

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С.,
Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В.,
Аулов В. А., Бакеев Н. Ф.*

Методами рентгенографии под большими и малыми углами, ЯМР и дифференциальной сканирующей калориметрии проведено изучение структуры одноосноориентированных образцов линейного ПЭ различной ММ в широком интервале кратности растяжения λ . В высокоориентированных образцах ($\lambda > 20$) эффективный продольный размер кристаллита превышает величину большого периода. Указанная аномалия обусловлена существованием в аморфных областях ПЭ выпрямленных проходных цепей в транс-конформации, связывающих соседние кристаллиты вдоль оси ориентации.

Известно, что ориентированные кристаллические полимеры обладают фибрillярным строением, причем вдоль оси фибриллы имеет место чередование кристаллических и аморфных областей. Согласно общепринятому определению, расстояние между центрами ближайших кристаллитов в направлении оси фибриллы называется большим периодом. Как следует из этого определения большой период должен быть всегда больше, чем соответствующий ему продольный размер кристаллита. Однако в работе [1] было обнаружено, что как в экструдированных, так и в одноосноориентированных образцах ПЭ продольный размер кристаллита превосходит величину большого периода. Этот результат может иметь большое значение для детализации механизма деформации кристаллических полимеров, а также и для получения ориентированных полимеров с высокими значениями модуля упругости и прочности.

Цель данной работы – определение связи между большим периодом и продольным размером кристаллита для образцов ПЭ различных ММ с кратностью растяжения λ , изменившейся в широких пределах, а также попытка установления корреляции между структурными и некоторыми термодинамическими параметрами исследуемых образцов.

Исследовали изотропные и одноосноориентированные образцы трех типов линейного ПЭ. Молекулярные характеристики полимеров приведены в таблице, где указаны значения средневзвешенной молекулярной массы M_w , полидисперсности M_w/M_n , характеристика разветвленности (число CH_2 -групп на 100 атомов С) и температура T_p , при которой проводили растяжение образцов. Изотропные пленки ПЭ получали прессованием порошков при 423 К и давлении 15 МПа. После прессования их охлаждали в воде со льдом. Ориентированные образцы получали растяжением на воздухе изотропных лопаточек с рабочей частью $20 \times 5 \times 2$ мм при температуре T_p . Скорость движения зажима составляла 32 мм/мин. Ориентированные образцы обладали С-осевой ориентацией кристаллитов.

Образцы характеризовали значениями λ , которые определяли по меткам, нанесенным на образец. Модуль упругости E для образцов с $\lambda = 25$, определенный по универсальной зависимости $E(\lambda)$ [2], составлял 45 ГПа.

Макроскопическую плотность образцов измеряли в градиентных трубах на паре толуол – хлорбензол при 298 К с ошибкой $\pm 0,001 \text{ г}/\text{см}^3$.

Температуру плавления $T_{\text{пп}}$, теплоту плавления $\Delta H_{\text{пп}}$ и степень кристалличности образцов $K_{\text{дн}}$ определяли по термограммам плавления, полученным с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 при скоростях нагревания 0,4–50 град/мин с исключением эффектов рекристаллизации и перегревания [3].

Измерения сигнала свободной индукции проводили на ЯМР-спектрометре SXP 4-100 фирмы «Bruker» при комнатной температуре на рабочей частоте протонного резонанса 90 МГц. Длительность 90°-импульса составляла ~ 2 мкс. Проводили 500 накоплений сигнала с временем повторения 90°-импульса 5 с ($T_1=1$ с). Отно-

Молекулярные характеристики и условия приготовления исследуемых образцов ПЭ

Образец	M_v	$\frac{CH_3}{100 C}$	T_p, K
ПЭ-1	$3,5 \cdot 10^4$	0,1	338
ПЭ-2	$3,0 \cdot 10^5$	0,1	373
ПЭ-3	$1,0 \cdot 10^6$	0,05	373

Примечание. Для всех образцов $\bar{M}_w/M_n = 3,5$.

