

спирализованных макромолекул, взаимная упаковка которых аналогична их упаковке в кристалле ПМП. Возможно, что наблюдаемое скачкообразное изменение свойств расплава ПМП (рис. 3) и получаемых из него волокон (рис. 1, 2) связано с разрушением таких ассоциатов, протекающим подобно фазовому переходу в узком интервале температур. Этот вопрос может, по-видимому, быть решен при дальнейшем более детальном изучении структуры волокон, сформованных при различных температурах.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
30 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Павлюченко, Г. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 2139, 1966.
2. D. L. Beck, A. A. Hiltz, SPE Trans., 5, 15, 1965.
3. E. A. Collins, C. A. Crier, Trans. Soc. Rheol., 11, 225, 1967.
4. C. L. Sieglaff, Polymer Engng Sci., 9, 81, 1969.
5. C. L. Sieglaff, K. J. O'Leary, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 10, 57, 1969.
6. А. А. Буният-заде, Л. Г. Авакян, Т. М. Исмайлова, Р. А. Гасанов, А. А. Мелик-Касумов, Пласт. массы, 1972, № 4, 33.
7. Р. Р. А. Smit, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250, 27, 1972.
8. Э. Б. Бозян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A16, 376, 1974.
9. C. E. Wilkes, M. H. Lehr, J. Macromolec. Sci., B7, 225, 1973.

УДК 541.64:539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕЖФИБРИЛЛЯРНЫХ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Щирец В.С., Зубов Ю.А.,
Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А., Иванчев С.С.

В работе [1] было показано, что тепловые эффекты при упругом нагружении одноосно ориентированных образцов ПЭ вдоль оси ориентации могут определяться соотношением между внутрифибрillярными и межфибрillярными аморфными областями.

Цель данной работы — попытка количественного определения содержания межфибрillярных аморфных областей в одноосно ориентированных пленках линейного ПЭ. В работе использовали метод деформационной калориметрии и метод малоугловой рентгеновской дифракции.

Исследовали одноосно ориентированные образцы различных типов ПЭ, которые получали растяжением на воздухе при 108 и 25° изотропных лопаточек с размерами рабочей части 20×5×2 мм. Скорость перемещения зажима составляла 8 мм/мин. Образцы характеризовали кратностью вытяжки λ . Молекулярные характеристики образцов приведены в табл. 1.

Теплофизические исследования проводили на деформационном микрокалориметре [2]. Чувствительность прибора составляла $4 \cdot 10^{-7}$ ег/мм шкалы потенциометра. Образцы подвергали серии последовательных растяжений и сокращений в направлении оси ориентации со скоростью деформации 0,0278 мм/с, причем последующие растяжения были больше предыдущих. Измеряли тепловой эффект (относительная ошибка измерения $\pm 3\%$), величину растягивающего усилия ($\pm 2\%$), величину деформации ($\pm 0,1\%$).

Малоугловые рентгенографические измерения в процессе упругого нагружения исследуемых образцов проводили на установке КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка на CuK_{α} -излучения. Нагружение образцов осуществляли в приспособлении рамочного типа. Макродеформацию образцов ε определяли по меткам при помощи оптического микроскопа. Микродеформацию образцов ε_L измеряли по смещению положения максимума малоуглового меридионального рефлекса, т. е. определяли из деформации большого периода L .

Известно, что ориентированные образцы ПЭ имеют гетерогенное строение. Они построены из чередующихся аморфных и кристаллических об-

Таблица 1

Характеристики образцов ПЭ

Образец	\bar{M}_η^*	γ	$CH_3/100 C$
ПЭ-1	$4,2 \cdot 10^4$	3-4	<0,1
ПЭ-2	$1,0 \cdot 10^5$	8	1
ПЭ-3	$3 \cdot 10^5$	3-4	<0,1
ПЭ-4	$(3-8) \cdot 10^6$	2,5	<0,1

* \bar{M}_η — средневязкостная молекулярная масса, γ — полидисперсность, $CH_3/100 C$ — число разветвлений.

Таблица 2

Объемная доля межфибриллярных аморфных областей X в ориентированных образцах ПЭ

Образец	T_p^0	λ	X
ПЭ-1	108	9	0
ПЭ-2	25	8	0,22
	108	6	0,40
	108	15	0,19
ПЭ-3	108	6	0,42
	108	14	0,23
ПЭ-4	108	5,5	0,27

* T_p^0 — температура растяжения.

