

4. Козлов В. Т., Евсеев А. Г., Карлин А. В., Пономарев А. И., Севостьянова И. В., Кашевская Н. Г. Химия высоких энергий, 1971, т. 5, № 3, с. 281; 1972, т. 7, № 2, с. 188.
5. Козлов В. Т., Кашевская Н. Г. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 4, с. 315.
6. Никольский В. Г., Чхеидзе И. И., Алфимов М. В., Бубен Н. Я. Журн. физ. химии, 1963, т. 37, № 12, с. 2797; Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 1, с. 82.
7. Карлин А. В., Рейхсфельд В. О., Каган Е. Г., Лобков В. Д. Силоксановые каучуки. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1970.
8. Цветков Ю. Д., Молин Ю. Н., Воеводский В. В. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 8, с. 1805.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
6.VII.1984

УДК 541.64:539(2+3)

## СТРУКТУРА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ОДНООСНЫМ РАСТЯЖЕНИЕМ МАТОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ

**Константинопольская М. Б., Чвалун С. Н., Селихова В. И.,  
Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.**

В последние годы появилось несколько сообщений [1–3] о получении ПЭ-волокон с высокой кратностью вытяжки  $\lambda$ , достигающей значений 250, и с величиной модуля упругости, близкой к теоретической ( $\sim 220$  ГПа). Однако в цитируемых работах отсутствуют данные о структуре таких высокоориентированных образцов. Совершенно очевидно, что без детального изучения структуры нельзя сделать определенного заключения о природе высоких физико-механических свойств этих волокон. Поэтому настоящая работа была предпринята с целью изучения структуры волокна, имеющего высокие значения  $\lambda \approx 250–400$ .

В работе использовали линейный ПЭ высокой плотности  $\bar{M}_v \approx 1 \cdot 10^6$ , синтезированный на титанмагниевой каталитической системе на носителе [4]. Маты монокристаллов получали из 0,1–0,25%-ных растворов ПЭ в тетрахлорэтилене, содержащих 1% от навески полимера антиоксиданта. Раствор, полученный при кипении растворителя, выдерживали при 351 К до выпадения суспензии, которую затем медленно фильтровали при той же температуре. Полученный мат монокристаллов высушивали при 323 К в течение нескольких суток под небольшим давлением ( $\sim 800$  Па), а затем в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Контроль за содержанием следов растворителя проводили по ИК-спектрам поглощения, снятым на спектрофотометре UR-20.

Полученные маты подвергали двухступенчатой одноосной ориентации на воздухе, скорость движения зажима составляла 0,13 мм/с. Кратность растяжения определяли по изменению расстояния между метками, нанесенными на образец. На первой стадии растягивали изотропные лопатки с рабочей частью  $5 \times 10$  мм<sup>2</sup> при 353 К. Обычно первую стадию растяжения заканчивали при кратностях  $\lambda_1 = 30–80$ . На второй стадии растягивали образец длиной 10 мм при 373–383 К. Общую степень ориентации после двухступенчатой вытяжки определяли  $\lambda = \lambda_1 \lambda_2$ . Обычно она составляла 180–400. Макроскопическую плотность монокристалльных матов и ориентированных пленок определяли в градиентных трубах толуол – хлорбензол при 300 К (ошибка измерений  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>).

Эффективные продольные  $l_{002}$  и поперечные  $l_{110}$  размеры кристаллитов определяли рентгенографически из интегральной полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов, согласно работе [5]. Использовали схему съемки «на просвет» ( $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение). Функции распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении определяли, используя модифицированный метод фурье-анализа профиля линии [6]. Малоугловые рентгенографические измерения проводили на установке КРМ-1 со щелевой схемой коллимации пучка ( $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, разрешение 100 нм).

Процесс плавления изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 при скорости нагревания 25 град/мин и навесках 0,6–1,5 мг.

Механические свойства ориентированных образцов (статический модуль упругости  $E$  и предел прочности на растяжение  $\sigma$ ) исследовали на динамометре типа «Инстрон». Площадь поперечного сечения ориентированных пленок определяли взвешиванием образцов. На установке ВЭЛ-1 измеряли динамический модуль упругости. Полученные значения статического и динамического модуля упругости в пределах ошибки измерений  $\pm 10\%$  совпадали. Ошибка определялась в основном неоднородностью сечения образца.

