

СТРУКТУРА ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА И ИХ СОВМЕСТНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Чердабаев А.Ш., Козлова И.Е., Цванкин Д.Я.

В предыдущей статье была рассмотрена совместная ориентация полимеров с низкомолекулярными органическими веществами [1]. Выяснено, что при определенных условиях при ориентации смесей могут быть получены образцы, в которых ориентированы как макромолекулы полимера, так и кристаллы низкомолекулярного вещества, т. е. имеются две независимые текстуры. Одна текстура состоит из ориентированных полимерных кристаллитов, а другая из кристаллов низкомолекулярного вещества, у которых, так же как и у полимерных кристаллитов, одна общая ось направлена вдоль оси растяжения образца [1]. Для получения более полного представления об ориентации полимерных композиций в данной работе исследована ориентация образцов из смесей олигомеров ПЭО с ПЭ.

Структура олигомеров ПЭО весьма своеобразна. Поэтому вначале рассмотрены особенности кристаллической и надмолекулярной структуры различных образцов ПЭО, а в дальнейшем особенности ориентации системы ПЭО – ПЭ.

Все рентгенограммы получали на медном излучении с фильтром. Использовали образцы ПЭО различной ММ (2000, 6000, 20 000, 40 000), а также высокомолекулярный ПЭО с $M \sim 3 \cdot 10^6$.

Были изучены три типа ориентированных образцов ПЭО с $M=6000$. В первом случае исходную пленку для ориентированных образцов получали при испарении раствора полимера в воде в течение длительного времени. Затем ее максимально растягивали при комнатной температуре на 500–600% до получения хорошей ориентации (образец 1).

Образцы с крупными сферолитами получали из расплава на установке для выращивания кристаллов. Кристаллизация из расплава происходила при переходе образца через незначительный температурный градиент с малой скоростью (~ 1 мм/ч). При этом получались образцы с размерами сферолитов до 1 см (образец 2).

Для получения плоских сферолитов с хорошо ориентированной ламелярной структурой несколько крупных сферических сферолитов подвергали давлению в прессе (150 атм) (образец 3).

Структура ориентированного ПЭО. Вначале рассмотрим структуру ориентированных пленок, полученных из раствора (образец 1). На рис. 1, *a*, *b* приведены рентгенограммы этого образца в больших и малых углах. Как видно из рентгенограмм рис. 1, в результате растяжения пленки получился высокоориентированный образец, обладающий такой текстурой кристаллитов, в которой оси макромолекул направлены вдоль оси растяжения. Степень ориентации весьма высокая, дисперсия ориентации не превышает 5–10°. (Рис. 1–4 см. вклейку к стр. 624).

Большой интерес представляет малоугловая рентгенограмма образца 1 (рис. 1, *a*). На рентгенограмме отчетливо наблюдаются 6 порядков малоуглового рефлекса ($d=215$ Å). Форма рефлексов близка к шарообразной. Такая форма рефлексов свидетельствует о том, что структура состоит из слоев-ламелей, расположенных перпендикулярно к оси растяжения. Следовательно, структура растянутого образца является ламелярно-слоевой с *c*-текстурой кристаллитов; в ней оси макромолекул перпендикулярны к плоскости ламелей. Слоевая ламелярная структура в растянутых образцах встречается крайне редко. В большинстве случаев образцы с *c*-текстурой кристаллитов обладают фибрillярной структурой [2], а ламели появляются только в результате отжига. В отличие от этого в образцах 1 ПЭО ламели появились в процессе растяжения при комнатной температуре.

После получения образца 2 с крупными сферолитами проводили рентгенографические съемки отдельных участков вдоль сферолитного радиуса. Для этого выбирали достаточно крупные сферолиты, которые непосредственно монтировали на держателе рентгеновской камеры. С помощью оптического устройства выбирали наиболее подходящий участок сферолита. Сферолит постепенно сдвигали относительно коллиматора камеры, и при этом получали рентгенограммы участков, расположенных последовательно вдоль радиуса от центра сферолитов. Было выяснено, что при движении вдоль радиуса характер структуры практически не меняется. Это относится к ориентации как макромолекул и кристаллов, так и надмолекулярных структур. Сферолиты ПЭО являются, следовательно, радиальными. Наиболее характерные рентгенограммы радиуса сферолита и схема расположения рефлексов приведены на рис. 2. Из рентгенограммы рис. 2, а видно, что малоугловой рефлекс расположен перпендикулярно радиусу сферолита, следовательно, и большие периоды, характеризующие расстояния между ламелями, проходят перпендикулярно ему, а сами ламели расположены параллельно радиусу сферолита (рис. 2, б). Большеугловой рефлекс (120) перпендикулярен направлению осей макромолекул. В образце 1, обладающем обычной *c*-текстурой кристаллитов, он расположен на экваторе рентгенограммы (рис. 1, б). Из рентгенограммы (рис. 2, б, в) видно, что этот рефлекс расположен под углом 45° к радиусу сферолита. Отсюда следует, что в радиусе сферолита ПЭО оси макромолекул направлены под углом 45° к радиусу сферолита.