ластей. Показано [3, 4], что при упругом нагружении одноосно ориентированных полимеров вдоль оси ориентаций происходит раздвижение практически недеформируемых кристаллитов за счет деформации аморфных областей.

Выполненный в работе [2] анализ теплофизических процессов, сопровождающих упругое нагружение ориентированных образцов полимеров, позволил установить, что тепловые эффекты при упругом нагружении образцов определяются преимущественно объемной упругостью аморфных областей. При этом их деформация сопровождается не только преодолением конформационной упругости, но и преодолением сил межмолекулярного взаимодействия.

В работе [1] было показано, что тепловой эффект при нагружении ориентированных образцов, обусловленный, как указано выше, объемной упругостью аморфных областей, может определяться двумя конкурирующими процессами: уплотнением одних зон в аморфных областях с выделением тепла (экзоэффект) и разуплотнением других зон с поглощением тепла (эндоэффект). На основании полученных нами ранее экспериментальных результатов [5, 6] и в соответствии с концепцией пластической деформации полимеров при ориентационной вытяжке [7, 8] зоны уплотнения были отнесены [1] к межфибриллярным, а зоны разуплотнения к внутрифибриллярным аморфным областям в ориентированном полимере.

Для количественного анализа тепловых процессов при упругом нагружении образцов в данной работе использовали упрощенную схему строения ориентированного полимера, большой период которого (т. е. повторяющаяся структурная единица) построен из кристаллита объемом V_k , внутрифибриллярной V_{ab} и межфибриллярной V_{am} аморфных областей (рис. 1). Ранее подобную структурную схему использовали в работе [9] для расчета механических свойств гетерогенных полимеров.

Известно [2], что деформация образца в виде упругого стержня сопровождается выделением тепла

$$Q(\varepsilon) = \beta T V E \varepsilon, \quad (1)$$

где Q — тепловой эффект деформации, β — коэффициент термического расширения, T — температура, V — объем, E — модуль упругости, ε — деформация образца.

Применение соотношения (1) для описания деформации двухфазной фибриллы (случай $V_{am}=0$ на рис. 1) приводит к соотношению

$$Q(\varepsilon) = \beta_{ab} T V_{ab} E_{ab} \varepsilon_{ab} = \beta_{ab} T V (1-K) E_{ab} \varepsilon / (1-K) = \beta_{ab} T V E_{ab} \varepsilon, \quad (2)$$

где $K = V_k / (V_k + V_{ab})$.

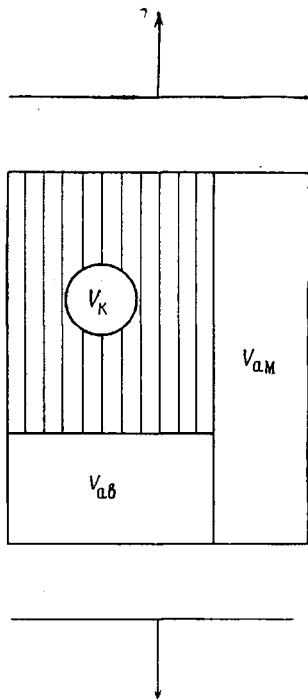


Рис. 1

Рис. 1. Схема строения большого периода ориентированного полимера, состоящего из кристаллита объемом V_k , внутрифибрillярной аморфной области объемом V_{ab} , межфибрillярной аморфной области объемом V_{am} . Упругое нагружение происходит в направлении оси ориентации макромолекул

Рис. 2. Зависимость удельного теплового эффекта q упругого нагружения от величины деформации образца ε :

1 — ПЭ-2-6; 2 — ПЭ-3-6; 3 — ПЭ-2-8; 4 — ПЭ-2-15; 5 — ПЭ-3-14; 6 — ПЭ-4-5,5; 7 — ПЭ-1-9. Температура ориентационной вытяжки образца 3—25°, остальных — 108°

Рис. 3. Зависимость микродеформации фибрill ε_L (деформации большого периода) от макродеформации ε ориентированных образцов: 1 — ПЭ-1-9; 2 — ПЭ-3-6; 3 — ПЭ-3-15; 4 — ПЭ-4-5,5

