

УДК 541.64:539. (2+3)

© 1990 г. В. А. Берштейн, В. М. Егоров, В. А. Марихин,
Л. П. Мясникова

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРОМ КООПЕРАТИВНОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ, СТРУКТУРОЙ И ПРОЧНОСТЬЮ УЛЬТРАОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

С помощью ДСК, больше- и малоугловой рентгеновской дифракции и механическими методами исследованы характеристики плавления, структура и прочность образцов линейного ПЭ с различной степенью вытяжки $\lambda=2-300$, достигнутой шестью способами. Имеет место пропорциональность между прочностью ПЭ, изменяющейся от 0,5 до 7 ГПа, и параметром внутрицепной кооперативности плавления. Ультраориентированный ПЭ по структуре приближается к одноосному монокристаллу, содержащему кластеры ротационных дефектов.

Основным направлением получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров является перевод их в состояние, характеризующееся параллельным расположением молекулярных цепей. Механические свойства при этом зависят от характера взаимного расположения цепей и степени их выпрямленности. Обычно при этом не достигается совершенная укладка цепей с образованием единой области трехмерного порядка: кристаллиты в ориентированном полимере имеют небольшую (10–100 нм) конечную величину и связаны друг с другом отрезками молекул, принимающих участие в образовании разных кристаллитов. Количество и конформационное состояние межкристаллитных проходных цепей определяет прочность полимера.

Получение информации о состоянии неупорядоченных областей затруднительно, так как их содержание в ориентированном материале мало ($\leq 15-20\%$). Однако изучая свойства кристаллитов, можно получать определенную информацию и о связанных с ними неупорядоченных областях. В частности, например, характеристики плавления кристаллитов могут существенно зависеть от количества и конформационного строения связывающих их молекул [1, 2].

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование методом ДСК термодинамических характеристик плавления ориентированных и ультраориентированных образцов ПЭ высокой плотности и их сопоставление с рентгеноструктурными и механическими характеристиками. В итоге удалось установить прямую связь между параметром кооперативности плавления и прочностью высокоориентированного ПЭ (предварительные данные были представлены на симпозиуме [3]).

Выбор ПЭ в качестве объекта исследования определялся тем, что именно для этого полимера достигнуты наибольшие успехи в получении ультраориентированного состояния.

Исследовали образцы ПЭ с $M_w=10^5-4,5 \cdot 10^6$, изготовленные в виде волокон, пленок, плетеных нитей или тонких стержней шестью способами: I – многоступенчатой зонной вытяжкой нитей шиш-каббной структуры, полученных из перемешиваемого раствора по методу [4, 5]; II – многоступенчатой зонной вытяжкой пленок, полученных из геля способом [6]; III – многоступенчатой зонной вытяжкой волокон, полученных тем же способом [7, 8]; IV – путем твердофазной экструзии [9] монокристаллических матов с шестикратной фильерной вытяжкой и последующей ориентационной вытяжкой [10]; V – твердофазной экструзией медленно закристаллизованного расплава [9]; VI – многоступенчатой зонной вытяжкой пленок, полученных глубокой закалкой расплава [11].

