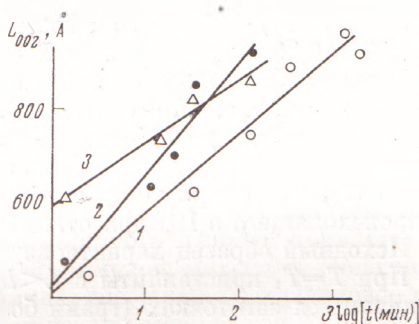


Рис. 2

Рис. 2. $L_{002}=f(\log t)$ при давлении 7 т/см²: 1 — 260°; 2 — 262°; 3 — 275° С

увеличение их бокового размера и появление на рентгенограммах некоторого количества a -текстуры (или «текстуры ряда») после отжига при 260° и выше указывает на процесс рекристаллизации. Поэтому наибольший интерес представляло изучение кинетики отжига при $T=T_1=260$; 262 и $T_1 < T=275 < T_2$.

На рис. 2 представлена зависимость размера кристаллита в направлении молекулярных цепей $L_{002}=f(\log t)$ для $T=260$; 262 и 275°. В (1) и (2) в качестве L_g^* использовали размер кристаллита L_{002}^* , получаемый после отжига в течение одной минуты. Для уменьшения влияния изотермического утолщения в цикле нагрева на величину L_{002}^* применяли следующую процедуру отжига: к образцу прикладывали давление 8 т/см², нагревали до заданной температуры отжига и быстро (≈ 1 мин.) сбрасывали давление до 7 т/см², резко уменьшая переохлаждение примерно на 20°; с этого момента вели отсчет времени отжига.

Исходный размер L_{002} находился в пределах 260—300 Å. Значения L_{002}^* и B получены методом наименьших квадратичных отклонений. Отношения σ^2/σ_e вычислены по формуле (4) в предположении $E=0$. Для указанных температур отжига отношение σ^2/σ_e составляет соответственно 1,94; 1,40 и 2,54 эрг/см². Принимая во внимание ошибку в определении B , эти отношения можно усреднить, что дает $\sigma^2/\sigma_e=1,95$ эрг/см².

На рис. 3 представлена зависимость температуры плавления T при атмосферном давлении от $1/L_{002}$ для образцов ПЭ, отожженных при различных температурах под давлением 7 т/см² в течение двух часов. Для устра-

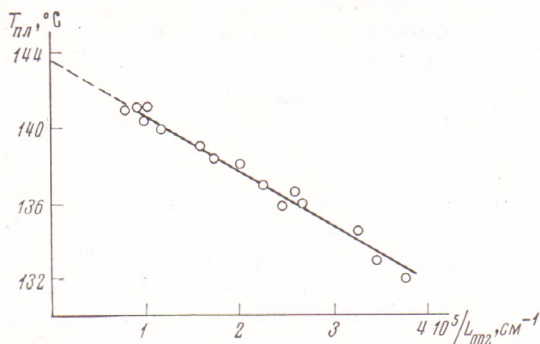


Рис. 3. Зависимость T_m при атмосферном давлении от $1/L_{002}$ для образцов ориентированного ПЭ, отожженных под давлением 7 т/см²

отношения $(\sigma_e/\Delta h_f) \cdot 10^7$ для 260; 262 и 275°. Они составляют соответственно 1,08; 1,07 и 0,79. Усреднение этих отношений дает $\sigma_e/\Delta h_f = 0,98 \cdot 10^{-7}$ см. Подставляя в это отношение найденное значение $\sigma_e = 100$ эрг/см², получим $\Delta h_f = 10^9$ эрг/см³, т. е. $\Delta h_f \sim (1/3) \cdot \Delta h_f^0$. Это значит, что часть теплоты плавления поглощается при $T_1 (\sim (2/3) \cdot \Delta h_f^0)$, т. е. при этой температуре действительно имеет место фазовое превращение первого рода.

В заключение сформулируем общую картину процесса рекристаллизации, исходящего в ПЭ при отжиге под высоким давлением:

1. Исходный образец характеризуется набором размеров кристаллитов.
2. При $T = T_1$ кристаллиты с $L < L_g^*$ плавятся и рекристаллизуются на сохранившихся заготовках (границы больших нерасплавившихся кристаллитов, гетерогенности и пр.) в новой фазе; кристаллиты с $L > L_g^*$ претерпевают фазовое превращение и изотермически утолщаются со скоростями, значительно более высокими, чем скорости утолщения при атмосферном давлении⁽⁵⁾.

3. Вследствие различных величин энтальпий плавления Δh_f при атмосферном давлении и при 7 т/см², L_g^* во втором случае больше, чем в первом. Этот факт также способствует образованию больших кристаллитов при отжиге под высоким давлением.

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

Поступило
15 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Зубов, В. И. Селихова и др., Высокомолек. соед., т. А14, 2090 (1972).
- ² D. C. Bassett, B. Turner, Nature (Phys. Sci.), v. 240, 146 (1972).
- ³ D. C. Bassett, J. M. Phillips, Polymer, v. 12, 730 (1971).
- ⁴ J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen et al., Koll. Zs., B 218, 564 (1969).
- ⁵ E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chem., v. 74, 551 (1962).
- ⁶ A. Peterlin, Polymer, v. 6, 25 (1965).
- ⁷ W. Glenz, A. Peterlin, W. Wilke, J. Polymer Sci., A2, v. 9, 1243 (1971).