шение начальной амплитуды сигнала к уровню шума составляло не менее 100. Для описания сигнала свободной индукции и расчета степени кристалличности $K_{\text{ЯМР}}$ использовали выражение [4]

$$G_1(t) = X_1 e^{-\frac{a^2 t^2}{2}} \cdot \frac{\sin bt}{bt} + X_2 e^{-\frac{t}{T_{21}}} + X_3 e^{-\frac{t}{T_{23}}} \quad \text{при } \lambda = 1$$

$$G_2(t) = X_1 e^{-\frac{a^2 t^2}{2}} \cdot \frac{\sin bt}{bt} + X_2 e^{-\frac{a^2 t^2}{2}} + X_3 e^{-\frac{t}{T_{23}}} \quad \text{при } \lambda \neq 1,$$

где X_1 , X_2 и X_3 – относительные интенсивности кристаллической, промежуточной и аморфной компонент; T_{21} – время спин-спиновой релаксации i -той компоненты; параметры a и b связаны со вторым и четвертым моментами спектра ЯМР; $X_1 = K_{\text{ЯМР}}$.

Малоугловые рентгеновские измерения проводили на установке КРМ-1 со щелевой схемой коллимации пучка ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, разрешение 100 нм).

Для определения рентгеновской степени кристалличности K_p исследуемых образцов измеряли интегральную интенсивность рефлексов 110, 020 и 002. Известно [5], что объемная доля кристаллитов пропорциональна интегральной интенсивности рефлексов. Выражение для интегральной интенсивности рассеяния E в сферических координатах обратного пространства имеет вид

$$E = \iiint I(s, \phi, \varepsilon) s^2 ds \sin \phi d\phi d\varepsilon,$$

где I – измеренная интенсивность рассеяния при азимутальном угле ϕ , $s = \frac{2d \sin \theta}{\lambda}$ –

вектор обратного пространства, ε – угол в полярных координатах. Вычисление интегральной интенсивности рассеяния E проводили следующим образом. Записывали азимутальное распределение интенсивности соответствующего рефлекса, при этом использовали достаточно широкую щель, что обеспечивало инструментальное интегрирование по s . Полученную кривую азимутального распределения перестраивали в координатах $I \sin \phi - \phi$ и проводили графическое интегрирование по ϕ . В силу аксиальной симметрии исследуемых образцов интегрирование по ε сводилось к простому умножению вычисленного значения E на 2π . Полученную зависимость интегральной интенсивности от кратности растяжения нормировали на величину E исходного неориентированного образца и приводили к значению степени кристалличности этого полимера, определенную калориметрически. Кривые азимутального распределения интенсивности записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, изогнутый кварцевый монохроматор), снабженном текстурогониометрической приставкой. Ошибка в определении величины K_p составляла 5%. Зависимости K_p от λ для указанных выше рефлексов оказались практически одинаковыми.

Эффективные размеры кристаллитов l_{hkl} рассчитывали из интегральной полуширины соответствующего кристаллографического рефлекса с индексами hkl по известной формуле Селякова – Шеррера. Использовали схему съемки «на просвет» на $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении. Для сбора и обработки данных применяли автоматизированную систему, реализованную на базе микро-ЭВМ «Электроника ДЗ-28» и дифрактометра общего назначения ДРОН-2,0. Истинную интегральную полуширину рефлексов находили как с помощью разработанной ранее методики эталона [6], так и аналитически, учитывая инструментальные поправки на K_{α} -дублет, толщину образца и ширину первичного пучка. Следует подчеркнуть, что вторая методика определяет нижнюю границу средних размеров кристаллитов, так как она (в отличие от первой методики) не учитывает отклонение экспериментального профиля рефлекса от идеального гауссового, особенно в области крыльев рефлекса. Обе методики давали близкие результаты. Поэтому в дальнейшем для расчета эффективных размеров кристаллитов использовали только методику эталона [6].

Важной характеристикой для анализа структурных изменений при растяжении полимера является профиль рефлекса. В качестве примера на рис. 1 приведены профили рефлекса 002 в образце ПЭ-2 с $\lambda=5$ и 30. Заметное разделение дублетной K_{α} -линии в образце с $\lambda=30$ свидетельствует об увеличении продольного размера кристаллитов по мере роста λ .