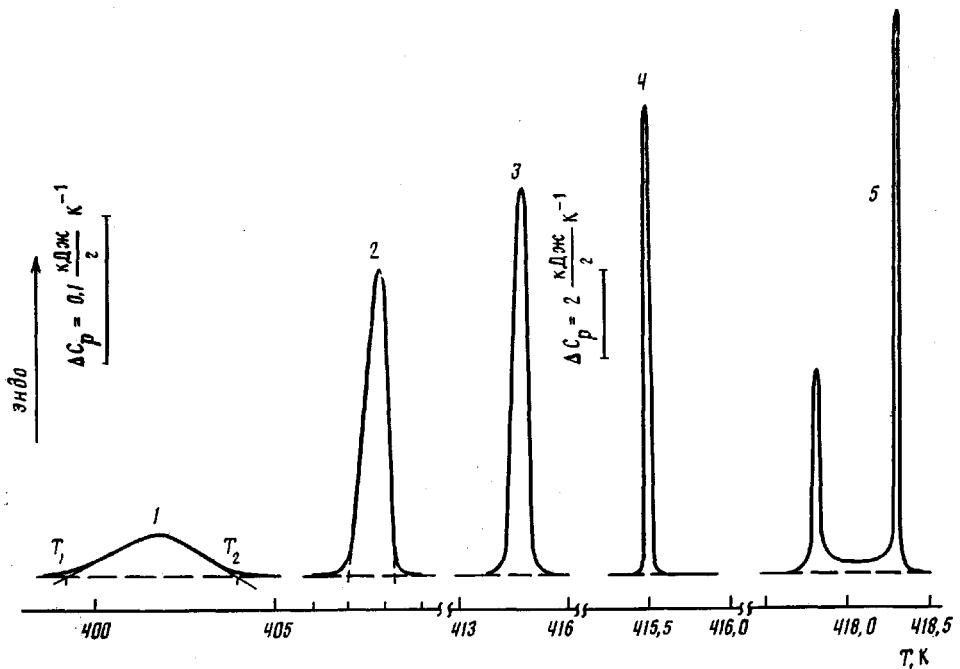


Рис. 1. Кривые ДСК образцов ПЭ в исходном и ориентированном состоянии, полученные при скорости нагревания $v=0,3$ К/мин. $\lambda=1$ (1), 30 (2), 60 (3), 150 (4) и 300 (5). Образцы получены способами VI (1, 2), III (3, 4) и IV (5)

Кратность вытяжки λ изменялась от 2 до 300. В таблице приведены значения M_w , наибольшие в каждом случае величины λ и размеры (диаметр или толщина) образцов l .

Тепловые измерения выполняли на калориметре DSC-2 «Perkin – Elmer», про-калиброванном по температурам плавления индия (429,8 К) и льда (273,1 К) и теплоемкости сапфира. Известно, что значения температуры $T_{\text{пл}}$, соответствующей максимуму эндотермического пика плавления на кривой ДСК, а также интервала плавления $\Delta T_{\text{пл}}=T_2-T_1$ (рис. 1), полученные при одной скорости нагревания v , могут быть существенно завышены вследствие термического запаздывания (при больших v) или структурной нестабильности полимерных образцов (при малых v). При этом погрешность возрастает пропорционально $v^{1/2}$ и массе образца m [2, 12].

Ввиду этого истинные значения $T_{\text{пл}}^{\text{и}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{и}}$ определяли сканированием при разных $v=0,3-20$ К/мин и экстраполяцией линейных зависимостей $T_{\text{пл}}(v^{1/2})$, $T_1(v^{1/2})$ и $T_2(v^{1/2})$ к $v=0^1$. Для уменьшения разброса данных образцы ПЭ массой $m=0,01-0,1$ мг помещали в капсуле в теплопроводящую среду (сплав Вуда с $T_{\text{пл}}=346$ К) в свободном состоянии.

Помимо температур по площади эндотермического пика определяли энталпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и степень кристалличности образцов $\chi_{\text{ДСК}}=\Delta H_{\text{пл}}/\Delta H_{\text{пл}}^0$, где $\Delta H_{\text{пл}}^0=4,1$ кДж на 1 моль СН₂-групп — энталпия плавления равновесного, совершенного кристалла ПЭ [13]. Данные ДСК использовали для оценки еще двух характеристик — параметра внутрицептической кооперативности плавления v и свободной энергии торцевых поверхностей кристаллитов γ .

Механические, рентгеноструктурные и тепловые характеристики ориентированного и ультраориентированного ПЭ, полученного различными способами

