

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
2. В. Н. Цвектов, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966.
3. R. J. Kirste, Small-Angle X-Ray Scatter, New York — London — Paris, 1967, стр. 33.
4. R. C. Zittle, O. K. Kim, R. Y. Ting, AIChE Symp. Ser., 69, 39, 1973.
5. W. E. Good, F. N. Owens, J. Polymer Sci., 48, 75, 1960.
6. Сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966, гл. 1.
7. Ю. С. Липатов, Л. Е. Нестеров, Т. М. Грищенко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 379.
8. E. Cohn-Ginsberg, T. G. Fox, H. F. Mason, J. Phys. Chem., 2, 97, 1968.
9. А. Вайсбергер, Э. Прокопаузэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 283.
10. C. A. Parker, A. Joyce, J. Appl. Polymer Sci., 18, 155, 1974.
11. J. W. Hoyt, Trans ASME, 2, 258, 1972.

УДК 541.64:539.2

О СТРУКТУРЕ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Хроменков Л. Г., Чердабаев А. Ш., Шагина С. Г.,
Ронкин Г. М., Джагацпанаин Р. В., Цванкин Д. Я.*

В ряде работ [1—3] было выяснено, что при хлорировании ПЭ происходят значительные изменения как кристаллической, так и надмолекулярной структуры. При небольшом содержании хлора уменьшается кристалличность хлорированного ПЭ (ХПЭ), деформируется его элементарная ячейка [3]. При дальнейшем увеличении содержания хлора структура переходит от ромбической к гексагональной и далее становится полностью аморфной [1, 2]. Представляло интерес выяснить, каким образом изменяются большие периоды, характеризующие чередование кристаллических и аморфных участков в структуре. В данной работе с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния изучаются структурные изменения в изотропных и ориентированных образцах ХПЭ. Одновременно с помощью рентгенографии в больших углах определяются параметры элементарной ячейки, ее размеры и плотности кристаллитов в образцах с различным содержанием хлора.

Исходным материалом служил промышленный ПЭ низкого давления марки П.4020ЭК.

Молекулярная масса, определенная вискозиметрически в тетралине при 120°С, составляла 40 000. Хлорирование проводили в растворе хлорбензола и ХПЭ высаживали этиловым спиртом. Рентгеновские съемки проводили в камере, которая дает возможность получать одновременно с одного места образца рентгенограммы в больших и малых углах [4]. Были получены рентгенограммы как исходных изотропных образцов, так и ориентированных образцов, полученных в результате деформации. Образцы вытягивали в 6—8 раз при комнатной температуре. Плотности образцов определяли с помощью гидростатического взвешивания.

Рассмотрим вначале результаты изучения рентгеновского малоуглового рассеяния. На малоугловой рентгенограмме исходного образца изотропного ПЭ имеется кольцо, соответствующее большому периоду величиной 220 Å. При увеличении содержания хлора положение кольца на рентгенограмме не изменяется, и, следовательно, величина большого периода остается равной 220 Å. При этом, однако, интенсивность малоуглового рефлекса постепенно уменьшается и он полностью исчезает на рентгенограмме образца с 18% хлора. Как известно, существование боль-

шего периода определяется разностью плотностей кристаллитов и аморфных участков. Ослабление, а затем и полное исчезновение малоуглового рефлекса показывает, что при увеличении содержания хлора разница плотностей кристаллитов и аморфных областей становится меньше, а при 18% хлора колебания плотностей исчезают и структура становится однородной. В растянутом чистом ПЭ величина большого периода составляет 112 Å. При увеличении содержания хлора, так же как и в изотропных образцах, положение малоуглового рефлекса на рентгенограмме не изменяется. Это показывает, что величина большого периода и соответственно продольные размеры кристаллитов и аморфных участков не изменяются при увеличении количества хлора. Интенсивность же рефлекса, как и у изотропных образцов, постепенно уменьшается, и при содержании хлора 10% малоугловой рефлекс практически исчезает.