Помимо эффективных размеров кристаллитов определяли также функции распределения кристаллитов по размерам. Для этого использовали метод Фурье-анализа профиля линии [7], модифицированный нами и реализованный в виде вычислительной программы на микро-ЭВМ «Электроника-60». Правильность вычислений проверяли расчетом распределения кристаллитов по размерам для модельных профилей дифракционных линий. Было показано, что в соответствии с теорией метода [5], средний размер, характеризующий распределение кристаллитов по размерам для экспериментальных профилей, хорошо согласуется с эффективным размером, рассчитанным из интегральной ширины рефлекса, что также подтверждает корректность вычислений.

Рис. 1. Профиль рефлекса 002 в образце ПЭ-2 при $\lambda=5$ (1) и 30 (2)

Рис. 2. Изменение большого периода L (1), поперечных l_{110} (2) и продольных l_{002} (3) размеров кристаллитов в зависимости от λ в образцах ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б) и ПЭ-3 (в)

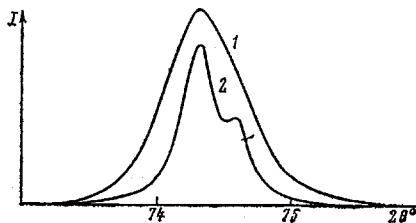


Рис. 1

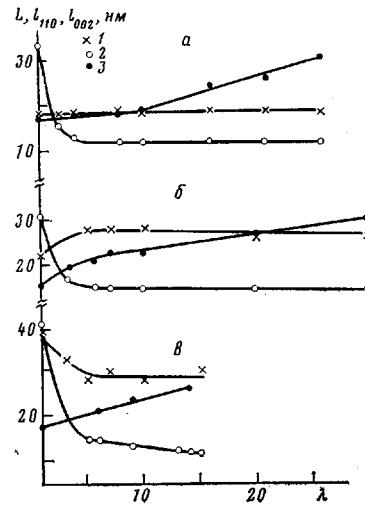


Рис. 2

На рис. 2 показаны изменения большого периода L , продольных l_{002} и поперечных l_{110} размеров кристаллитов в зависимости от кратности растяжения λ в образцах ПЭ-1, ПЭ-2 и ПЭ-3 соответственно. Область перехода из изотропного ($\lambda=1$) в ориентированное состояние ($\lambda=5$) будет рассмотрена ниже. Здесь же отметим некоторые общие закономерности изменения структурных параметров при деформации исследуемых образцов в ориентированном состоянии от $\lambda=5$ до 30: 1) в указанном диапазоне изменений λ величины l_{110} и L оставались практически постоянными; не-большое уменьшение l_{110} с ростом λ наблюдали только в образцах ПЭ-3; 2) продольный размер кристаллитов l_{002} возрастал с увеличением λ для всех типов ПЭ, причем в образцах ПЭ-1 и ПЭ-2 при $\lambda>11$ и 20 соответственно l_{002} начинал превосходить L , в образцах ПЭ-3 с предельно достижимой при выбранных условиях растяжения $\lambda=15$ не наблюдали превышения l_{002} над L .

Как было отмечено в методической части работы, эффективный размер кристаллитов характеризует среднюю по распределению кристаллитов величину. Поэтому для объяснения наблюдаемого соотношения между l_{002} и L рассмотрим распределение кристаллитов по размерам исследуемых образцов.

На рис. 3 приведены распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении для образцов ПЭ-2 с $\lambda=5$ и 30. Там же указана величина большого периода L . Вычисление средних значений \bar{l}_{002} по приведенным распределениям показало, что для $\lambda=5 \bar{l}_{002} < L$, а для $\lambda=30 \bar{l}_{002} > L$ и находится в соответствии с результатом, полученным для эффективных размеров l_{002} . Такой же результат был получен для образцов ПЭ-1. Следовательно, наблюдаемое при больших λ превышение значения l_{002} над величиной L в ориентированном ПЭ обусловлено изменением распределения кристаллитов по размерам.