| Способ приготовления образца | M_w | λ | $l \cdot 10^{-3}$, нм | \bar{D}_{002} | \bar{D}_{110} | L , нм | σ , ГПа | E , ГПа | $T_{\text{пл}}^{\text{и}}$, К | $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{и}}$, К |
|------------------------------|------------------|-----------|------------------------|-----------------|-----------------|-------------|----------------|-----------|--------------------------------|---------------------------------------|
| | | | | нм | нм | | 293 К | | | |
| I | $1,5 \cdot 10^6$ | 2,5 | 5 | 65 | 15 | 56 | 5,0 | 110 | 414 | 0,4-0,5 |
| II | $3,5 \cdot 10^6$ | 200 | 5 | 80 | 20 | Отсутствует | 6,0 | 130 | 414 | 0,05-0,07 |
| III | $1,5 \cdot 10^6$ | 150 | 20 | — | — | » | 7,0 | 144 | 415 | 0,04-0,05 |
| IV | $4,5 \cdot 10^6$ | 300 | 10 | 55 | — | » | 6,0 | — | 417,5 | 0,05-0,07 |
| V | 10^5 | 25 | $3 \cdot 10^3$ | 32 | 14 | 25 | 0,5 | 70 | 408 | 1,8 |
| VI | 10^5 | 30 | 5 | 33 | 11 | Отсутствует | 1,5 | 66 | 409 | 0,3-0,4 |

¹ В случае ультраориентированных образцов очень малые $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{и}}$ экстраполяцией определить затруднительно, и принимали, что $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{и}}=\Delta T_{\text{пл}}$ при $v=0,3$ К/мин.

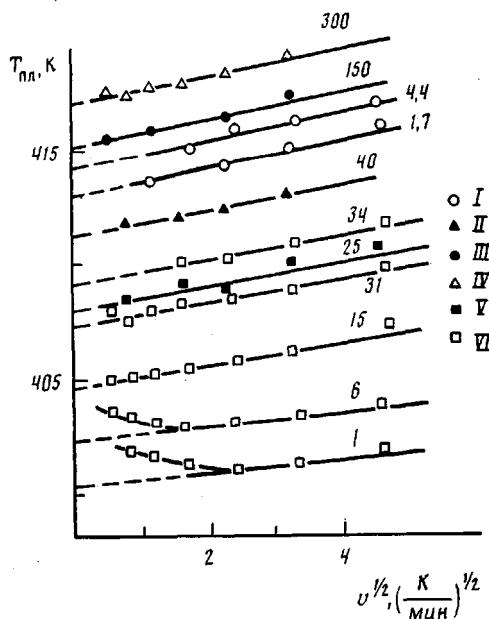


Рис. 2. Зависимость $T_{\text{пл}}$ от скорости нагревания образцов ПЭ, ориентированного способами I–VI; на кривых указана степень вытяжки

Рентгеноструктурный анализ в больших углах проводили на установке ДРОН-2 с изогнутым кварцевым монохроматором при использовании Mo_{α} -излучения. По уширению рентгенодифракционных пиков рассчитывали продольный (в направлении оси c) размер D_{002} и поперечный размер D_{110} кристаллитов. Расчет проводили по методу Хоземанна с введением дополнительной поправки на толщину образца [14]. По малоугловым фоторентгенограммам, полученным на установке ДРОН-2 с точечной коллимацией на Cu_{α} -излучении, определяли величину большого периода L (таблица).

Калориметрические данные. На рис. 1 даны примеры эндотермических пиков плавления на кривых ДСК исходного и по-разному ориентированного ПЭ, а на рис. 2 – зависимостей $T_{\text{пл}}$ ($v^{1/2}$). В таблице указаны истинные значения $T_{\text{пл}}^*$ и $\Delta T_{\text{пл}}^*$ образцов ПЭ, ориентированных шестью использованными способами.

Известно, что для плавления полимеров характерны размытость фазового перехода ($\Delta T_{\text{пл}}$ достигает иногда $\geq 10 \text{ K}$) и пониженные, зависящие от условий кристаллизации температуры $T_{\text{пл}} < T_{\text{пл}}^*$, где $T_{\text{пл}}^*$ – равновесная температура плавления «бесконечного» кристалла [13]. Из рис. 1 видно, что это справедливо и для изотропного ПЭ; с повышением λ значение $T_{\text{пл}}$ возрастает, а пик плавления сужается и увеличивается по высоте.