Образцы 3 получали сплющиванием отдельных крупных сферолитов под давлением, в результате чего образовывались плоские сферолиты. На рис. 3 показаны рентгенограммы в больших и малых углах, полученные при ориентации первичного рентгеновского пучка в плоскости сферолита перпендикулярно направлению силы давления. Наиболее интересные изменения по сравнению с рентгенограммами на рис. 2, а, б заключаются в значительном усилении рефлексов на малоугловой рентгенограмме рис. 3, а. Если на рентгенограмме сферического сферолита наблюдался один порядок большого периода (рис. 2, а), то на рентгенограмме плоского сферолита видны семь–восемь порядков малоуглового рефлекса с большим периодом $d=215 \text{ \AA}$ (рис. 3, а). Вместе с тем из рис. 3, б видно, что в больших углах характер ориентации макромолекул изменился. На дуге рефлекса (120) наблюдается несколько отдельных почернений. Это показывает, что в отличие от образца 2 имеется много направлений макромолекул под различными углами к радиусу сферолита. Следовательно, в результате сдавливания ламели располагаются в плоскости сферолита, но макромолекулы в них ориентированы по различным направлениям.

При сравнении структуры образцов 1 – 3 выясняется, что образцы, полученные растяжением пленки из раствора ПЭО, обладают ламелярной структурой, являющейся довольно редким исключением среди ориентированных полимеров с *c*-текстурой. В сферолитах ПЭО большой период направлен поперек радиуса сферолита ($d=160 \text{ \AA}$), а поскольку он перпендикулярен плоскости ламели, то плоскость слоев расположена параллельно направлению сферолитного радиуса. В данном случае (в отличие от образца 1) оси макромолекул не перпендикулярны к направлению слоев, а составляют с плоскостью ламели угол 45°. Как видно из рентгенограммы (рис. 2, б) дисперсия ориентации макромолекул в образце невелика. При этом малоугловой рефлекс, соответствующий большому периоду, имеет сравнительно небольшую интенсивность. Это связано, очевидно, с тем, что слои–ламели ориентированы неодинаково. Их плоскости могут быть повернуты вокруг радиуса сферолита под различными углами. Разброс ориентаций ламелей уменьшает интенсивность малоуглового рефлекса. При сжатии сферолита интенсивность и количество малоугловых рефлексов возрастают так, что число порядков отражения доходит до

К статье Чердабаева А. Ш. и др. (к стр. 578)

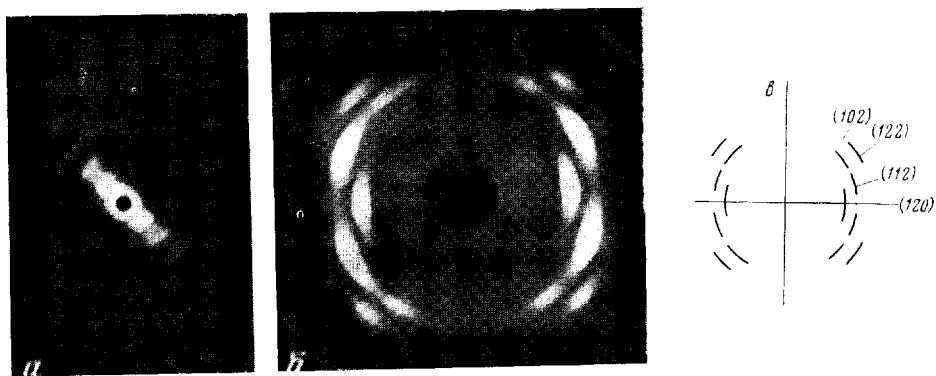


Рис. 1. Рентгенограммы ПЭО (образец 1) в малых (a) и больших (б) углах и схема расположения основных рефлексов на рентгенограмме в больших углах (в)

