

ИЗМЕНЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Б. М. Гинзбург, Д. Рашидов

В работах [1–3] показано, что при растяжении ориентированных полиэтиленовых пленок, обладающих *a*-текстурой кристаллитов, на малоугловых рентгенограммах образуются «крестообразные» рефлексы, представляющие собой штрихи, идущие из центра малоугловой рентгенограммы.

В работах [1–3] и других, где исследовали природные волокна [4], «крести» на малоугловых рентгенограммах объясняются наличием в об разе спиральных структур.

Происхождение спиральных структур в синтетических полимерах может быть связано с ростом кристаллов по механизму винтовых дислокаций [5]. Одно из наиболее распространенных объяснений существования кольцевых сферолитов – вращение направлений кристаллографических осей по спирали при следовании вдоль радиуса сферолита [6]. Таким образом, возможность существования спиральных надмолекулярных образований в синтетических полимерах не вызывает сомнений.

Можно предположить, что некольцевые сферолиты также состоят из спиральных образований, однако из-за слабой регулярности спиралей (включая их периодичность и направление вращения) нет четкого чередования темных и светлых полос при рассмотрении сферолитов в поляризационный микроскоп. Сделав это предположение, можно полагать далее, что крестообразная картина на малоугловой рентгенограмме, смазанная в случае неориентированных образцов (спиралей), должна выявляться в случае преимущественной ориентировки спиралей в каком-либо направлении. Именно этим можно объяснить проявление спиралей при растяжении *a*-текстур [1–3]. Однако растяжение неориентированных образцов до сих пор к четкому проявлению спиральных структур на малоугловых рентгенограммах не приводило. Возможно, это связано с тем, что в соответствующих работах растяжение проводили при относительно низких температурах, и из-за большой вязкости системы спирали лишь слегка поворачивались вдоль направления действия силы, а далее происходила резкая перестройка надмолекулярной организации, в процессе которой спирали разрушались и вместо них возникала ориентированная фибрillярная система. В данной работе была сделана попытка путем повышения температуры растяжения выявить рассеяние от спиральных надмолекулярных структур на малоугловых рентгенограммах в процессе ориентации сферолитсодержащих пленок из полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Экспериментальная часть

Исходным материалом служили гранулы ПЭВД, характеристики которого даны ранее [7]. Пленки толщиной 1,5 мм получали охлаждением расплава (200°), находящегося под давлением (≈ 50 ат). Температура кристаллизации $\sim 105^\circ$; пленки выдерживали при этой температуре около 5 час. Затем пленки растягивали при 105°, предварительно нанеся на них эквидистантные (2 мм) метки для определения деформации. Охлажденные далее до комнатной температуры пленки вынимали из растягивающего устройства; участки пленки, деформированные различным образом, подводили под первичный пучок рентгеновых лучей в камере, позволяющей вести съемку рентгенограмм одновременно в больших и малых углах рассеяния [8].

При рентгеновских съемках использовали $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni. Кроме того, проводили съемку H_α -дифрактограмм рассеяния линейно поляризованного света непосредственно при 105°.

Результаты и их обсуждение

Почти для всех малоугловых рентгенограмм (за исключением тех, которые соответствуют большим степеням вытяжки) характерно сильное диффузное рассеяние, из-за которого воспроизведение в печати специфических черт некоторых малоугловых рентгенограмм затруднено. Поэтому на рис. 1 приведены лишь наиболее четкие и достаточно характерные малоугловые и соответствующие большеугловые рентгенограммы, а на рис. 2 представлена более полная схема изменений малоугловых рентгенограмм по мере вытяжки. Неориентированные образцы дают кольцевую малоугловую рентгенограмму (рис. 1, *a*); наличие кольца удается выявить только с помощью регистрации рассеянного излучения на установке КРМ-1; большой период равен $\approx 160-180 \text{ \AA}$. H_v -дифрактограммы представляют собой четырехлепестковую картину, характерную для сферолитных систем. Диаметр сферолита равен 16 μm . Сразу отметим, что в отличие от низкотемпературного растяжения, здесь по мере деформации большеугловые рефлексы от кристаллографических плоскостей, параллельных осям молекул, монотонно сужаются по азимуту, причем максимум их находится на экваторе. Таким образом, *c*-оси монотонно приближаются к направлению растяжения. Подобные результаты были получены ранее в работе [9].