Ранее было показано [15, 16], что ультраориентированный ПЭ плавится при четко фиксированной температуре («в точке»). Так, пики 4 и 5 на рис. 1 действительно имеют ширину $\Delta T_{\text{пл}} \approx 0,05 \text{ K}$; они на два порядка уже и на два порядка выше, чем у исходного ПЭ. Важно, что при этом достигается величина $T_{\text{пл}}^* = T_{\text{пл}}^*$; последняя для ПЭ по разным данным [13, 17, 18] равна $416 \pm 2 \text{ K}$. Следовательно, ультраориентированный ПЭ (образцы III и IV) плавится при равновесной температуре и фактически в нулевом интервале плавления, т. е. подобно кристаллам твердых тел других классов. Достигаемые значения $T_{\text{пл}}^*$ и $\Delta T_{\text{пл}}^*$ соответствуют ожидавшимся для гипотетических идеальных монокристаллов ПЭ. Однако при этом фиксируемая степень кристалличности $\chi_{\text{ДСК}}$ данных образцов во всех случаях не превышала все же 85–90 %.

С ростом степени ориентации ПЭ экспериментальные зависимости $T_{\text{пл}}(v^{1/2})$ закономерно смещались к высоким температурам без существенного изменения их наклона (рис. 2). Отклонения этих зависимостей от линейности наблюдали лишь на начальных стадиях вытяжки при малых v ,

т. е. в условиях, когда формирующаяся фибриллярная кристаллическая структура еще нестабильна. Эффект термического запаздывания при переходе от $v \approx 0$ к $v = 20$ К/мин благодаря использованию теплопроводящей среды и образцов малой массы составлял всего 2–3 К.

Другой эффект, наблюдавшийся на «свободных» и фиксированных ультраориентированных образцах ПЭ типа III [15, 16], это проявление теоретически предсказанных Флори [13] двух стадий плавления: нарушения (снижения) межмолекулярной упорядоченности и внутримолекулярного перехода от выпрямленной (*транс*-) конформации молекул в кристаллите к статистическим клубкам в расплаве. Как видно из рис. 1, при $v = 0,3$ К/мин на «свободных» образцах типа IV ($\lambda \approx 300$) также наблюдается разделение узкого пика плавления на два пика шириной по 0,05–0,07 К с интервалом между ними $\sim 0,5$ К. При повышенных скоростях нагревания и (или) массах образцов такого разделения не происходит ввиду методического уширения и перекрывания пиков.

Два уширенных пика наблюдали также при плавлении фиксированных волокон из высокоориентированного ПЭ в работах [19, 20], причем связывали их с переходом из орторомбической структуры кристаллитов в гексагональную, а затем последней – в расплав. Возможно, что и в случае «свободных» образцов это имеет место; такое объяснение не противоречит первому, поскольку гексагональная структура, действительно, характеризуется снижением межмолекулярным взаимодействием, повышенными удельным объемом и молекулярной подвижностью. Оценку $T_{\text{пл}}^{\text{u}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{u}}$ ультраориентированных образцов в случае указанного дублета плавления производили по пику II.

Согласно уравнению Томсона – Гиббса,

$$T_{\text{пл}}^{\text{u}} = T_{\text{пл}}^{\circ} \left(1 - \frac{2\gamma_i}{\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} \rho_k \bar{D}_{002}} - \frac{4\gamma}{\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} \rho_k \bar{D}_{110}} \right), \quad (1)$$

где γ – свободная энергия боковых поверхностей кристаллитов (для ПЭ ~ 10 эрг/см² [13]). Поскольку значения \bar{D}_{002} и \bar{D}_{110} в процессе многократной вытяжки претерпевают относительно небольшие изменения, рост $T_{\text{пл}}^{\text{u}}$ и особенно равенство $T_{\text{пл}}^{\text{u}} = T_{\text{пл}}^{\circ}$ можно объяснить в основном снижением свободной энергии поверхностей кристаллитов, в особенности γ_i , в предельном случае – почти до нуля. Это свидетельствует о практическом исчезновении структурных границ раздела (отсутствие складчатых цепей и т. п.) в ультраориентированном ПЭ.

