

димому, при циклической деформации происходит местный разогрев материала, интенсифицирующий процесс структурного старения полиэтилена. Введение аэросила и присутствие сажи препятствуют протеканию процесса старения.

Возможно, что в данном случае не исключено явление синергизма, так как в отсутствие наполнителя увеличения стойкости к циклическому изгибу полиэтилена, содержащего сажу, не наблюдается.

Выводы

Введение наполнителя (аэросила до 15 вес.%) в полиэтилен высокой плотности приводит к увеличению прочностных свойств полимерной системы и возникновению в материале более совершенной надмолекулярной организации, обладающей структурной устойчивостью.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
3 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ф. Каган. Исследование свойств и расчет труб, применяемых в водоснабжении, Стройиздат, 1964.
2. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова Думка», 1967.
3. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643.
4. В. М. Южин, И. С. Шишова, М. А. Мартынов. Наполненные полиолефины, Изд-во ЛДНТИ, 1968.

УДК 541.24:539.171

МАЛОУГЛОВОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ С РАЗЛИЧНЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ

П. А. Ильченко, А. Н. Карасев, М. А. Мартынов

В картине рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами ($5'$ — $120'$), ориентированными кристаллическими полимерами, наблюдаются меридиональные рефлексы, обусловленные чередованием кристаллических и аморфных областей вдоль оси ориентации полимера [1]. Величина больших периодов, соответствующая этим рефлексам, зависит от температуры вытяжки или отжига вытянутого образца и для полиэтилена составляет 100 — 700 Å [2]. В ряде работ [3—7] изучали роль молекулярного веса в процессах образования больших периодов в структуре полимеров с точки зрения выяснения предельно возможной их величины и минимально необходимой длины молекулы для образования регулярных складок. Однако влияние молекулярно-весового распределения (МВР), его ширины на образование больших периодов остается до сих пор неясным.

Нами исследованы образцы «шееек» ориентированного полиэтилена низкого давления (ПЭНД), полученные растяжением на 100% и до разрыва стандартных лопаток типа I (ГОСТ 11262-68) в разрывной машине при 100° и скорости растяжения 50 мм/мин. Образцы различались молекулярным весом и МВР (таблица, рис. 1). Методика фракционирования, а также свойства образцов описаны в работе [8].

МВР образов 1 и 3 отличаются высокомолекулярной частью, но практически совпадают в низкомолекулярной части; образец 2 имеет узкое МВР, близкое к МВР образца 1 в высокомолекулярной части и существенно отличающееся от него в низкомолекулярной части; образец 4 характеризуется высоким молекулярным весом всех фракций и высоким средним молекулярным весом.

В таблице приведены значения плотности нерастянутых образцов и шеек разорванных образцов, определенные методом волюметрического титрования, а также механические свойства образцов при растяжении при 100° .

Характеристики	Образец, №			
	1	2	3	4
Характеристическая вязкость, $100 \text{ см}^3/\text{г}$	1,35	2,20	2,85	$\sim 15,00$
Молекулярный вес средневязкостный, $M_v \cdot 10^{-3}$	59	114	160	~ 1500
Молекулярный вес среднечисленный, $M_n \cdot 10^{-3}$	20	61	19	~ 220
Молекулярный вес средневесовой, $M_w \cdot 10^{-3}$	69	113	190	1500
Плотность образцов до растяжения, $\text{г}/\text{см}^3$	0,953	0,954	0,950	0,937
Плотность шеек, $\text{г}/\text{см}^3$	0,957	0,962	0,961	0,947
Степень кристалличности образцов до растяжения, %	63	64	60	53
Степень кристалличности шеек, %	67	69	63	62
Степень ориентации фаз, угл. град.:				
кристаллической	14	11,5	11,5	11
аморфной	14	11,5	11	11,5
Предел текучести, $\text{kГ}/\text{см}^2$	48	62	50	56
Прочность при разрыве, $\text{kГ}/\text{см}^2$	34	52	65	219
Относительное удлинение, %	1240	970	1660	1240
Истинная прочность при разрыве, $\text{kГ}/\text{см}^2$	450	555	1140	2950

Для рентгеновских съемок использовали установки УРС-50 ИМ и КРМ-1 с $\text{Cu K}\alpha$ -излучением, фильтрованным никелем. Степень кристалличности ПЭНД определена по методу Германса, подробно изложенному в работе [9]. Точность определения кристалличности для неориентированных образцов ± 2 абс. %. Кристалличность шеек определяли путем многократных съемок образцов в различных положениях по отношению к падающему пучку и расчетов средних значений кристалличности. Ошибка таких измерений составляла ± 3 абс. %.