На рис. 1 представлены фоторентгенограммы исходного мата монокристалла и ориентированного образца с  $\lambda=400$ . Видно, что в исходной пленке ориентация кристаллитов невелика. Наблюдается орторомбическая модификация ПЭ. Ось с элементарной ячейки ориентирована

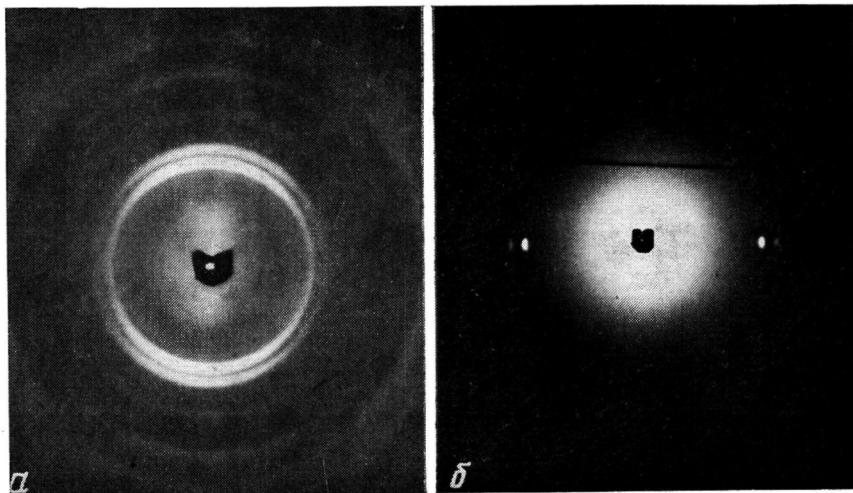


Рис. 1. Фоторентгенограммы исходного мата монокристалла (а) (направление первичного пучка вдоль плоскости пленки) и ориентированного образца с  $\lambda=400$  (направление растяжения вертикально) (б)

перпендикулярно плоскости пленки, оси  $a$  и  $b$  лежат в плоскости мата. Измеренные размеры кристаллитов составляют  $l_{002}=11$  и  $l_{110}=30$  нм соответственно. На кривой малоуглового меридионального рассеяния наблюдаются четыре хорошо выраженных порядка малоуглового рефлекса, угловое положение основного максимума  $2\theta=43,5$  угл. мин. Величина большого периода  $L=12$  нм (рис. 2). Средняя плотность образцов  $\rho=0,976$  г/см<sup>3</sup>, рассчитанная по корреляционной зависимости, приведенной в работе [6], степень кристалличности  $K_\rho=80\%$ .

Ориентированные же образцы характеризуются следующими значениями параметров:  $E=120-200$  ГПа,  $\sigma=2,5-5,0$  ГПа,  $\rho=0,988$  г/см<sup>3</sup> и  $K_\rho=90\%$ .

Ориентированные пленки ПЭ характеризуются  $c$ -осевой текстурой материала с высокой степенью ориентации кристаллитов (рис. 1, б). Наряду с орторомбической наблюдается небольшое количество моноклинной модификации. Эффективные размеры кристаллитов в высокоориентированных образцах составляют  $l_{002}=39$  и  $l_{110}=19$  нм. На кривой весового распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении, рассчитанной из профиля рефлекса 002, имеется один хорошо выраженный максимум при  $l_{002}=15$  нм и широкое распределение по размерам вплоть до 80 нм (рис. 3). Образцы характеризуются очень высокой ориентацией кристаллитов. Полуширины азимутального распределения интенсивности рефлексов 110 и 002 составляли 3,8 и 2,4° соответственно. Отметим, что в пленках ПЭ средней ММ ( $3 \cdot 10^5$ ), закристаллизованных из расплава и растянутых до  $\lambda=30$ , эти величины составили 6,3 и 5,0° соответственно.

В высокоориентированных монокристалльных матах наблюдали немонотонный спад интенсивности малоуглового рассеяния, что, по-видимому, свидетельствует о недостаточно однородной деформации образца (рис. 2). Это подтверждается также сложным характером и значительной шириной пиков плавления растянутых матов ПЭ (рис. 4). Видно, что при

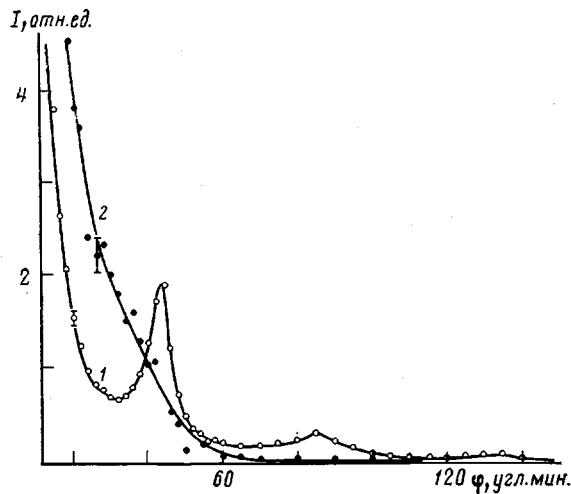


Рис. 2. Кривые малоуглового меридионального рассеяния исходного мата монокристаллов (1) и ориентированного образца с  $\lambda=400$  (2)