Изменения H_v -дифрактограмм также характерным образом отличаются от подобных изменений в условиях низкотемпературного растяжения. Если в последнем случае при достаточно большой (необратимой) деформации наблюдается расщепление лепестков, особенно заметное при последующей разгрузке (рис. 3, *a*, *в*), то при высокотемпературном растяжении расщепление лепестков не наблюдается (рис. 3, *б*, *г*). (Рис. 1, 3 смотри вклейку к полосе 585.)

Как известно [6], расщепление лепестков связано с резким изменением знака двойного лучепреломления (или направлением эллипсоидов поляризуемости) в околоверидиональных областях сферолита, что, очевидно, связано с перестройкой лучей сферолита в фибриллы, в которых вдоль оси направлены *c*-оси кристаллитов (вдоль лучей сферолитов направлены *b*-оси). При высокотемпературном растяжении, очевидно, знак двойного лучепреломления внутри сферолита, если следовать от экваториальных областей к меридиональным, меняется постепенно, так же как и ориентация *c*-осей кристаллитов.

Характер изменения малоугловых рентгенограмм довольно сложен. Вначале на меридиане и на экваторе образуются сгущения интенсивности (рис. 2, *б*), затем на меридиане рассеяние усиливается и формируется рефлекс «радиального» типа [10] (рис. 2, *в*), потом этот рефлекс усиливается, наподобие веера расширяется в азимутальном направлении и одновременно появляются крестообразные рефлексы (рис. 2, *г*). Далее штрихи, образующие крестообразные рефлексы, усиливаются, а точка пересечения этих штрихов смещается от центра малоугловой рентгенограммы в меридиональном направлении (рис. 2, *д*, *е*); наконец, радиальный рефлекс и штрихи ослабляются, размазываются (рис. 2, *ж*), переходя в широкий рефлекс дугобразного вида (рис. 2, *з*). Следует отметить, что окончательная степень вытяжки (300%) невелика (что связано с трудностями методического характера), и при дальнейшем растяжении мы должны были бы наблюдать сужение дуг и малоуглового рефлекса в азимутальном направлении, как это наблюдается при высокотемпературной вытяжке волокон [11, 12], однако для нас в данной работе представляют наибольший интерес как раз начальные этапы растяжения.

Появление радиального рефлекса на малоугловых рентгенограммах объясняется наличием в образце одномерно упорядоченных, больших в поперечном направлении кристаллических пластин, наклоненных не более чем на $10-20^\circ$ к оси текстуры [10]. Роль таких пластин могут играть большие отрезки лучей сферолитов в приэкваториальных областях, слегка