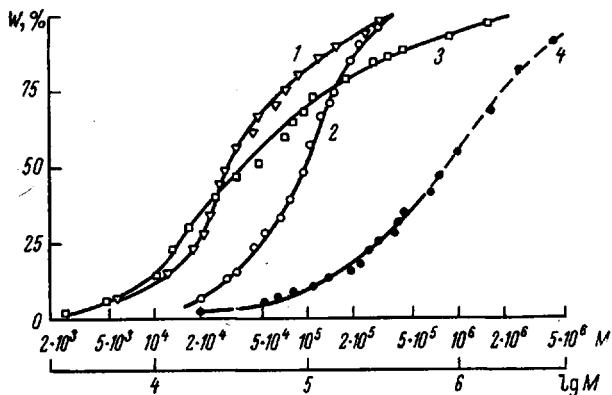


Рис. 1. Кривые МВР образцов ПЭНД. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Степень ориентации кристаллитов характеризовали азимутальным углом разброса интенсивности рефлекса (110), по которому с помощью уравнений Поляни вычислили истинный угол отклонения данного направления от оси вытяжки [10]. Точность определений угла отклонения составляла $\pm 0,5^\circ$. Ориентацию молекул в аморфной фазе характеризовали аналогичным способом — по азимутальному углу разброса интенсивностей аморфного гало и вычислению эквивалентного «истинного» угла отклонения осей молекул от оси вытяжки. Точность оценки ориентации в аморфной фазе составляла $\pm 2^\circ$.

Большеугловые текстуррентгенограммы шеек разорванных образцов 2—4 показали одинаковую степень ориентации молекул как в аморфной, так и в кристаллической фазах. Несколько меньше степень ориентации у образца 1. При одинаковой степени растяжения образцов (на 100%) ориентация кристаллитов в них была меньше, чем в разорванных образцах (например, образец 3—18°, образец 4—22,5°), однако и в этом случае раз-

личия по степени ориентации между всеми четырьмя образцами были невелики.

Таким образом, наблюдаемую существенную разницу в физико-механических свойствах этих образцов нельзя объяснить различием степени ориентации молекул и кристаллитов. Большее различие наблюдается в кривых интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния исследованных образцов (рис. 2). Интенсивность максимумов на кривых уменьшалась по мере увеличения молекулярного веса, и в высокомолекулярном образце меридиональный рефлекс совсем не наблюдался. Величина боль-

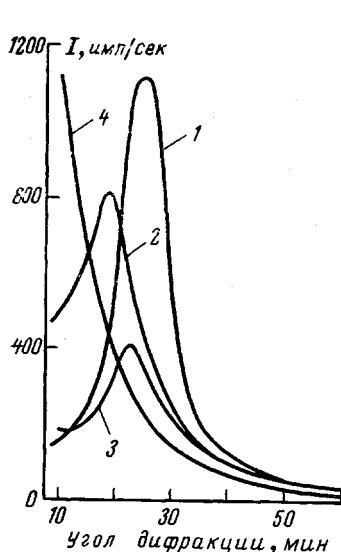


Рис. 2

Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов ПЭНД

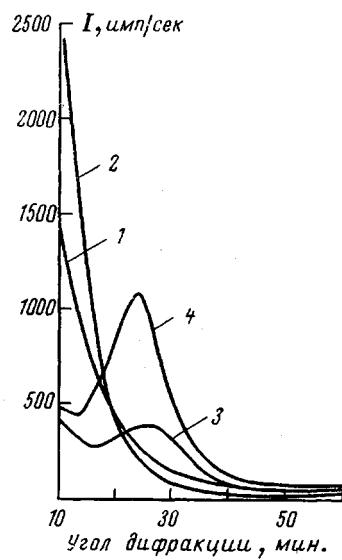


Рис. 3

Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния отожженных образцов ПЭНД:

1 — разорванный образец 4; 2 — образец 4, растянутый на 100%; 3 — разорванный образец 3; 4 — образец 3, растянутый на 100%

ших периодов в структуре образцов 1—3 составляла 220, 350 и 250 Å соответственно.