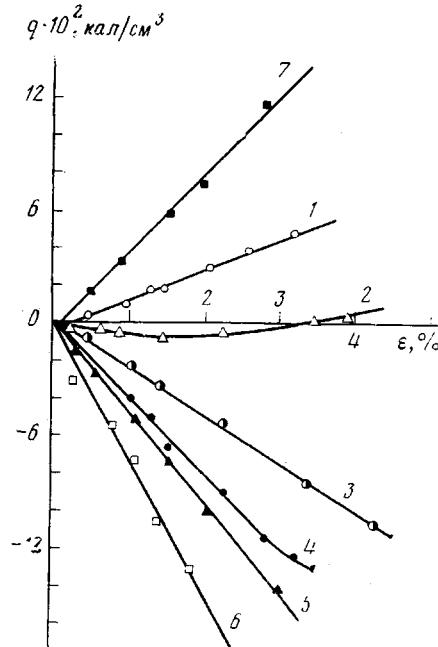


Рис. 2

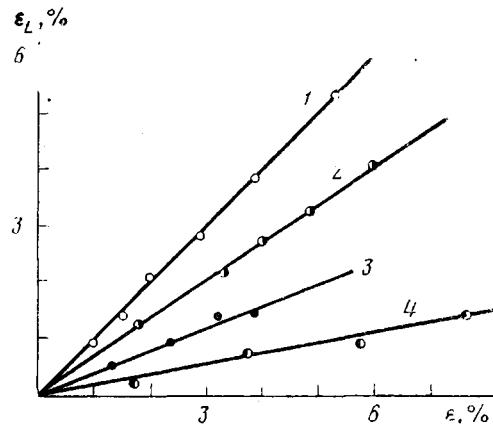


Рис. 3

Если $V_{am} \neq 0$ и деформация образца однородна (т. е. микродеформация ε_L равна макродеформации ε), то

$$Q(\varepsilon) = \beta_{am} T X V E_{am} \varepsilon + \beta_{ab} T (1-X) V E_{ab} \varepsilon \quad (3)$$

или с учетом знака теплового эффекта при деформации внутрифибрillярной и межфибрillярной области

$$Q(\varepsilon)/V = \pm q(\varepsilon) = C_{эндо} (1-X) \varepsilon - C_{экзо} X \varepsilon, \quad (4)$$

где $\pm q(\varepsilon)$ — удельный тепловой эффект деформации, $X = V_{am}/(V_k + V_{ab} + V_{am})$ — объемная доля межфибрillярных областей в большом периоде,

$$C_{эндо} = \beta_{ab} T E_{ab} \quad C_{экзо} = \beta_{am} T E_{am}$$

В случае неоднородной деформации образца $\varepsilon_L \neq \varepsilon$ и

$$\pm q(\varepsilon) = C_{\text{эндо}}(1-X)(\varepsilon_L/\varepsilon)\varepsilon - C_{\text{экзо}}X\varepsilon \quad (5)$$

Если предположить, что $C_{\text{эндо}}$ и $C_{\text{экзо}}$ остаются неизменными для всех исследуемых образцов, то для определения величин $C_{\text{эндо}}$ и $C_{\text{экзо}}$ в уравнении (5) необходимо определить тепловой эффект q для двух эталонных образцов с известным значением X .

Изучение термоупругих свойств большого числа ориентированных образцов полимеров (около 30 пленок), различающихся типом ПЭ и условиями ориентационной вытяжки, позволило установить, что максимальный эндотепловой эффект при нагружении проявляет образец ПЭ-1 с кратностью вытяжки $\lambda=9$ (ПЭ-1-9), а максимальный экзотепловой эффект — образец ПЭ-4-5,5 (табл. 1). Остальные образцы показывали тепловой эффект промежуточной величины между двумя экстремальными случаями. Образцы ПЭ-1-9 и ПЭ-4-5,5 были использованы нами как эталоны для определения $C_{\text{эндо}}$ и $C_{\text{экзо}}$. Экспериментальные зависимости $q(\varepsilon)$ для эталонных образцов, а также для образцов ПЭ-2 и ПЭ-3 из табл. 1 приведены на рис. 2.

Начальные участки этих зависимостей являются линейной функцией от ε , как этого требует соотношение (5).