Плавление полимерного кристаллита начинается с боковой грани от места дефекта (конца цепи и др.) и протекает путем последовательного отделения выпрямленных цепей в направлении, перпендикулярном оси с кристаллита [13]. Минимальную последовательность v повторяющихся звеньев в цепи, переходящую как целое из кристаллита в свернутое состояние статистического клубка в расплаве, условно можно отнести к «кинетической единице», а сам переход – к «элементарному акту» процесса плавления. Величина v является параметром внутрицепной кооперативности перехода типа порядок – беспорядок [21, 22]. Оценку v можно произвести по формуле

$$v = 2R(T_{\text{пл}}^{\text{u}})^2 / \Delta T_{\text{пл}}^{\text{u}} \cdot \Delta H \quad (2)$$

Здесь R – газовая постоянная, а v определяется прежде всего вариацией ширины интервала плавления² и скачком энталпии в переходе, имеющем смысл изменения энергии межмолекулярного взаимодействия в расчете на повторяющееся звено; в первом приближении $\Delta H \approx \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$.

Безразмерный параметр v выражается числом СН₂-групп в *транс*-участке цепи ПЭ, одновременно участвующих в акте плавления. Если умножить v на длину единичной связи С–С в нм, то этот параметр можно сопоставлять с параметрами надмолекулярной структуры.

Оказалось, что у изотропного ПЭ с разной предысторией параметр $v \approx \bar{D}_{002} \approx 10–20$ нм и близок к толщине ламеллярных кристаллитов [23]

² В некоторых случаях следует также учитывать и вторую физическую причину повышенных значений $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{u}}$ – значительную дисперсию размеров кристаллитов.

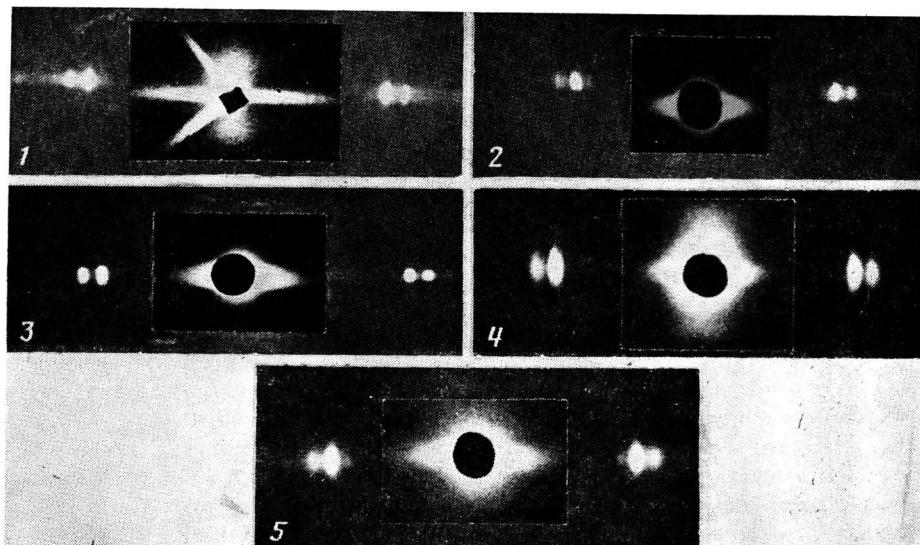


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы (центральные вклейки) и большеугловые экваториальные рефлексы образцов ПЭ, ориентированных способами I (1), II (2), IV (3), V (4) и VI (5)

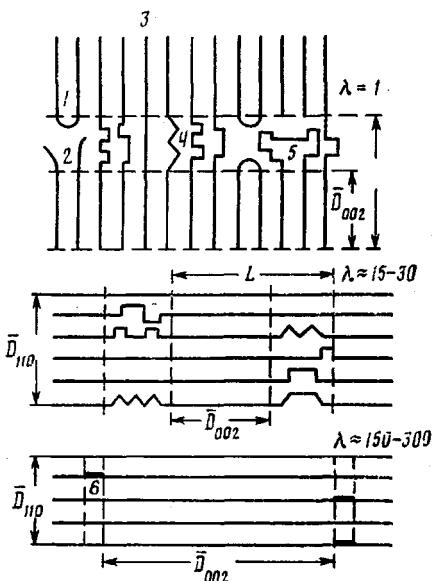
Вместе с тем оценки для ориентированных и ультраориентированных образцов ПЭ показывают, что по мере вытяжки v возрастает намного сильнее, чем продольный размер кристаллитов, и достигает значений $2 \cdot 10^3$ нм. Ниже этот результат рассматривается в связи со структурными данными и прочностью.

