

Аррениусовские параметры вращательного движения зонда в ПЭ различной структуры

Образец	$T_{\text{пл}} \pm 7, \text{ К}$	$\tau \cdot 10^{10}, (297 \text{ К})$	$E \pm 4, \text{ кДж/моль}$	$-\lg \tau_0, \text{ с}$	$E \pm 4, \text{ кДж/моль}$	$-\lg \tau_0, \text{ с}$
			при $T > T_{\text{пл}}$	при $T < T_{\text{пл}}$		
ПЭНП	273	3,0	28	14,5	12	11,4
ПЭВП с $M=7 \cdot 10^6$	281	4,0	28	14,3	13	11,5
ПЭВМ с $M=3 \cdot 10^5$	290	5,4	31	14,7	13	11,5
КВЦ	303	7,9	34	15,0	12	11,3
ПЭВП в виде матов	328	9,1	28	13,7	14	11,4
Ориентированный ПЭВП с $\lambda=1500\%$	-	11,5	-	-	15	11,6
Ориентированный ПЭВП с $\lambda=2400\%$	-	15,8	-	-	18	12,0

18 кДж/моль ниже T_c . Интересно отметить, что перегибы на аррениусовых кривых наблюдаются при близких значениях τ , т. е. регистрируемые переходы в различных по структуре образцах осуществляются при одной и той же интенсивности молекулярных движений. Отметим также, что разность энергий активации вращения зондов при температуре выше и ниже точки перегиба мало различается для разных образцов и составляет 18 ± 4 кДж/моль. Отсутствие перегиба на температурной зависимости для ориентированных образцов означает, что размораживание сегментальных движений в этих полимерах не происходит до температур, близких к $T_{\text{пл}}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 359.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
3. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А., Бакеев Н. Ф., Крюков А. В., Сокольский В. А., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 2090.
4. Константинопольская М. Б., Чвалун С. Н., Селихова В. Н., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 7, с. 538.
5. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977, с. 160.
6. Popli R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 3, p. 407.
7. Берштейн В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 771.
8. Коварский А. Л., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 2, с. 211.
9. Вассерман А. М., Барашкова И. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 820.
10. Чвалун С. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1981, с. 68.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
1.X.1985

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ОРИЕНТАЦИОННО ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Корчагин А. Г., Мартынов М. А., Артемьев В. А.,
Мясников Г. Д.

Физической основой получения ориентированных структур гибкоцепного полимера является принципиальная возможность искусственного повышения жесткости макромолекул под действием механического напря-

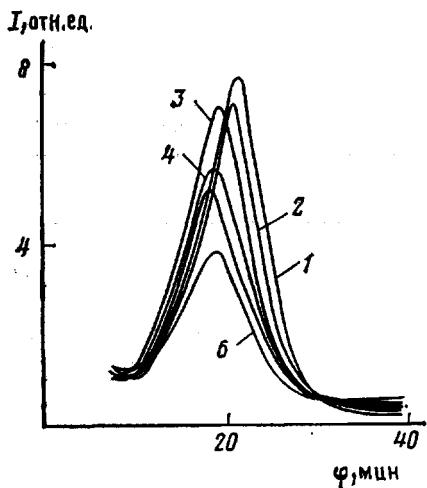


Рис. 1

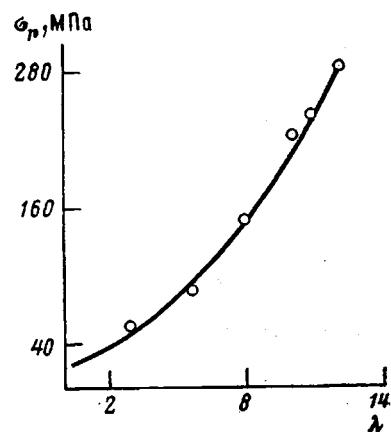


Рис. 2

Рис. 1. Меридиональные кривые рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами образцов ПЭВП, закристаллизованных с различной степенью растяжения. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Рис. 2. Зависимость прочности ПЭВП от кратности вытяжки при 393 К

жения. Опыты по искусственному повышению жесткости макромолекул в расплаве наложением силовых полей позволили получить из ПЭВП ориентированный материал с очень высоким значением модуля упругости (~ 100 ГПа) [1].