Известно, что в ориентированном ПЭ низкой молекулярной массы доля межфибриллярных областей невелика [10]. По этой причине в оценках полагали $X=0$ для образца ПЭ-1 с $\lambda=9$, имеющего максимальный эндотепловой эффект при нагружении. Величину $X=0,27$ для образца ПЭ-4 с $\lambda=5,5$ рассчитывали из схемы строения ориентированного ПЭ (рис. 1) и значений объемной степени кристалличности $W_k=0,44=V_k/(V_k+V_{\text{ам}}+V_{\text{ав}})$ и степени кристалличности по фибрилле $K=0,60=V_k/(V_k+V_{\text{ав}})$ для данного образца. Величину W_k определяли калориметрическим методом [11], а K — рентгенографическим методом.

Используя найденные значения X , а также данные рис. 2 и 3 для эталонных образцов, эмпирическое соотношение для определения объемной доли X межфибриллярных областей можно представить в виде

$$X = \frac{3,95(\varepsilon_L/\varepsilon) - (\pm q(\varepsilon)/\varepsilon)}{3,95(\varepsilon_L/\varepsilon) + 25,10} \quad (6)$$

где $\pm q(\varepsilon)$ — удельный тепловой эффект упругой деформации образца в $\text{кал}/\text{см}^3$.

Очевидно, что объемная доля внутрифибриллярных аморфных областей равна $1-X-W_k$.

Результаты расчета величины X по соотношению (6) для различных ориентированных образцов ПЭ приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что результаты расчета величины X хорошо отражают физическую картину ориентационной вытяжки полимеров [7, 8, 10].

Так, например, из табл. 2 следует, что: 1) увеличение молекулярной массы ПЭ приводит к монотонному увеличению доли межфибриллярных областей при сопоставимых кратностях и температурах вытяжки; 2) увеличение кратности вытяжки в пределах каждого типа ПЭ при фиксированной температуре приводит к увеличению величины X по мере роста λ ; 3) холодная ориентационная вытяжка (25°) сопровождается образованием значительно большего количества межфибриллярных областей по сравнению с деформацией при повышенной (108°) температуре; 4) результаты расчета величины хорошо согласуются с теоретическими оценками [8] объемной доли межфибриллярных аморфных областей в ориентированном ПЭ.

Таким образом, метод деформационной калориметрии в сочетании с методом малоугловой рентгеновской дифракции позволяет провести коли-

чественные оценки содержания межфибриллярных областей в ориентированных образцах ПЭ.

Заметим, что увеличение объемной доли межфибриллярных аморфных областей в образце хорошо коррелирует с отклонением отношения микроД и макродеформации $\varepsilon_L/\varepsilon$ от единицы (рис. 3).

Чем больше величина X , тем сильнее зависимость $\varepsilon_L=f(\varepsilon)$ отклоняется от единицы. Можно полагать, что наличие подобного отклонения является качественным критерием существования большого количества межфибриллярных аморфных областей, которые обуславливают неоднородный характер деформации ориентированного образца.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Чвалун, А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, Ю. К. Годовский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B20, 672, 1978.
2. Ю. К. Годовский, Тензофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
3. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
4. Б. М. Гинзбург, К. Б. Журбанов, Ш. Туйчиев, Механика полимеров, 1973, 579.
5. А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2128, 1976.
6. А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A19, 1061, 1977.
7. A. Peterlin, Colloid Polymer Sci., 253, 809, 1975.
8. A. Peterlin, J. Appl. Phys., 48, 4099, 1977.
9. M. Takayanagi, K. Imada, T. Kojima, J. Polymer Sci., C 15, 263, 1966.
10. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Н. Л. Викторова, Высокомолек. соед., A17, 1302, 1976.
11. В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A19, 759, 1977.

УДК 541.64:542.943

ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА АРРЕНИУСА ПРИ ИНГИБИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Шляпников Ю. А., Едемская В. В.

Закон Аррениуса

$$k = A \exp(-E/RT), \quad (1)$$

строго говоря, применим только к константам скоростей элементарных реакций и к величинам, в выражения для которых эти константы входят в различных степенях в качестве множителей или делителей. Вопрос о применимости закона Аррениуса к величинам, характеризующим термоокислительную стабильность полимеров, имеет большое практическое значение, так как существует необходимость прогнозирования времени надежной эксплуатации полимерных материалов на основании данных ускоренных испытаний, проведенных при повышенных температурах.

Цель настоящей работы — показать, что наиболее легко определяемая характеристика стабильности полимера — период индукции окисления — в случае ингибиированного окисления не должна подчиняться закону Аррениуса.