Тепловые характеристики плавления ультраориентированного ПЭ соответствуют ожидаемым для монокристалла. Рентгенодифракционное исследование в малых углах свидетельствует об исчезновении меридиональных рефлексов в ориентированном (образец VI) и ультраориентированном ПЭ (II, IV), их интенсивность пропорциональна квадрату разности плотностей кристаллитов и разделяющих их областей беспорядка (рис. 3). Это также позволяет предполагать наличие в данных образцах «бесконечных» областей трехмерного порядка (в образцах I и V наблюдаются малоугловые рефлексы). Однако расчет продольных размеров кристаллитов D_{002} по уширению большеугловых рентгеновских пиков (рис. 3) показывает, что даже при достижении предельных кратностей вытяжки (образцы II–IV) D_{002} не превышает 60–80 нм, что на ~ 2 порядка меньше величины параметра внутрицепной кооперативности плавления $v \approx 2 \cdot 10^3$ нм, рассчитанного по термодинамическим характеристикам плавления и характеризующего длину распрямленных участков цепей. Кроме того, наблюдаемые значения $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{н}} \ll 1$ К указывают также на отсутствие существенной дисперсии длин кристаллитов.

Принимая во внимание эти два, казалось бы, противоречивых обстоятельства, а также то, что параметр v по порядку величины сопоставим с длиной цепи, остается предположить: в ультраориентированном ПЭ макромолекулы почти полностью выпрямлены и каждая из них проходит через десятки кристаллитов и межкристаллитных областей. При этом нарушения трехмерного порядка в межкристаллитных областях должны ограничиваться, очевидно, лишь дефектами молекулярной упаковки типа дисклиниаций с поворотом участков цепей (непараллельность плоскостей зигзагов). Такие дефекты нарушают межцепной порядок в экваториальной плоскости, и поэтому рентгеновский метод воспринимает межкристаллитные области в ультраориентированном ПЭ как неупорядоченные, а ДСК, судя по найденным значениям $T_{\text{пл}}^{\text{н}} = T_{\text{пл}}^{\circ}$, $\Delta T_{\text{пл}}^{\circ} \rightarrow 0$, $v \approx 2 \cdot 10^3$ нм, $\gamma_i \rightarrow 0$ и $\kappa \approx 90\%$, — как дефектный монокристалл.

Идея о наличии в ориентированном ПЭ протяженных *транс*-последовательностей, проходящих в одной микрофибрилле несколько областей:

Рис. 4. Схемы молекулярного строения межкристаллитных областей в изотропном ($\lambda=1$), ориентированном ($\lambda \approx 15-30$) и ультраориентированном ПЭ ($\lambda \approx 150-300$): 1 — регулярные петли, 2 — свободные концы молекул, 3 — выпрямленные участки цепей, 4 — изогнутые проходные цепи с конформационными дефектами, 5 — свободные петли, 6 — ротационные (дисклинационные) дефекты



порядка и беспорядка, уже высказывалась некоторыми авторами. В частности, на основании превышения среднего продольного размера кристаллитов над величиной большого периода L предполагалось существование кристаллических мостиков, соединяющих ≥ 2 кристаллитов в одной микроФибрилле [24]. В то же время было показано, что превышение D_{002} над L не обязательно обусловлено появлением заметно более длинных кристаллитов, а может быть объяснено вкладом в интенсивность рефлекса 002 интенсивности одномерной дифракции на протяженных *транс*-последовательностях, проходящих из одного кристаллита в другой и не объединенных в области трехмерного порядка; длина таких линейных систем по расчетам не превышала 50 нм, а их минимальное содержание в образце составляло 5–10% [25].

В исследованном ультраориентированном ПЭ длина линейных *транс*-последовательностей v в намного выше и охватывает практически целиком всю молекулу. В итоге такой материал может рассматриваться уже как дефектный одномерный кристалл, содержащий в малой части объема классеры ротационных дефектов, нарушающих совершенный кристаллический порядок (рис. 4).