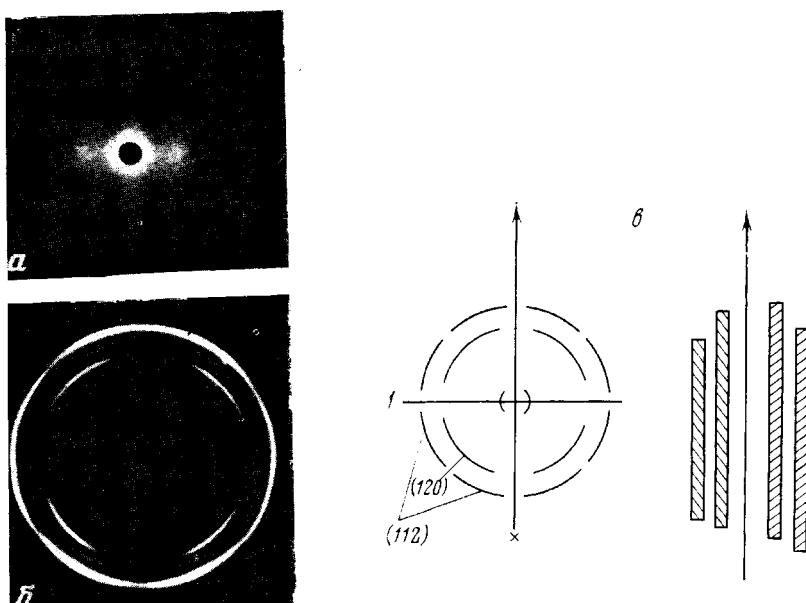


Рис. 2. Рентгенограммы в малых (a) и больших углах (б) отдельного радиуса сферолита ПЭО (образец 2), схема расположения основных рефлексов относительно радиуса ПЭО и схема строения радиуса сферолита (в); I — малоугловой рефлекс ($d=160$ Å). Центр сферолита обозначен крестиком, радиус сферолита — стрелкой, ламели — прямоугольниками, оси макромолекул — трапециями

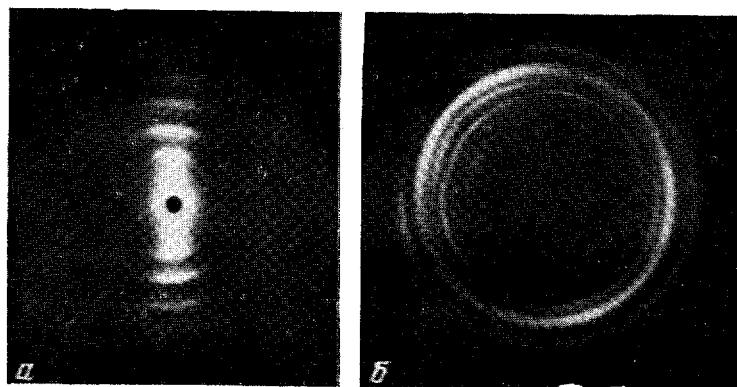


Рис. 3. Рентгенограммы ПЭО (образец 3) в малых (а) и больших углах (б)

