

4. Vonk C. G. // FFSAXS. Version 5. Program for the Processing of Small Angle X-Ray Scattering Data. Geleen. Netherlands. 1981. 83 p.
5. Matsumura K., Fukumoto O. // J. Polymer Sci. A-1. L971. V. 9. № 2. P. 471.
6. MacKnight W. J., McKenna L. W., Read B. E., Stein R. S. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 4. P. 1122.
7. Harthcock M. A. // Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engng. 1985. V. 553. P. 245.
8. Самойлов С. М., Аулов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 984.
9. Вундерлих Б. // Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. 623 с.
10. Hjertberg T., Lakso J.-E. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 37. P. 1287.

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

Поступила в редакцию
15.11.89

УДК 541.64:539.2:532.58

© 1990 г. Л. Г. Казарян, А. Е. Азиэль, Л. А. Зезина,
А. А. Хардян, Х. Г. Айвазян

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНА
НИЗКОЙ И ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В АППАРАТУРЕ ТИПА
НАКОВАЛЕН БРИДЖМЕНА**

Деформация ПЭВП при одноосном сжатии под высоким давлением на первоначальной стадии приводит к фазовому переходу кристаллической структуры из ромбической в моноклинную сингонию с большей плотностью упаковки, хотя общая степень кристалличности и размеры кристаллитов при этом уменьшаются. Дальнейшее увеличение давления как в ПЭВП, так и в ПЭНП способствует резкому уменьшению степени кристалличности, уменьшению размеров кристаллитов и появлению разупорядоченной гексагональной структуры.

В последние годы резко возрос интерес к изучению процессов, протекающих под действием высокого давления в сочетании с деформацией сдвига (ВД+ДС). Исследования показали, что при ВД+ДС в аппарате типа наковален Бриджмена твердофазные химические реакции идут с аномально высокими скоростями (вплоть до взрывных) [1–3]. В этой связи представляется интересным изучить физические изменения веществ, подвергнутых ВД+ДС.

В настоящей работе на аппарате типа наковален Бриджмена исследовали влияние высокого давления на структурные изменения пленок из ПЭНП марки 10803-020 и ПЭВП марки 27785. Пленки изготавливали на лабораторном прессе. Полимер выдерживали при температуре на 5° выше температуры плавления в течение 10 мин, затем 10 мин прессовали под давлением 2,8 МПа при той же температуре. Образец медленно охлаждали до комнатной температуры без снятия давления. Из полученных пленок вырубали шайбы нужного диаметра.

Структуру в пленках ПЭНП и ПЭВП изучали методом рентгеноструктурного анализа. Съемки проводили на дифрактометре ДРОН-3 с ионизационной регистрацией и на аппарате УРС-60 в камере РКВ с фотографической регистрацией, излучение $\text{Cu}K\alpha$ с Ni-фильтром.

Кристалличность оценивали путем выделения интенсивности рассеяния от кристаллической фазы из общей кривой рассеяния. Максимум кривой рассеяния от аморфной фазы располагали под углом 20°40', что в пересчете на межплоскостное расстояние составляет 4,25 Å. Размеры кристаллитов оценивали по формуле Шеррера.

Ориентация кристаллитов в изученных пленках ПЭВП и ПЭНП зависит в основном от методики приложения внешнего давления. Наложение

Структурные изменения в ПЭ в зависимости от величины давления

давление, ГПа	$\delta_{\text{исх}}/\delta^*$	Структура **	$K, \%$	$a_{110}, \text{\AA}$
ПЭВП				
0	1	P	75	430
0,67	2	M	60	200
0,75	3,5	M	60	200
0,75 (взрыв)	12	M	55	180
2,5	8,5	M+Г	52	150
ПЭНП				
0	1	P	40	180
0,3	3	P	37	115
0,3 (взрыв)	20	P+Г	30	100
0,67	3	P+Г	34	100
2,5	6	P+Г	26	100

* Толщина образца.

** P — ромбическая, M — моноклинная, Г — гексагональная.

внешнего давления в условиях расплющивания образца и его свободного вытекания из боковой области (схема наковален Бриджмена) приводит к сильной ориентации полимерных цепей. Центральная часть образца менее ориентирована, периферийная часть — больше. В центре наблюдается плоскостная текстура кристаллитов, полимерные цепи расположены в плоскости пленки. Край имеет аксиально-плоскостную текстуру кристаллитов. Наблюдается преобладающая ориентация полимерных цепей вдоль радиуса круга по направлению деформации пленки. Подробно эта текстура рассмотрена в работе [4].