Таким образом, как рентгеновское малоугловое рассеяние, так и электронная микроскопия [1] показывает, что при увеличении содержания хлора до 20–30% сглаживаются и исчезают все надмолекулярные образования, имеющие размеры порядка сотен ангстрем. С помощью рентгенограмм, снятых в больших углах, мы провели определение параметров элементарных ячеек и плотности кристаллитов в образцах с различным содержанием хлора. Как показали измерения, параметры элементарной ромбической элементарной ячейки исходного чистого ПЭ имеют следующие значения: $a=7,54$, $b=5,04$, $c=2,54$ Å; объем ячейки $V=96,5$ Å³. Плотность кристаллитов ($\rho_k=0,97$ г/см³) сравнительно невелика, но она все-таки выше экспериментальной плотности ($\rho_{эксп}=0,945$ г/см³) и, следовательно, плотности аморфных участков ($\rho_a=0,86$ г/см³). Различие плотностей и является причиной появления большого периода у исходного ПЭ. Неориентированный образец с 10,6% хлора сохраняет ромбическую ячейку, но с увеличенным объемом: $a=7,87$, $b=5,02$, $c=2,54$ Å, $V=100,3$ Å³. Это примерно соответствует полученным ранее данным об увеличении ячейки на 3% при содержании хлора в 5% [3].

Если считать, что содержание хлора одинаково в аморфных и кристаллических областях, то, несмотря на увеличение объема, плотность кристаллитов возрастает $\rho_k=1,025$ г/см³. Поскольку при 10,6% хлора $\rho_{эксп}=-0,982$ г/см³, то и в этом случае $\rho_k>\rho_a$, в результате чего в образце сохраняется большой период. Таким образом, сохранение большого периода при небольших концентрациях хлора является весьма веским доводом в пользу того, что хлорированные участки макромолекул равномерно распределются как в аморфных, так и в кристаллических областях ПЭ. В ориентированных образцах плотность кристаллитов меньше, чем в изотропных. Так, при содержании хлора 10,6% в ориентированном образце $a=8,15$, $b=5,21$, $c=2,54$ Å, $V=107,8$ Å³ и $\rho_k=0,954$ г/см³. Поэтому в ори-

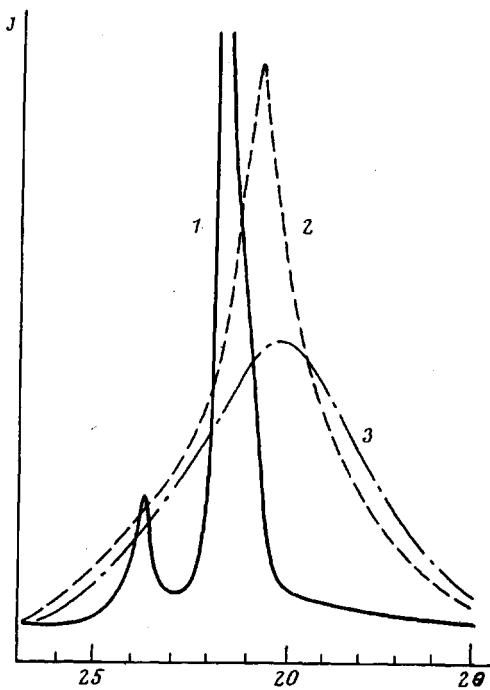


Рис. 1. Дифрактограммы неориентированных образцов исходного ПЭ (1) и ХПЭ, содержащих 18 (2) и 27% Cl (3)

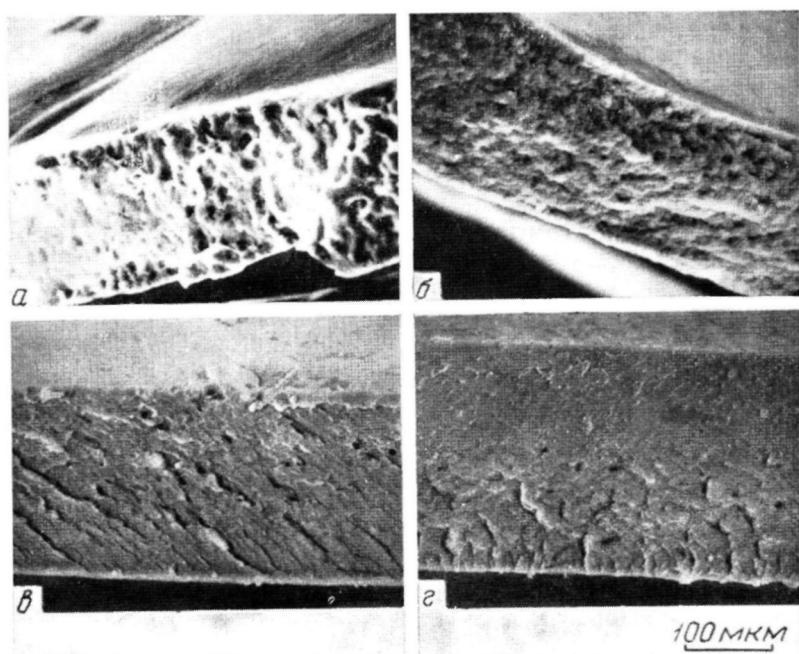


Рис. 4. Поверхности разрушения ПВХ (*α, ε*) и УПВХ (*β* и *γ*), полученные при растяжении при комнатной температуре со скоростью 4350 мм/мин (*α, β*) и путем излома при температуре жидкого азота (*ε, γ*)