деформации образца происходит смещение пика плавления к более высокой температуре, причем в образцах с  $\lambda=200$  пик плавления смещен на 16 К по сравнению с нерастянутым образцом. В случае растянутых образцов появляется дополнительное низкотемпературное плечо на основном пике плавления, связанное, очевидно, с наличием в ориентированном образце участков с более низким значением  $\lambda$ . По-видимому, именно это является причиной недостаточно высоких значений  $E$  и  $\sigma$ .

Пленки высокомолекулярного ПЭ, полученные кристаллизацией из расплава и обладавшие примерно той же толщиной, что и маты монокристаллов, можно растянуть в аналогичных условиях лишь до  $\lambda=10$ . По-видимому, такое различие в деформационном поведении обусловлено тем, что в аморфных областях монокристалльных матов преобладают регулярные складки макромолекул, о чем свидетельствуют данные рис. 2. Поэтому цепи в этих образцах характеризуются меньшей перепутанностью и меньшим числом зацеплений. Однако число проходных макромолекул между

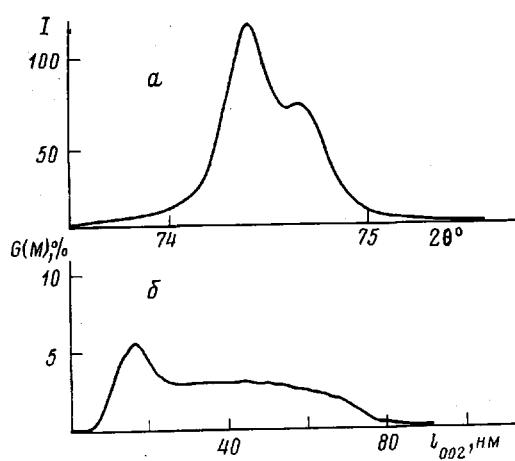


Рис. 3. Профиль рефлекса (002) в высокоориентированном образце ПЭ  $\lambda=400$  (а) и кривая весового распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении (б)

монокристаллами достаточно велико для достижения сверхвысоких кратностей растяжения.

Сопоставляя результаты изучения высокоориентированных образцов ПЭ различной ММ, полученных растяжением при повышенных температурах [7], со структурными данными, представленными в данной работе, можно заключить, что строение ориентированных матов монокристаллов соответствует модели строения ориентированного полимера [8] с большой долей выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях.

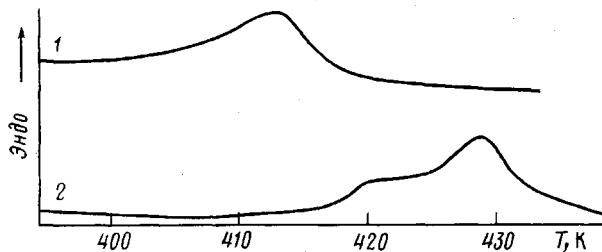


Рис. 4. Термограммы плавления исходных (1) и растянутых до  $\lambda=200$  (2) монокристальных матов

Таким строением аморфных областей объясняются также высокие механические свойства исследуемых образцов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю. Д. Шибанову за измерение динамического модуля упругости исследованных образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K., Takeda M., Porter R. Polymer J., 1983, v. 15, № 4, p. 327.
2. Furuhata K., Yokokawa T., Mijasaka K. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 1, p. 133.
3. Smith P., Lemstra P. J., Pijpers J. P. L., Kiel A. M. Colloid and Polymer Sci., 1981, v. 259, № 11, p. 1070.
4. Баулин А. А., Шалаева Л. Ф., Иванчев С. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 2, с. 413.
5. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
6. Yoda O., Doi K., Tamura N., Kurijama I. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 5, p. 2211.
7. Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. Н., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
8. Peterlin A. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, № 10, p. 4099.

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

Поступила в редакцию  
6.VII.1984

УДК 541.64:532.77

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРЕНИЯ

*Баранова А. И., Усков И. А., Нижник В. В.*

Процессы набухания, растворения и хранения полимеров могут сопровождаться термофлуктуационным разрывом напряженных связей, приводящим к изменению ММР [1]. Для многих водорастворимых полимеров — полиоксиэтилена (ПОЭ), полиакриламида и т. п., которые применяются преимущественно в виде растворов, учет деструкции макрочепей при растворении особенно важен. Нами исследована деструкция кристаллизующегося полимера при набухании и растворении на примере ПОЭ.