Выделим важную особенность изменения приведенных на рис. 3 распределений кристаллитов по размерам при увеличении λ — положение максимума распределения, соответствующего малым размерам кристал-

литов, практически не меняется; происходит уменьшение весовой доли таких кристаллитов и увеличение весовой доли кристаллитов с размерами, превышающими большой период L . Ранее такое же заключение было сделано в работах [8, 9] на основании результатов измерения распределения кристаллитов по размерам в высокоориентированных образцах ПЭ методами темнопольной электронной микроскопии и ГПХ в сочетании с травлением образцов азотной кислотой.

Эти результаты были положены в основу модели кристаллических мостиков или непрерывной кристаллической фазы, предполагающей существование в высокоориентированных высокомодульных образцах ПЭ широкого распределения кристаллитов по размерам [1].

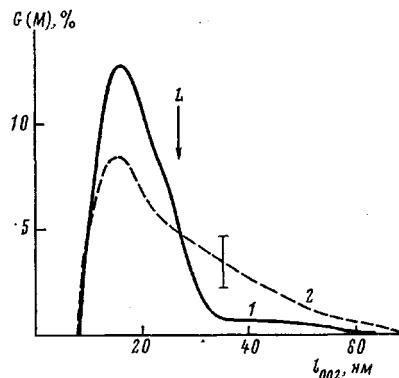


Рис. 3

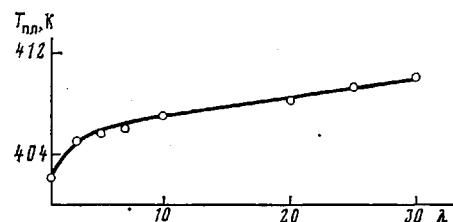


Рис. 4

Рис. 3. Объемное распределение кристаллитов по размерам в продольном направлении в образце ПЭ-2 при $\lambda=5$ (1) и 30 (2), $l_{002}=25$ (1) и 41 нм (2). Величина большого периода $L=28$ нм указана стрелкой, величина ошибки — вертикальным отрезком

Рис. 4. Изменение $T_{пл}$ в зависимости от λ для образцов ПЭ-2

Однако ряд экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе, показывает, что в высокоориентированном высокомодульном ПЭ в действительности нет кристаллитов больших размеров.

Так, согласно расчету по уравнению Томсона [3], $T_{пл}$ кристаллитов, соответствующих максимуму распределения кристаллитов по размерам (рис. 3), и кристаллитов с продольным размером, превышающим 60 нм, должны различаться на ~ 10 К. Тем не менее на термограммах плавления всех исследованных нами образцов вплоть до максимальных λ наблюдали только один пик плавления. С увеличением λ повышалась $T_{пл}$ (рис. 4) и $\Delta H_{пл}$ (рис. 5). Как будет показано ниже, объемная доля кристаллитов при этом практически не увеличивалась. Следовательно, результаты теплофизических измерений могут быть объяснены только изменением теплосодержания аморфных областей при растяжении, а не образованием кристаллитов больших размеров. Более того, такие же закономерности изменения $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ наблюдали ранее в ориентированных волокнах и пленках ПП, обладающих высоким модулем упругости [10, 11], хотя соотношение между большим периодом L и продольным размером кристаллитов в них сохранялось обычным, т. е. $L>l$.

Далее было установлено, что обратимые нагрузления ориентированных образцов ПЭ-1 и ПЭ-2 с $\lambda=30$ в направлении оси ориентации на $1,5\text{--}2\%$ сопровождалось обратимым увеличением размера l_{002} на $20\text{--}30\%$. Согласно работе [12], этот результат является следствием уменьшения количества гош-конформеров и увеличением длин транс-участков проходных макромолекул в аморфных областях. Следовательно, в данном случае значительные изменения l_{002} могут быть объяснены лишь изменениями в строении аморфных областей без привлечения предположения об обращении кристаллитов больших размеров.

Анализ распределения кристаллитов по размерам в поперечном направ-

лении для образцов ПЭ-1 и ПЭ-2 с $\lambda=5$ и 30 показал, что они практически не меняются при увеличении λ .