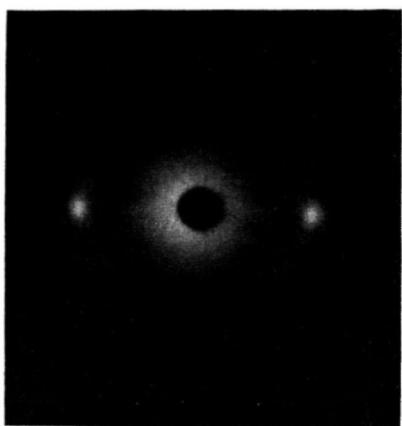


Рис. 2. Рентгенограмма ориентированного образца ХПЭ, содержащего 27% Cl

ентированном образце большой период не появляется уже при 10%-ном содержании хлора, и структуру этого образца можно считать однородной. При увеличении содержания хлора выше 10–15% кристаллическая структура превращается из ромбической в гексагональную [1]. На рентгенограмме образца, содержащего 18% хлора, имеется одна линия $2\theta=20,6^\circ$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) (рис. 1, кривая 2). Для гексагональной решетки это соответствует расстоянию между цепями $a=4,98 \text{ \AA}$. В этом случае $V=54,5 \text{ \AA}^3$. Если снова считать, что хлор распределяется равномерно в образце, то $\rho_k=1,02 \text{ g/cm}^3$. Поскольку $\rho_{\text{эксп}}=1,01 \text{ g/cm}^3$, то, очевидно, что система должна быть однородной без больших периодов и других надмолекулярных образований, как это и наблюдается в эксперименте. При растяжении образца с 18% хлора на рентгенограмме появляется хорошо ориентированный гексагональный экваториальный рефлекс. Это, вероятно, первый случай, когда удалось получить образец ПЭ с ориентированной гексагональной структурой. На рентгенограмме неориентированного образца с 27% хлора имеется лишь одно широкое аморфное гало [1]. Интересно отметить, что при растяжении этого образца происходит как бы кристаллизация и возникает хорошо упорядоченная и хорошо ориентированная гексагональная решетка с $a=5,23 \text{ \AA}$ и $\rho_k=0,986 \text{ g/cm}^3$ (рис. 2). При сокращении образца эта структура исчезает. Приведенные выше результаты представляют собой ряд дополнительных характеристик постепенного перехода кристаллической структуры в аморфную при увеличении содержания хлора в ХПЭ. Они показывают, что в полученных нами образцах атомы хлора должны распределяться примерно равномерно как в кристаллических, так и в аморфных областях полимера. Объем элементарной ячейки при этом растет и постепенно происходит выравнивание плотностей кристаллитов и аморфных участков. При 10–20% хлора плотности выравниваются, исчезает большой период, и структура становится однородной. Полностью аморфизированные образцы по структуре похожи на кристаллизующиеся каучуки. При растяжении этих образцов образуется ориентированная гексагональная структура. (Рис. 2, см. вклейку к стр. 273.)

Поступила в редакцию
19 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. А. Плагэ, В. П. Шибаев, Р. К. Грушина, Высокомолек. соед., 6, 231, 1964.
2. N. A. Platé, Tran Kheu, V. P. Shibaev, J. Polymer Sci., C16, 1133, 1967.
3. P. Swann, J. Polymer Sci., 56, 409, 1962.
4. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Евсеев А. К., Панов Ю. Н., Кренев В. В.,
Баранов В. Г., Френкель С. Я.

В настоящее время можно считать доказанным, что характер надмолекулярной организации в кристаллических полимерах обуславливает особенности наблюдаваемых у них релаксационных переходов [1, 2]. Соответственно следует ожидать, что вариация режимов термомеханической обработки вызовет изменение релаксационного поведения образцов. Даные по ультразвуковой спектроскопии различных образцов полиэтилена низкого давления (ПЭНД) убедительно подтверждают справедливость сделанного предположения.