Структура, которая формируется в пленках, определяется величиной внешнего давления. Известно, что в процессе пластической деформации происходит разрушение исходной структуры и ее последующая рекристаллизация. При этом степень кристалличности, размеры упорядоченных областей, а также кристаллография зависят от температуры среды, плюс те тепловые эффекты, которыми сопровождается процесс деформации. Поскольку приложение внешнего давления способствует понижению сегментальной подвижности, что эквивалентно понижению температуры среды, деформация при этом сопровождается падением степени кристалличности как в ПЭВП, так и в ПЭНП.

При давлении 2,5 ГПа кристалличность K ПЭВП падает от исходного значения 75 до 52%, а в ПЭНП от 40 до 26%. Существенно падают и размеры кристаллов a_{110} (таблица). В кристаллической структуре ПЭВП наблюдается фазовый переход из ромбической сингонии в моноклинную. Такой фазовый переход при деформации образца под давлением был обнаружен в работе [4], однако расшифровки структуры не было проведено. Поскольку рентгенограммы образцов, полученных нами, достаточно информативны, появилась реальная возможность расшифровать эту структуру.

На рис. 1 и 2 представлены дифрактограммы для ПЭНП и ПЭВП соответственно. Кривая 1 (рис. 2) представляет собой дифрактограмму исходного ПЭВП с двумя рефлексами, соответствующими отражениям от плоскостей 110 и 200 в ромбической пространственной решетке с межплоскостными расстояниями 4,095 и 3,708 Å. Кривая 2 является дифрактограммой ПЭВП, деформированного при 0,67 ГПа. На этой кривой наблюдается пять рефлексов с межплоскостными расстояниями 4,53; 4,12; 3,87; 3,70 и 3,53 Å. Указанные межплоскостные расстояния не укладываются в известную моноклинную ячейку ПЭ [5].

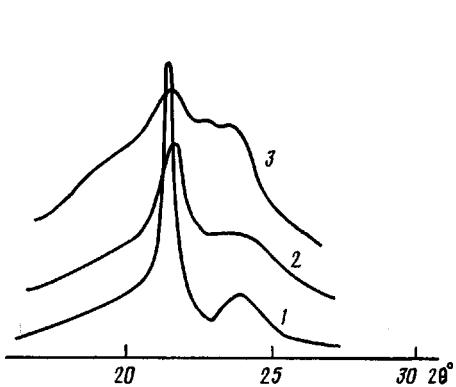


Рис. 1. Дифрактограммы исходного ПЭВП (1), а также образцов ПЭВП, деформированных при 0,6 (2) и 0,9 ГПа (3)

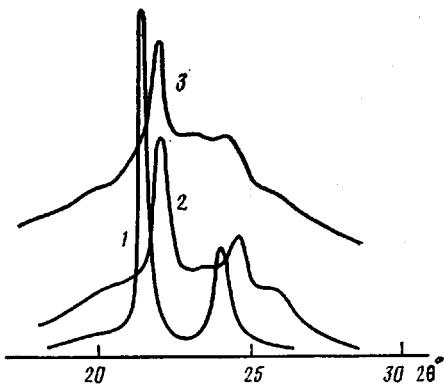


Рис. 2. Дифрактограммы исходного ПЭНП (1), а также образцов ПЭНП, деформированных при 0,3 (2) и 0,6 ГПа (3)

Было проведено индицирование новой ячейки ПЭВП, при этом исходили из пожелания сохранить индексы (ориентацию осей) ромбической ячейки. В связи с этим рефлексы с близкими расстояниями d получили те же индексы, что и в ромбической ячейке. Рефлексам $d=4,12$ и $3,73$ Å приписаны индексы 110 и 200, а двум новым рефлексам с $d=4,53$ и $3,53$ Å – соответственно индексы 010 и 110. При расчете параметров элементарной ячейки было сделано предположение, что упаковка вдоль оси c не изменилась. Во всех известных структурах ПЭ период вдоль оси c вообще не меняется, меняются углы между осями от 90 до 107° , такая триклинная ячейка наблюдается в монокристаллах ПЭ [6]. Поскольку рефлексы с первой слоевой линии должны иметь $d \sim 2,54$ Å и меньше, а изменение углов между осями от 90 до 107° влияет на эту величину незначительно, можно считать, что все наблюдаемые рефлексы – экваториальные. В результате для ПЭВП, закристаллизированного при деформации под большими давлениями, были получены следующие параметры элементарной ячейки. Моно: $a=7,52$ Å, $b=4,60$ Å, $c=2,54$ Å, $\gamma=100^\circ$, $n=2$ (число полимерных цепей в элементарной ячейке), плотность кристаллитов $\rho_k=1,074$ г/см³. Эта кристаллографическая ячейка отличается от исходной ромбической ($a=7,404$ Å, $b=4,93$ Å, $c=2,54$ Å, $\rho_k=-0,996$ г/см³) тем, что меняется угол между кристаллографическими осями a и b от 90 до 100° и уменьшается период вдоль оси b , соответственно уменьшается объем элементарной ячейки и растет плотность кристаллитов.