Рассмотрим причину изменения формы кривых распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении при увеличении λ .

На рис. 5 показаны изменения в исследуемых образцах средней плотности ρ , рентгеновской степени кристалличности K_p , вычисленной из интегральной интенсивности рефлекса 002, а также степени кристалличности $K_{\Delta H}$ и $K_{\text{ЯМР}}$ в зависимости от λ . Из числа названных методов только рентгенографический метод дает сведения об изменении объемной доли когерентно рассеивающих рентгеновские лучи областей, т. е. кристаллитов.

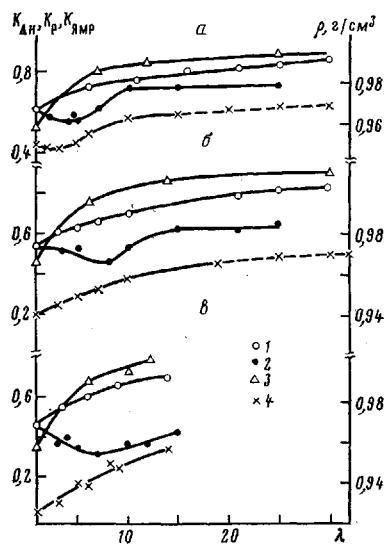


Рис. 5

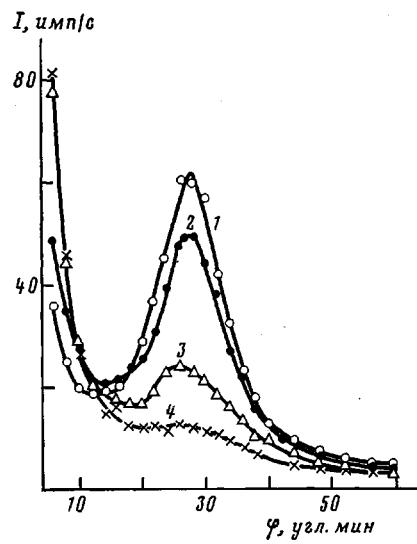


Рис. 6

Рис. 5. Изменение степени кристалличности $K_{\Delta H}$ (1), K_p (2), $K_{\text{ЯМР}}$ (3) и средней плотности ρ (4) в зависимости от λ для образцов ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б) и ПЭ-3 (в)

Рис. 6. Распределение интенсивности малоуглового меридионального рассеяния в образце ПЭ-1 при $\lambda=7$ (1), 10 (2), 16 (3) и 25 (4)

Остальные два метода позволяют получить интегральную информацию о структуре. Так, при определении $K_{\Delta H}$ учитывается не только теплота плавления кристаллитов, но и вклад в ΔH высокоориентированной плотной аморфной фазы. Метод ЯМР дифференцирует различные области в полимере по интенсивности молекулярных движений, поэтому «кристаллическая» компонента спектра X_1 включает в себя кроме протонов кристаллитов также протоны макромолекул в аморфных областях с заторможенной подвижностью.

Из данных рис. 5 следует, что при увеличении λ во всех исследуемых образцах K_p сначала падает, а затем стремится к некоторому постоянному значению, в то время как $K_{\Delta H}$, $K_{\text{ЯМР}}$ и ρ , учитывающие изменения строения и кристаллических и аморфных областей, монотонно растут.

Из различного характера зависимостей $K_p(\lambda)$, с одной стороны, и $K_{\Delta H}(\lambda)$, $K_{\text{ЯМР}}(\lambda)$, $\rho(\lambda)$ — с другой, можно заключить, что ориентационная вытяжка ПЭ сопровождается изменением строения аморфных областей и возникновением в них значительного числа выпрямленных проходных макромолекул. Рассмотрим доказательство того, что в аморфных областях высокоориентированных образцов имеются выпрямленные плотноупакованные сегменты проходных молекул или пучки таких молекул.