В образцах V и VI, имеющих меньшую M_w и полученных не из раствора, а из расплава, такого состояния достичь не удается. Величина D_{002} в них также превышает L , но v в намного меньше, чем в образцах II–IV. Строение межкристаллитных промежутков в образцах V, судя по наличию заметной интенсивности малоуглового рефлекса (рис. 3), значительно менее совершенено. Наряду с *транс*-последовательностями там присутствуют концы цепей, концентрация которых выше, чем в образцах II–IV, и различные конформационные дефекты (рис. 4, $\lambda \approx 15-30$), хотя степень свернутости цепей намного меньше, чем в изотропном ПЭ (рис. 4, $\lambda=1$). В последнем соответствие $v \approx D_{002}$ определяется действительно неупорядоченным и сложным конформационным строением межкристаллитных областей. Разнодлинность отрезков цепей, присутствие регулярных и длинных петель и др. определяют в изотропном ПЭ широкое распределение температур размораживания сегментальной подвижности и проявление четырех областей релаксации [26].

Таким образом, термодинамический параметр v оказывается по существу мерой ориентации подавляющего числа цепей и должен быть связан с прочностью σ .

На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости $T_{пл}^{\alpha}$, $\chi_{док}$ и σ от кратности вытяжки ПЭ для образцов типа II–VI. Видно, что первые два параметра повышаются с ростом λ , но не симметрично с прочностью. Так, $T_{пл}^{\alpha}$ выходит на уровень $T_{пл}^{\alpha}=416 \pm 2$ К уже при $\lambda=60$, величина $\chi=85-$

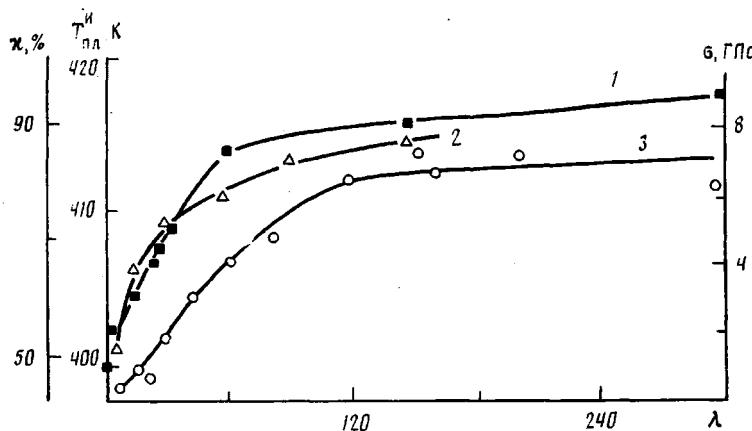


Рис. 5. Зависимости температуры плавления (1), степени кристалличности по данным ДСК (2) и прочности при 293 К (3) от кратности вытяжки для образцов ПЭ, полученных методами II–VI

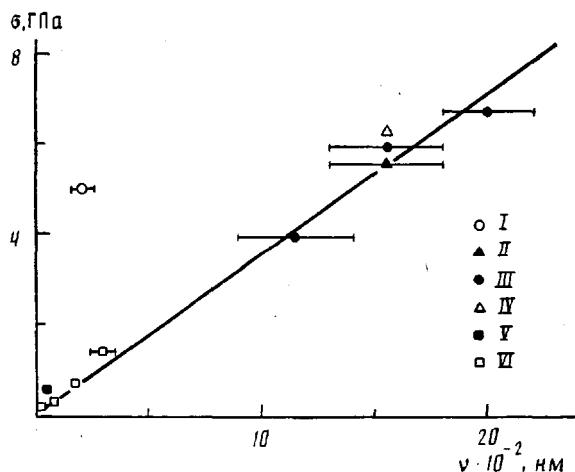


Рис. 6. Зависимость прочности ориентированного и ультраориентированного ПЭ от величины параметра внутрицепной кооперативности v

87% при $\lambda=90$, а прочность σ достигает при 293 К предельной величины 6–7 ГПа при $\lambda=120$ и не изменяется затем вплоть до $\lambda=300$. Согласно работе [7], при 77 К на образцах III достигаются значения $\sigma=10$ ГПа и $E=210$ ГПа, сравнимые с теоретическими значениями $\sigma_t=20$ –30 ГПа и $E_t=240$ –250 ГПа [7, 8, 27], а для части образцов типа II такие прочности ($\sigma \approx 10$ ГПа) достигались даже при 293 К [5]. Как видно из таблицы, у образцов V и VI с относительно низкой M_w , закристаллизованных в исходном состоянии из расплава и характеризующихся средними степенями вытяжки λ , значения σ и E наименьшие.