Высокие показатели модуля упругости и разрывной прочности у ПЭВП, полученного во многих лабораториях методом ориентационной кристаллизации, исследователи объясняют наличием в структуре полимера непрерывного каркаса из кристаллов с распрямленными цепями [2], который может составлять небольшую часть образца по объему. Имеется ряд работ [3–5], где рассчитаны и сформулированы основные физические и технологические условия проведения ориентационной кристаллизации. Однако в технологических процессах ориентационной кристаллизации ПЭВП [6] еще не удалось получить изделия с прочностью, близкой к теоретически возможной. Это объясняется рядом причин, связанных не только с трудностями реализации всех физических и технологических рекомендаций в реальном промышленном процессе, но и недостаточной изученностью явлений структурообразования при ориентационной кристаллизации.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей структурообразования ПЭВП при его ориентационной кристаллизации из расплава на промышленной линии производства высокоориентированных лент [6].

Использовали промышленный ПЭВП марки 276-73 (ТУ-05-1870-84).

Ориентированные ленты получали при различной кратности вытяжки расплава λ ; из лент вырезали образцы для структурных исследований.

Структуру образцов изучали рентгеновскими методами на дифрактометре ДРОН-УМ1 с медным излучением и использованием кварцевого монохроматора на первичном пучке и на малоугловой вакуумной камере КРМ-1 с фильтрацией медного излучения никелевой фольгой.

Определяли общую массовую степень кристалличности K , относительную степень ориентации аморфной f_a и кристаллической f_k фаз, размеры кристаллитов вдоль трех основных кристаллографических осей (L_{200} , L_{020} , L_{002}) [7, 8], величину большого периода D по рассеянию рентгеновых лучей под малыми углами. Как и в работе [9], рассчитывали ряд структурных параметров образцов.

Определяли прочность при разрыве образцов вдоль направления ориентирования σ_r по ГОСТ 14236-81. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2, рассчитанные параметры структуры – в табл. 2.

Таблица 1

Параметры структуры ПЭВП, определенные экспериментально

Образец, №	$T_{\text{кр}}, \text{K}$	λ	K	L_{200}	L_{020}	L_{002}	D, nm	f_K	f_a
1	393	2,89	0,52	13,0	13,0	16,5	24,5	0,90	0,84
2	393	5,76	0,54	12,0	12,5	17,0	25,0	0,92	0,88
3	393	7,9	0,55	11,5	11,5	19,0	27,0	0,94	0,90
4	393	10,1	0,57	11,0	10,0	20,0	28,0	0,94	0,91
5	393	10,9	0,61	10,5	10,0	21,0	29,0	0,96	0,91
6	393	12,25	0,65	10,5	10,0	18,0	28,0	0,96	0,91

Таблица 2

Рассчитанные параметры структуры ПЭВП

Образец, №	K_o	K_Φ	K/K_Φ	A_Φ	A_m	Образец, №	K_o	K_Φ	K/K_Φ	A_Φ	A_m
1	0,67	0,7	0,74	0,22	0,26	4	0,71	0,74	0,77	0,20	0,23
2	0,68	0,71	0,76	0,22	0,24	5	0,72	0,75	0,81	0,20	0,19
3	0,70	0,73	0,75	0,20	0,25	6	0,64	0,67	0,96	0,31	0,04

Все образцы имели типичную фибриллярную структуру с ориентацией c -осей кристаллитов вдоль оси вытяжки. Величина большого периода D и продольный размер кристаллита L_{002} увеличивались с ростом кратности вытяжки, одновременно возрастали общая массовая степень кристалличности K , степень ориентации кристаллитов f_K и молекул аморфной фазы f_a с насыщением соответственно при кратностях вытяжки 10,9 и 7,9. У образца с предельной кратностью вытяжки 12,25 размер большого периода и особенно продольный размер кристаллита уменьшался. Разрывная прочность образцов ПЭВП увеличивалась с ростом кратности вытяжки (рис. 2).