При относительно высоких кратностях вытяжки $\lambda \geq 15$ (рис. 2) заметно сильное увеличение l_{002} при постоянстве L и l_{110} . Это должно приводить

к повышению рентгеновской степени кристалличности K_p образцов. Однако из рис. 5 следует, что для образцов ПЭ-1 и ПЭ-2 значение K_p остается практически неизменным. Следовательно, увеличение l_{002} может быть вызвано только одномерной дифракцией на отдельных молекулах и пучках молекул, связывающих соседние кристаллиты. Это подтверждается тем фактом, что l_{002} является единственным из исследуемых параметров кристаллической структуры, который с увеличением λ ведет себя симбатично с изменением K_{dn} , K_{am} и ρ , т. е. с характеристиками полимера, учитывающими изменение строения аморфных областей.

Поэтому мы полагаем, что появление больших кристаллитов на кривых распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении обусловлено возникновением в высокоориентированных образцах ПЭ линейных систем, на которых происходит одномерная дифракция. Эти системы представляют собой чередующиеся кристаллиты, связанные выпрямленными проходными молекулами или пучками таких молекул.

В работе [13] отмечалось, что одномерная дифракция на отдельной макромолекуле не может внести заметного вклада в интенсивность меридионального рефлекса 002 в ориентированном ПЭ. Однако в работе [14] было показано, что пучки макромолекул с закономерными сдвигами вдоль оси цепи, но с нарушением ближнего порядка в расположении центров молекул в плоскости, перпендикулярной к оси цепи (аналог структуры жидкого кристалла смектического типа), должны вносить существенный вклад в интенсивность меридиональных рефлексов. Ясно, что дифракция на таких линейных системах не будет оказывать существенного влияния на интенсивность и полуширины экваториального рефлекса 110, а следовательно, и на величину поперечного размера кристаллитов l_{110} (рис. 2). Очевидно, что с увеличением λ число подобных линейных систем возрастает.

В этом случае кривые распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении (рис. 3) можно интерпретировать следующим образом. Максимум распределения будет относиться к кристаллитам, которые дают обычную трехмерную дифракцию и образуют систему больших периодов L . Часть распределения кристаллитов по размерам, характеризующую большие размеры, можно рассматривать как фиктивную в том смысле, что она относится к дифракции на линейных системах, включающих кристаллиты и проходные цепи в транс-конформациях.

Рассмотрим, как происходит образование ориентированной структуры, содержащей выпрямленные проходные макромолекулы в аморфных областях.

Из рис. 5 следует, что для всех исследуемых образцов ПЭ при $\lambda'=3-8$ наблюдается минимум на зависимости $K_p(\lambda)$. Эта кривая по внешнему виду напоминает рассчитанную в работе [15] зависимость удельной работы при одноосной ориентации ПЭ от λ , где были выделены две области, одна из которых соответствовала разрушению исходной ламелярной структуры изотропного образца, другая — образованию фибрillярной ориентированной структуры. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что именно при кратностях вытяжки $\lambda < \lambda'$ происходит резкое уменьшение поперечного размера кристаллита l_{110} по сравнению с исходным неориентированным образцом. Это свидетельствует о разрушении ламелярной структуры исходного образца. При $\lambda > \lambda'$ K_p растет и достигает для $\lambda=15$ в образцах ПЭ-1 и ПЭ-2 постоянного значения, сохраняющегося вплоть до максимальных значений λ . В образце ПЭ-3 K_p не достигает своего предельного значения даже при максимальной для данного образца и выбранных условиях деформирования величине $\lambda=15$. Область λ , в которой наблюдается выход K_p на постоянное значение после минимума, соответствует завершению процесса образования новой фибрillярной структуры. Структурные параметры L , l_{110} и l_{002} фибрillярной структуры в общем случае отличаются от этих параметров в исходных неориентированных образцах. Форма зависимостей $K_p(\lambda)$, на которых при определенных значениях λ наблюдается минимум, свидетельствует о том, что разрушение исходной ламелярной и образование новой фибрill-

лярной структуры происходит уже при самых малых значениях λ , превышающих единицу.