Для исследованных образцов ПЭ всех типов, кроме одного, существует линейная корреляция между прочностью σ и параметром внутрицепной кооперативности плавления v (рис. 6). Исключение составили образцы I, имеющие своеобразную композиционную (шиш-кебабную) структуру, ориентирующиеся уже в процессе приготовления исходных образцов из перемешиваемого раствора и вытягивающиеся дополнительно при зонной вытяжке лишь в 2–4 раза. При этом образуется микрофибриллярная матрица с не очень совершенными межкристаллитными областями (интенсивность малоуглового рефлекса $\neq 0$), армированная кристаллитами из выпрямленных цепей, связанных с матрицей.

Таким образом, как и предполагалось, именно параметр v как характеристика транс-состояния проходных цепей в ориентированном ПЭ имеет

прямую связь с прочностью. Необычность этого результата состоит в обнаружении прямой корреляции между характеристиками плавления и прочностью ориентированных и ультраориентированных полимеров.

Список литературы

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 238 с.
2. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., 1990. 254 с.
3. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1986. С. 132.
4. Smook J., Toorts J., van Hatten P., Pennings A. // Polymer Bull. 1980. V. 2. № 2. P. 293.
5. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Цепке Д., Хирте Р., Вайгель П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 210.
6. Smith P., Lemstra P. // J. Macromol. Chem. Short Commun. 1979. № 180. Р. 2983.
7. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Шмикк Г. Н., Фролова И. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 352.
8. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичева В. П., Фролова И. Л., Шмикк Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.
9. Porter R., Southern J., Weeks N. // Polymer Engng Sci. 1975. V. 15. № 4. Р. 313.
10. Kanamoto T., Tsaruta A., Tanaka K., Takeda M., Porter R. // Polymer J. 1983. V. 15. № 4. Р. 327.
11. Ганн Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Будтоев В. П., Пономарева Е. Л., Мясников Г. Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1658.
12. Illers K. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. Р. 911.
13. Wunderlich B. Macromolecular Physics. Crystal Melting. V. 3. N. Y., 1980. 361 р.
14. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
15. Bershtein V. A., Savitsky A. V., Egorov V. M., Gorshkova I. A., Demicheva V. P. // Polymer Bull. 1984. V. 12. Р. 165.
16. Берштейн В. А., Савицкий А. В., Егоров В. М., Демичева В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 113.
17. Годовский Ю. К. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 607.
18. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойство полимеров. Л., 1986. С. 191.
19. Pennings A., Zwijnenburg A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 6. Р. 1011.
20. Smook J., Pennings A. // Colloid and Polymer Sci. 1984. V. 262. № 9. Р. 712.
21. Flory P. // Proc. Royal Soc. 1961. V. 49. № 151. Р. 105.
22. Френкель С. Я. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 127.
23. Марихин В. А., Берштейн В. А., Егоров В. М., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983.
24. Капаччио Д., Гибсон А., Уорд И. // Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиферри А., Уорда И. Л., 1983. С. 42.
25. Чевалун С. Н., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 18.
26. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
27. Holliday L. // Structure and Properties of Oriented Polymers./Ed. by Ward I. L., 1975.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
15.01.90

V. A. Bershtein, V. M. Yegorov, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova

RELATION BETWEEN THE PARAMETER OF MELTING COOPERATIVITY, STRUCTURE AND STRENGTH OF ULTRAORIENTED POLYETHYLENE

Summary

The melting characteristics, structure and strength of linear PE samples having the degrees of stretching λ -2-300 attained by six ways have been studied by DSC, mide- and small-angle X-ray analysis and mechanical methods. The strength of PE ranged from 0.5 to 7 GPa is proportional to the parameter of the intrachain melting cooperativity. Ultraoriented PE has a structure close to that of the uniaxial monocrystal containing clusters of rotational defects.