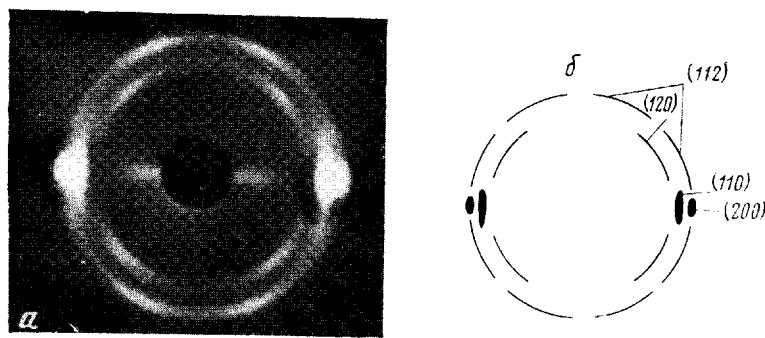
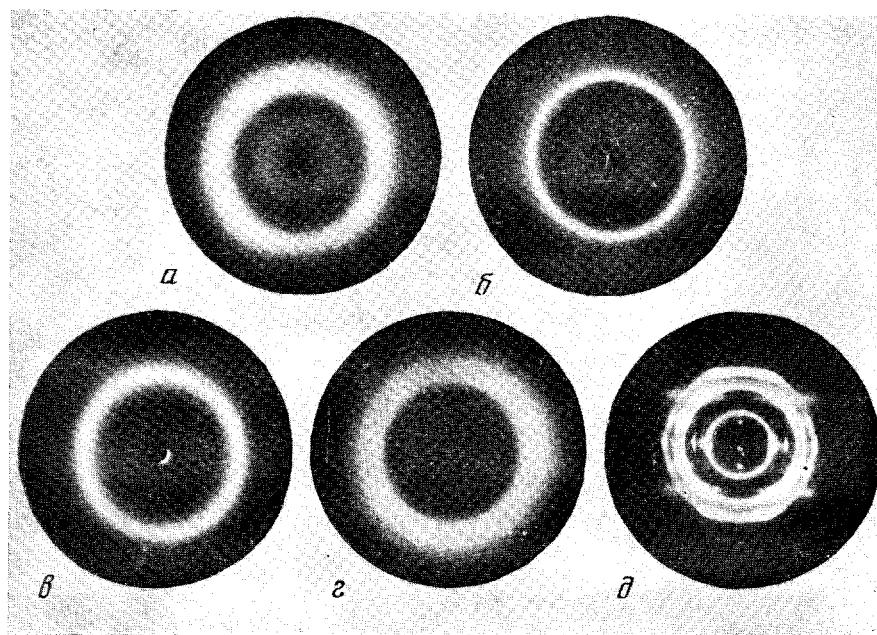


Рис. 4. Рентгенограмма смеси ПЭ – ПЭО (20 в. ч) при $T_u=140$ и $T_p=100^\circ$ (а) и схема расположения рефлексов на рентгенограмме (б). Индексы рефлексов ПЭ подчеркнуты внизу

К статье Севастьянова В. И. и др. (к стр. 624)



Рентгенограммы аморфного ПК (а); ПК, закристаллизованного в ацетоне (б); материала «Биомер» (с), материала ТПУ-1Р (д) и поли-4-метилпентена-1 (д)

шести-восьми. Это следствие того, что в результате давления все слои-ламели расположились перпендикулярно направлению сдавливания в одной плоскости. Значительное улучшение ориентации ламелей и есть причина увеличения интенсивности и количества рефлексов. Вместе с тем в образце 3 не наблюдается определенной ориентации макромолекул. Следовательно, непосредственной связи между ориентацией макромолекул и слоев-ламелей нет. В одном случае в сферических сферолитах (образец 2) макромолекулы хорошо ориентированы, в то же время плоскости ламелей повернуты под разными углами вокруг радиуса сферолита. В другом образце (образец 3) после давления плоскости слоев ориентированы хорошо, а дисперсность ориентаций макромолекул увеличилась. В растянутом образце 1 система ламелей такая же, как и в сферолите после давления (образец 3). В то же время в образце 1, в отличие от образца 3, макромолекулы хорошо ориентированы и образуют *c*-текстуру. Таким образом, основная особенность изученного полимера состоит в том, что он во всех случаях обладает ламелярно-слоевой надмолекулярной структурой. В образцах 1 и 3 степень порядка в укладке ламелей очень высока, на рентгенограмме наблюдаются шесть – восемь порядков малоугловых рефлексов. Ориентация макромолекул может быть различна относительно плоскости слоев. В растянутом образце оси макромолекул перпендикулярны плоскости слоев, а в сферолитном образце они образуют угол 45° с плоскостью слоев.

Совместная ориентация ПЭО с ПЭ. Смеси ПЭ и ПЭО готовили так же, как и в предыдущей работе [1]. Порошкообразные компоненты смеси перемешивали, затем смесь прессовали при различных температурах T_p . Спрессованные образцы растягивали при температурах T_r . Скорость растяжения составляла 2 см/ч.