Ориентированная фибрillярная структура характеризуется величиной большого периода L , отличной от величины L исходной ламеллярной структуры, т. е. образование фибрillярной структуры сопровождается процессом рекристаллизации при растяжении. Это подтверждается общеизвестным фактом, что величина большого периода определяется прежде всего температурой растяжения. С этих позиций легко объяснить, почему образование фибрillярной структуры в образце ПЭ-1 завершается при меньших λ , чем в образце ПЭ-3. Этот результат может быть связан с большим количеством зацеплений в аморфной фазе высокомолекулярного ПЭ-3. Не рассматривая деталей процесса рекристаллизации при растяжении отметим, что он, по-видимому, протекает в твердом состоянии и суть его состоит в миграции дефектов молекулярных цепей (складки, петли, кинки, концы цепей) и их скоплений в плоскостях, перпендикулярных оси цепи таким образом, как это схематично представлено на рис. 19 работы [16].

После перехода от ламеллярной структуры к фибрillярной истинные продольные и поперечные размеры кристаллитов и величина большого периода не меняются, а основные изменения происходят во внутрифибрillярных аморфных областях и заключаются в появлении выпрямленных участков цепей, приводящих к росту эффективного размера кристаллитов l_{002} , степени кристалличности $K_{Дн}$ и $K_{ЯМР}$, средней плотности образцов ρ . Высокая плотность аморфных областей в образцах с большими λ подтверждается также данными работы [17] и уменьшением интенсивности малоуглового рефлекса с увеличением λ (рис. 6). Так как уплотнение внутрифибрillярных аморфных областей происходит при неизменном поперечном размере кристаллита l_{110} (рис. 2), выпрямление участков проходных макромолекул должно быть обусловлено внутрифибрillярным скольжением при ориентационной вытяжке.

На основании анализа всех представленных в данной работе результатов мы приходим к выводу, что структура высокоориентированного высокомодульного ПЭ соответствует широко распространенной модели строения ориентированного полимера, наиболее детально развитой в работах Петерлина [18] на основе представления о роли пластической деформации, с относительно большой долей выпрямленных проходных молекул в аморфных областях.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. А. Баулину за предование исходных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibson A., Davies G. R., Ward I. M. Polymer, 1978, v. 19, № 6, p. 683.
2. Capaccio G., Grompton T. A., Ward I. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 11, p. 1641.
3. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 759.
4. Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 624.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
6. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Оверин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
7. Yoda O., Doi K., Tamura N., Kuriyama I. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 5, p. 2211.
8. Frye C. J., Ward I. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 11, p. 1677.
9. Capaccio G., Ward I. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 8, p. 1107.
10. Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголля А. С. В кн.: Тез. докл. III Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин, 1981, т. 1 (дополнительный), с. 34.
11. Селихова В. И., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Ро Е. А., Степанов В. Н. В кн.: Тез. докл. III Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин, 1981, т. 1 (дополнительный), с. 82.
12. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
13. Fischer L., Haschberger R., Ziegeldorf A., Ruland W. Colloid and Polymer Sci., 1982, v. 260, № 1, p. 174.
14. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 80.

15. Meinel G., Peterlin A. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 1, p. 67.
16. Fischer E. W. Kolloid-Z. und für Polymere, 1969, B. 231, № 1-2, S. 458.
17. Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвальун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1061.
18. Peterlin A. Colloid and Polymer Sci., 1975, v. 233, № 10, p. 809.

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

Поступила в редакцию
22.III.1983

FEATURES OF STRUCTURE OF HIGH-ORIENTED POLYETHYLENE

Zubov Yu. A., Chvalun S. N., Ozerin A. N., Shchirets V. S.,
Selikhova V. I., Ozerina L. A., Chichagov A. V.,
Aulov V. A., Bakeev N. F.

Summary

The structure of uniaxially oriented samples of linear PE of various MM has been studied by wide- and small-angle X-ray analysis, NMR and DSC methods in the wide range of stretching multiplicity λ . In high-oriented samples ($\lambda > 20$) the effective longitudinal size of a crystallite is more than the value of large period. This anomaly is related with existence of straightened communicating chains in *trans*-conformation in amorphous regions of PE binding the neighboring crystallites along the orientation axis.