Таким образом, в ПЭВП при наложении внешнего давления происходит скольжение слоев полимерных цепей относительно друг друга, что приводит к формированию новой кристаллической структуры с большей плотностью упаковки. Эта структура оказывается стабильной после снятия давления.

Рефлекс с межплоскостным расстоянием 3,87 Å не укладывается в новую ячейку. Интенсивность этого рефлекса увеличивается с повышением давления, в то время как интенсивность остальных рефлексов с ростом давления падает. Такое разное поведение интенсивности рефлексов дает основание отнести рефлекс с $d=3,87$ Å к другой структурной модификации. Характерно то, что этот новый рефлекс проявляется также и на рентгенограммах образцов ПЭНП, подвергнутых большим давлениям, хотя в ПЭНП нет фазового перехода из ромбической сингонии в моноклинную. Поскольку межплоскостное расстояние $d=3,87$ Å по своему положению находится между значениями $4,14 > 3,87 > 3,73$, можно пред-

положить, что эта фаза имеет разупорядоченную гексагональную структуру.

Деформация ПЭВП при одноосном сжатии под давлением на первоначальной стадии приводит к фазовому переходу кристаллической структуры из ромбической в моноклинную сингонию с большей плотностью упаковки, хотя общая степень кристалличности и размеры кристаллитов при этом уменьшаются. Дальнейшее повышение давления деформации как в ПЭВП, так и в ПЭНП приводит к резкому уменьшению степени кристалличности, уменьшению размеров кристаллитов и к появлению разупорядоченной гексагональной структуры.

Рассмотрим структуру образцов, в которых был инициирован взрыв высоким давлением. Из таблицы видно, что K и a_{110} меньше, чем в образцах, деформированных при тех же давлениях без взрыва. Полимерные цепи в пленках ориентированы, степень ориентации невелика, несмотря на очень большие величины деформации. В пленках нет круговой симметрии в ориентации, наоборот, ориентация кристаллитов в пленках имеет единое направление (аксиальная текстура с осью c). Два куска, вырезанные из одной пленки вдоль радиуса в двух взаимно перпендикулярных направлениях, имеют ориентацию полимерных цепей, ортогональную друг другу. Это означает, что при взрыве происходит деформация случайно оставшегося между наковальнями участка полимера, с образованием односторонней текстуры. Наблюдаемые изменения в ориентации и упорядоченности структуры свидетельствуют о том, что при взрыве происходит переориентация кусков полимера, случайно оставшихся между наковальнями Бриджмена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 897.
2. Ениколопян Н. С., Вольева В. Б., Хзардженян А. А., Ершов В. В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1165.
3. Ениколопян Н. С., Хзардженян А. А., Гаспарян Э. Э., Вольева В. Б. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1151.
4. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2136.
5. Seto I. // J. Appl. Polymer Phys. 1968. V. 7. № 1. P. 31.
6. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М., 1976. 623 с.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
06.12.89

Институт синтетических
полимерных материалов
АН СССР

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. Л. В. Вахтангишвили, Н. М. Беломоина,
Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Х. Раубах, Б. Фальк

ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ НА ОСНОВЕ 2,3-ДИ(3,4-ДИАМИНОФЕНИЛ)ХИНОКСАЛИНА

Путем ряда последовательных превращений ДДТ синтезирован не описанный ранее бис-(*o*-фенилендиамин)-2,3-ди(3,4-диаминофенил)хинооксалин. Взаимодействием его с различными бис-(α -дикетонами) получен ряд новых полифенилхинооксалинов. Синтезированные полимеры растворимы в тех же растворителях, что и описанные ранее полифенилхинооксалины, однако обладают повышенными тепло- и термостойкостью.

Продолжая ранее начатые исследования в области полигетероариллевнов на основе производных ДДТ [1–5], мы предприняли попытку применения 2,3-ди(3,4-диаминофенил)хинооксалина (IX) в качестве мономе-