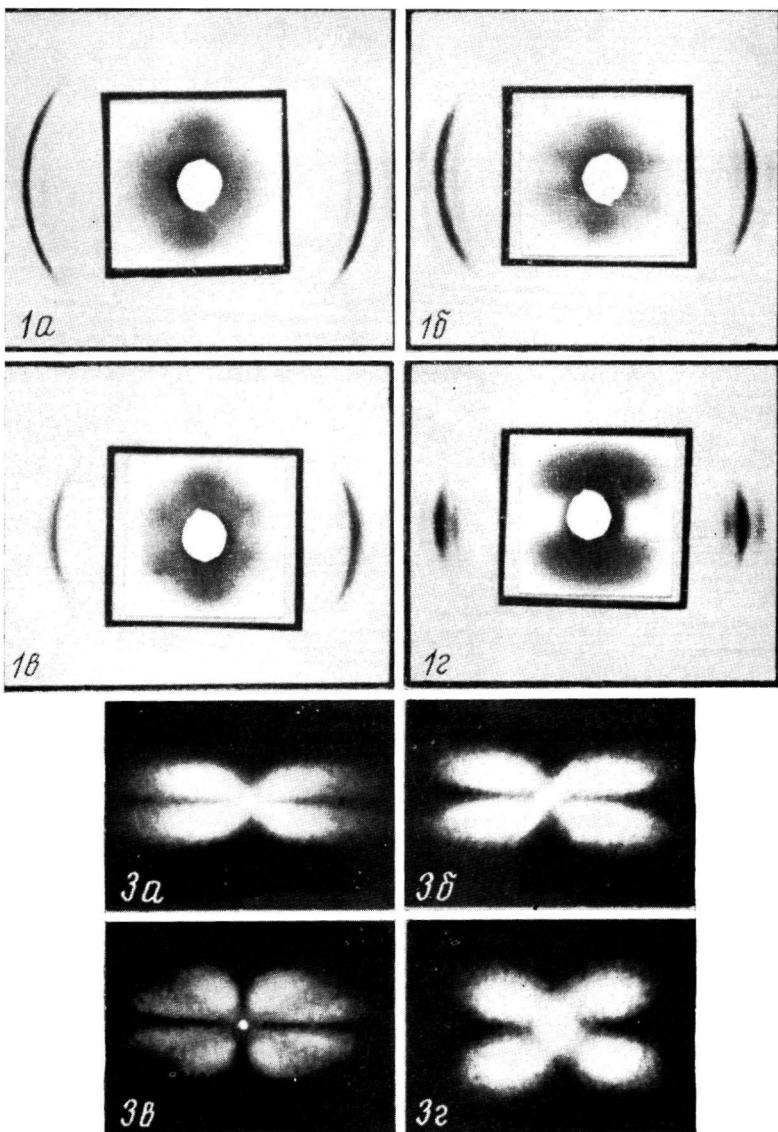


Рис. 1. Наиболее характерные малозугловые и большеугловые рентгенограммы образцов полиэтилена с разной степенью вытяжки при 105° : $a - 40$, $b - 100$. $c - 300\%$

Рис. 3. Изменения H_σ -дифрактограмм при низкотемпературном (85°) и высокотемпературном (105°) растяжении сферолитсодержащих образцов полиэтилена: $a, e - 85^\circ$; $b, g - 105^\circ$; $a - \varepsilon = 300\%$, образец под нагрузкой; $e -$ то же, но после разгрузки, остаточная деформация $\varepsilon_{ост} = 230\%$; $b - \varepsilon = 200\%$, под нагрузкой; $g -$ то же, что e , но после разгрузки, $\varepsilon_{ост} = 160\%$; направление растяжения — вертикальное

расходящиеся друг от друга при растяжении, что приводит к увеличению разности плотностей чередующихся в тангенциальном направлении более плотных (радиусы) и менее плотных («межрадиальные» аморфные прослойки) участков (рис. 2, *в*).

При дальнейшем растяжении указанные отрезки сильнее наклоняются к оси текстуры (рис. 2, *г*), что приводит к размытию радиального рефлекса по азимуту. В то же время лучи в меридиональных областях растягиваются вдоль направления действия силы, образуя спирали (рис. 2, *г*).

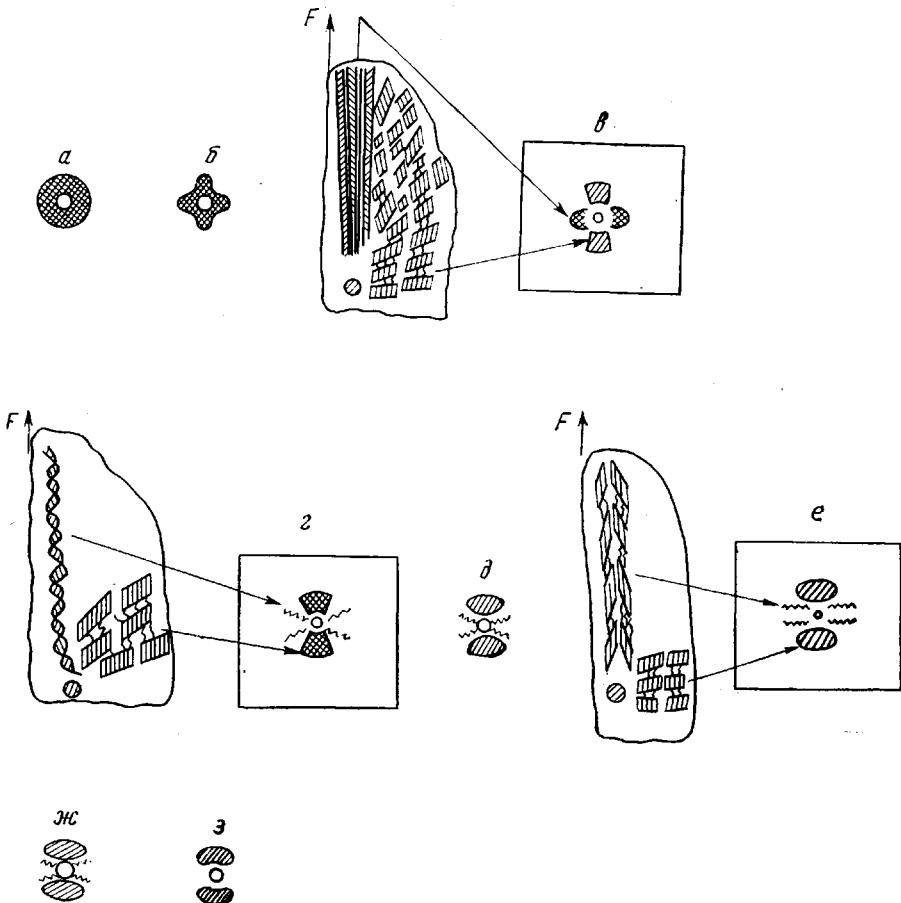


Рис. 2. Схема малоугловых рентгенограмм, полученных при вытяжке полиэтилена при 105°:

$\varepsilon = 0$ (*а*), 20 (*б*), 40 (*в*), 70 (*г*), 100 (*д*), 130 (*е*), 180 (*ж*) и 300% (*з*); *в*, *г* и *е* — схема перестройки сферолита при высокотемпературном растяжении, объясняющая различные характерные фрагменты малоугловых рентгенограмм (изображены меридиональные и экваториальные участки сферолита в области первого квадранта)

По достижении определенной деформации спирали начинают разрушаться (продольное дробление кристаллитов (рис. 2, *е*)), что приводит к переходу крестообразных рефлексов в рефлексы «наклонной» «четырехточки» (рис. 2, *е*, *ж*). Это означает, что теряется спиральная координация в расположении кристаллитов. При еще большей деформации разрушаются остатки спиралей и кристаллических слоев (отрезков приэкваториальных радиусов), и образуется обычная, несколько разориентированная фибрillярная структура, дающая дугу на малоугловых рентгенограммах (рис. 2, *з*).

Авторы признательны С. Я. Френкелю за поддержку в постановке и проведении работы.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Пантелейев, Д. Я. Цванкин, О. Ф. Шленский, Высокомолек. соед., 8, 2060, 1966.
 2. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A9, 2668, 1967.
 3. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A12, 2599, 1970.
 4. А. Н. Й. Неун, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3138, 1948; 72, 2284, 1950.
 5. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
 6. Р. Стейн, В кн. Новейшие методы исследования полимеров, гл. IV, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.
 7. Н. Султанов, Диссертация, 1971.
 8. В. И. Герасимов, Кристаллография, 15, 156, 1970.
 9. А. Keller, V. B. Gupta, I. M. Ward, J. Macromol. Sci., B2, 139, 1968.
 10. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.
 11. Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, М. А. Мартынов, С. Я. Межирова, Ш. Туйчиев, А. А. Хусаинов, Высокомолек. соед., A15, 1407, 1973.
 12. R. Samuels, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1101, 1968.
-

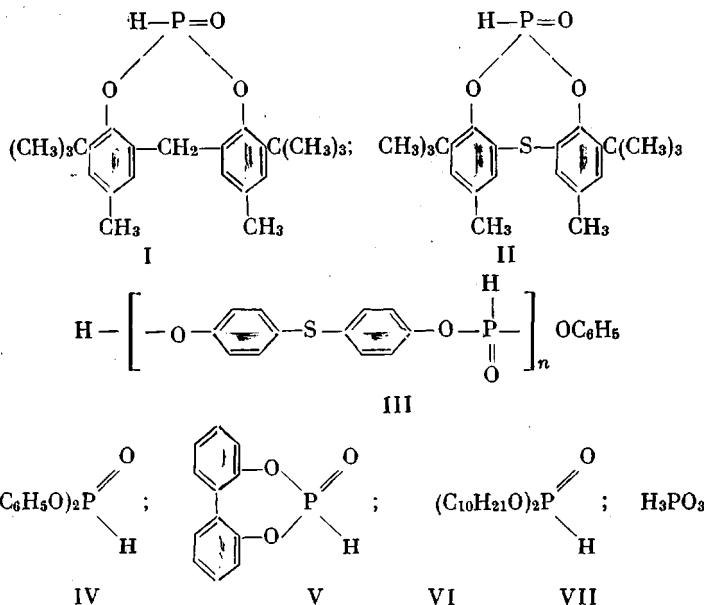
УДК 541.64 : 547.241

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ДИАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

**Н. А. Мукменева, А. Г. Ахмадулина, Д. Г. Победимский,
П. А. Кирпичников**

В работе изучена эффективность диарил- и диалкилфосфитов (ДАФ) различного строения в процессе термоокисления полиэтилена (ПЭ), и на примере модельных реакций со стабильными радикалами проанализирована связь между реакционноспособностью фосфитов в этих реакциях и их ингибирующими свойствами.

В работе использовали ДАФ различной структуры:



Чистоту исследуемых соединений проверяли данными ИК-спектроскопии, хроматографии и элементного анализа.

Исследование зависимости индукционных периодов окисления τ₁ ПЭ низкой плотности марки 16802-040 от концентрации изучаемых ДАФ