Кривые образцов, растянутых на 100%, аналогичны кривым рис. 2 как по соотношению интенсивностей, так и по величинам больших периодов, и здесь не приводятся.

Относительное увеличение плотности всех четырех образцов после растяжения соответствует по величине относительному увеличению рентгеновской степени кристалличности.

Шейки разорванных образцов и образцов, растянутых на 100%, были подвергнуты отжигу в воздушном термостате при 110° в течение 100 час. После отжига кристалличность каждого образца увеличилась в среднем на 4 абс.%. Малоугловые картины рентгеновского рассеяния отожженных образцов приведены на рис. 3. После отжига образцы высокомолекулярного ПЭНД также не показали наличия больших периодов, тогда как в образце 3, например, большой период сохранился.

Различие в структурных параметрах и свойствах образцов можно попытаться объяснить их различиями как в молекулярном весе, так и в высокомолекулярном «хвосте» МВР. Известно, что прочность ориентированных кристаллических полимеров определяется числом «проходных молекул» между кристаллитами [11]. По-видимому, именно увеличение содер-

жания фракций с высоким молекулярным весом (10^5 — 10^6) (например, в образце 4 по сравнению с образцом 1) приводит к увеличению числа «прочных» физических узлов и количества проходных молекул между элементами надмолекулярной структуры как исходных, так и ориентированных при высокой температуре образцов. Это вызывает увеличение прочностных свойств образцов ПЭНД несмотря на то, что степень ориентации молекул в них практически одинакова. По этой же причине изменение плотности образцов после ориентации, происходящее частично за счет увеличения плотности аморфной фазы и ее дополнительной кристаллизации после вытяжки, различно, так как именно проходные молекулы в большей части составляют аморфную фазу.

Возникновение больших периодов в полиэтилене при перестройке надмолекулярной структуры обусловлено возникновением ориентационного порядка и протекающими при этом автономными процессами, приводящими к складыванию цепей [12], о чем свидетельствует увеличение большого периода в образцах с ростом температуры вытяжки [2, 13].

Можно предположить, что с ростом числа проходных молекул в исходном (нерастянутом) полиэтилене при вытяжке происходит более полная перестройка структуры (рекристаллизация после плавления под действием внешнего напряжения), которая приводит к образованию кристаллитов с выпрямленными цепями. Иначе говоря, фибриллы ориентированного высокомолекулярного полиэтилена могут иметь нескладчатое строение (модель Хирла), при котором возможно осуществление набора самых разнообразных по величине аморфно-кристаллических промежутков, что, в конечном счете, приводит к отсутствию определенного большого периода. Переход от складчатой модели (Хоземана — Вонара) к нескладчатой предполагает резкое возрастание истинной прочности материала, что наблюдается для исследованных нами образцов.

Выводы

1. В ориентированном полиэтилене низкого давления с молекулярным весом около $1,5 \cdot 10^6$ больших периодов в структуре не наблюдается.

2. Величина степени ориентации молекул, достигаемая при растяжении полиэтилена при высокой температуре и рассчитанная по широкоугловому рассеянию, практически не зависит от молекулярного веса в интервале молекулярных весов 10^5 — $1,5 \cdot 10^6$.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
3 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
2. E. Fischer, G. Schmidt, Angew. Chem., 1962, № 15, 551.
3. A. Keller, A. O'Conor, Disc. Faraday Soc., 25, 114, 1958.
4. A. Peterlin, Polymer, 6, 25, 1965.
5. A. Peterlin, Makromolek. Chem., 74, 107, 1964.
6. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
7. T. Kawai, Makromolek. Chem., 84, 294, 1965.
8. А. Н. Карасев, И. Н. Андреева, Н. М. Домарева, К. И. Косматых, М. Г. Карасева, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., А12, 1127, 1970.
9. P. Hergenhan, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44, 24, 1961.
10. Б. К., Новые методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 137.
11. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, дополнения II, III, изд-во «Химия», 1968.
12. То же, дополнение I.
13. B. Velbeck, A. Guinier, Makromolek. Chem., 31, 1, 1959.