Из рассчитанных данных (табл. 2) видно, что объемная K_o и массовая K_Φ фибриллярные степени кристалличности, а также отношение общей массовой степени кристалличности к фибриллярной незначительно увеличивались с ростом кратности вытяжки, и только у образца с $\lambda=12,25$ наблюдалось резкое уменьшение K_o и K_Φ и значительное увеличение отношения K/K_Φ . Массовая доля внутрифибриллярных аморфных прослоек A_Φ практически оставалась постоянной, а доля межфибриллярных прослоек A_m уменьшалась.

Суммируя данные, можно отметить следующие закономерности структурных изменений с увеличением степени растяжения расплава при кристаллизации. Все полученные образцы имели фибриллярную структуру со складчатыми кристаллитами. С ростом кратности вытяжки размер кристаллитов поперек оси вытяжки уменьшался, а продольный увеличивался, микрофибриллы становились тоньше, увеличивалась степень ориентации кристаллитов и аморфных участков цепей, масса внутрифибриллярного аморфного материала оставалась практически постоянной, одновременно уменьшалась масса межфибриллярных аморфных прослоек. Для отдельной микрофибриллы уменьшение ее поперечных размеров сочеталось с ростом продольного размера кристаллита, увеличением большого периода, объемной и массовой степени кристалличности при неизменной протяженности аморфных участков. Поскольку масса и длина аморфных прослоек внутри микрофибриллы не увеличивались с ростом кратности вытяжки, можно сделать вывод о неизменности числа молекул, соединяющих кристаллиты, и следовательно, о независимости разрывной прочности отдельной микрофибриллы от кратности вытяжки образца в целом. Отсюда увеличение

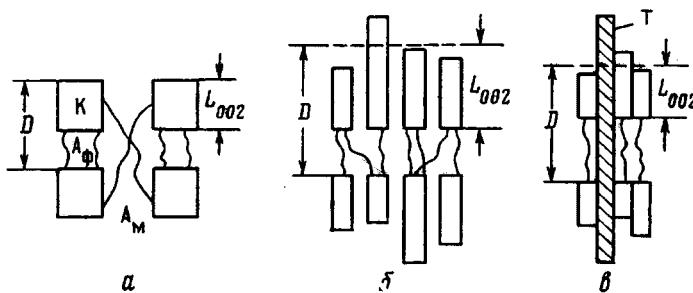


Рис. 3. Схема образования ориентированной структуры ПЭВП при кратностях вытяжки 2,85 (а), 10,9 (б) и 12,25 (в). D – большой период, L_{002} – размер кристаллита вдоль оси вытяжки, К – кристаллит, A_Φ и A_m – соответственно внутри- и межфибриллярные аморфные прослойки, Т – протяженный кристаллический тяж

разрывной прочности всего образца связано с образованием новых микрофибрил за счет межфибриллярного материала с увеличением числа микрофибрил на единицу поперечного сечения полимерной ленты (рис. 3, а, б).

Термодинамический анализ процесса ориентационной кристаллизации полимера приводит к выводу о том, что деформирование расплава связано с существенным ускорением его кристаллизации за счет уменьшения конфигурационной энтропии ориентированных цепей и, как следствие, возрастания степени переохлаждения расплава. В работе [10] показано, что в расплаве ПЭ при его ориентационной кристаллизации резко увеличиваются скорость кристаллического зародышебородования и скорость образования микрофибрилл. Следствием этого процесса, по-видимому, и является увеличение числа микрофибрилл в единице объема образца, наблюдаемое в нашем случае (табл. 1, 2, образцы 1–5).