Если приготовить смесь ПЭ с 20 в.ч ПЭО и обработать при $T_p=140^\circ$ и $T_r=100^\circ$, то получится двойная ориентированная система, состоящая из текстур ПЭ и ПЭО. На рис. 4, *a* приведена рентгенограмма образца после растяжения. Образец имеет двойную ориентацию и, так же как в случае системы ферроцен – ПЭ [1], состоит из ориентированных кристаллитов ПЭ и ПЭО. Из сравнения рис. 2, *b* и рис. 4, *a* видно, что текстура ПЭО в смеси такая же, как и образца 2 (рис. 2, *b*). В данном случае температура деформации системы $T_p=100^\circ$ выше температуры плавления ПЭО $T_{пл}= -66^\circ$, т. е. растягивалась система ПЭ – расплав ПЭО. Кристаллизация ПЭО происходила при охлаждении ориентированного ПЭ до комнатной температуры. Следовательно, текстуры ПЭ и ПЭО существенно отличаются друг от друга. Кристаллы ПЭ образуют *c*-текстуру, в которой оси всех макромолекул ПЭ параллельны оси ориентации. ПЭО имеет такую текстуру, в которой оси макромолекул образуют конус под углом 45° к оси текстуры. В случае ПЭ текстура состоит из отдельных фибрилл и кристаллитов, ориентированных своими осями вдоль оси текстуры, а текстура ПЭО – из отдельных сферолитных радиусов, длинная ось которых расположена вдоль оси ориентации образца. Образование такой текстуры, очевидно, есть следствие эпитаксиальной кристаллизации ПЭО в ориентированной матрице растянутого ПЭ. Основную роль здесь, вероятно, играет та особенность ПЭО, что он всегда кристаллизуется в виде слоев-ламелей. Эти слои при кристаллизации ориентировались своей плоскостью вдоль оси растяжения и образовывали текстуры, аналогичные тем, которые существуют в радиусах сферолитов.

Проводилось также исследование процесса ориентации двойной системы ПЭ – ПЭО в зависимости от молекулярной массы ПЭО. Из полученных рентгенограмм установлено, что растяжение спрессованных образцов из смесей ПЭ и ПЭО с $M=2000, 20\,000, 40\,000$ приводит к образованию ориентированной текстуры ПЭ, однако ПЭО имеет слабую ориентацию. Достаточно хорошо совместную ориентацию ПЭ и ПЭО удалось получить только для ПЭО с $M=6000$ (рис. 4, *a*).

Для сравнения изучали также образцы смесей ПЭ с высокомолекулярным ПЭО ($M=(3-4) \cdot 10^6$). Совместной ориентации этих полимеров получить не удалось даже при варьировании T_g от 140 до 170° и T_p от 70 до 110°. При большом содержании ПЭ в смеси при растяжении ориентируется только ПЭ, а ПЭО остается изотропным. При большом содержании ПЭО наблюдается обратная картина.

Таким образом, изменение молекулярной массы ПЭО влияет на его ориентацию в смеси ПЭ – ПЭО. Достаточно хорошая совместная ориентация получается лишь при растяжении смесей ПЭ с олигомером ПЭО ($M=6000$). Не удается добиться совместной ориентации при растяжении смесей ПЭ с высокомолекулярным ПЭО.

ЛИТЕРАТУРА

- Чердабаев А. Ш., Цванкин Д. Я. Совместная ориентация полимеров с низкомолекулярными органическими веществами.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2523.
- Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Влияние формы кристаллита на малоугловые рентгеновские рефлексы.— Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2652.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
11.IV.1980

УДК 541.64:539(2+3)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛФТОРИДА

*Соколов Ю. И., Клименко И. Б., Грачев В. И.,
Безпрозванных Л. В., Кошкина Л. Г., Логинова Н. Н.,
Паншин Ю. А.*

По методике, описанной ранее [1], определены структурно-чувствительный коэффициент γ и энергия активации процесса разрушения U_0 , входящие в известную формулу температурно-временной зависимости твердых тел [2]

$$\tau = \tau_0 \exp [-(U_0 - \gamma \sigma)/RT] \quad (1)$$

для ряда модификаций ПВФ. Для тех же полимеров определены степень кристалличности, разрывная прочность и относительное удлинение при вытяжке. Проведено сравнение полученных данных и предпринята попытка объяснить различие значений U_0 и γ для исследованных веществ.

Исследовали модификации ПВФ. Модифицирующими агентами являлись винилацетат (содержание в полимере звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 2,4 мол. %)

(ПВФ-М1); трифтотриэтилен (содержание звеньев $-\text{CF}_2-\text{CH}-$ 2,2 мол. %)

(ПВФ-М2); перфторметилперфторвиниловый эфир (содержание звеньев $-\overset{\text{OCOCCH}_3}{\underset{\text{F}}{\text{CF}}} \text{CF}_2-$ 2,5 мол. %) (ПВФ-М3) и гексафтотропилиен (содержание звеньев $-\overset{\text{OCF}_3}{\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}}-\text{CF}_2-$ 7 мол. %) (ПВФ-М4).