Достижение предельной вытяжки (12,25 в нашем случае, образец 6) приводило к новой структуре ленты. Поперечные размеры кристаллитов в этом случае не изменились, но резко уменьшились продольный размер кристаллита L_{002} и средний размер большого периода D , возросла протяженность аморфной прослойки, уменьшились объемная и массовая степени кристалличности фибриллы. Доля внутрифибриллярных аморфных прослоек возросла, межфибриллярных резко упала. Микрофибриллы практически сомкнулись, т. е. возникла структура поперечных оси вытяжки чередующихся аморфных и кристаллических слоев [9]. Уменьшилась интегральная интенсивность рассеяния от больших периодов, что свидетельствует о возрастании плотности аморфных прослоек. Естественно предположить, что достижение критической (предельной, предразрывной) степени растяжения расплава приводит к возникновению максимально возможного при этих условиях числа распрямленных макромолекул, образующих при кристаллизации протяженные кристаллиты, продольные размеры которых, а также соответствующие им величины больших периодов в структуре полимера, находятся за пределами разрешения современных рентгеновских установок (до 100 нм и более). Эти протяженные кристаллические образования (кристаллы на распрямленных цепях, тяжи и т. п.) в силу методических особенностей рентгеновских измерений размеров кристаллитов и величин больших периодов исключаются из экспериментальных данных, что выражается в резком снижении средних значений соответствующих структурных параметров. Эта ситуация была подробно рассмотрена в работе [9].

Таким образом, в предельно вытянутой ленте из ПЭВП можно предположить существование заметной доли ($>5\%$ по весу) протяженных кристаллических образований (рис. 3, в), принимающих на себя значи-

тельную механическую нагрузку при стандартных испытаниях на прочность вдоль оси ленты, и тем самым увеличивающих значение этого механического показателя полимерного изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Кренев В. В. Физика твердого тела, 1975, т. 17, № 2, с. 550.
2. Barham P., Keller A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 7, p. 1011.
3. Баранов В. Г. Хим. волокна, 1977, № 3, с. 14.
4. Литвина Т. Г., Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. Б. 1982, т. 24, № 5, с. 387.
5. Магаев П. Н., Савицкий В. А., Баранов В. Г. В кн.: Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1982, с. 39.
6. Артемьев В. А., Дувакин В. А., Гольдман А. Я. В кн.: Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1982, с. 52.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 15, 30, 50, 54.
8. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
9. Корчагин А. Г., Мартынов М. А., Цыганков С. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2529.
10. Kobayashi K., Nagasawa T. J. Macromol. Sci. B, 1970, v. 4, № 2, p. 331.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

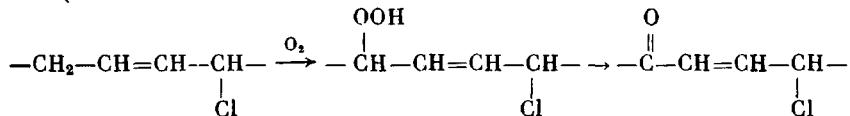
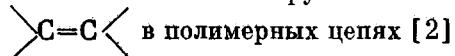
Поступила в редакцию
3.X.1985

УДК 541.64:542.944

О ФОРМИРОВАНИИ КАРБОНИЛАЛЛИЛЬНЫХ ГРУППИРОВОК В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

Минскер К. С., Колесов С. В., Янборисов В. М.,
Абдразакова А. С., Берлин Ал. Ал., Заиков Г. Е.

Определяющий вклад карбонилаллильных (α , β -еноновых) группировок в инициирование термодеструкции ПВХ в настоящее время не вызывает сомнения [1, 2]. Однако до сих пор не решен вопрос о путях образования этих группировок в макромолекулах полимера. В частности, высказанное в соответствии с работой [3] предположение о возможном окислении метиленовых групп в аллильном положении к внутренним связям



подвергается сомнению [4] на основании следующих фактов: нагревание чистого ПВХ на воздухе при 353–373 К по крайней мере в течение 60–80 ч не приводит к изменению его термостабильности; концевые ненасыщенные группировки в макромолекулах ПВХ имеют и сохраняют при тепловой обработке неокисленную структуру; низкомолекулярные аналоги β -хлораллильных группировок в ПВХ устойчивы к автоокислению. Между тем известно [5], что карбонилаллильные группировки формируются при доступе кислорода уже в условиях полимеризации (~323 К), и особенно