ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 33 1991 № 5

УДК 541.64 : 539.199

© 1991 г. С. Г. Карпова, А. А. Попов, Г. Е. Заиков

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ ДИНАМИКУ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНАХ

(Обзор)

Ориентированные образцы ПЭ и ПП изучали в условиях механического, температурного и окислительного воздействия. Установлен сложный характер изменения молекулярной подвижности при статическом нагружении ориентированных полиолефинов. Обнаружено влияние деформации, степени вытяжки, ММР и ММ на величину и направление этого изменения. На начальном этапе окисления происходит значительное улучшение механических свойств. При высоких степенях окисления характер зависимости молекулярной подвижности от обратимой деформации для высокоориентированных образцов со средней ММ и узким ММР меняется на противоположный. В области 40° в ПЭ и 60° в ПП обнаружен релаксационный переход. После озонного окисления при >95°, а также окисления в нагруженном состоянии и последующего отжига (при температуре релаксационного перехода) этот переход не обнаруживается.

Изучение свойств полимерных волокон и пленок в ориентированном состоянии — важная задача прикладной физики полимеров, так как именно в этом состоянии они находят огромное практическое применение. Особое значение в настоящее время приобретает изучение свойств ориентированных гибкоцепных полимеров. Интерес к этим полимерам обусловлен еще и тем, что в последние годы они служат исходным материалом для получения высокопрочных и высокомодульных волокон и пленок. Поскольку полимерные изделия, как правило, эксплуатируются в условиях механических напряжений, температурного и окислительного воздействия, для решения многих задач важно выявить влияние этих факторов на основные свойства полимерных материалов.

Физические и эксплуатационные свойства полимеров, скорость и механизм протекающих в них химических реакций в значительной степени определяются релаксационными свойствами макромолекул и динамикой низкомолекулярных добавок. Поэтому детальное исследование молекулярной динамики в ориентированных полиолефинах (ПО), выявление основных закономерностей ее изменения в условиях внешнего воздействия на полимерный материал — важная и актуальная проблема физики и механики полимеров. Такие исследования необходимы для разработки теории деструкции и стабилизаци нагруженных ПО и прогнозирования срока их службы.

В настоящее время для изучения динамики молекулярных движений широко применяют в основном два метода — ЯМР- и ЭПР-спектроскопия. Первый метод позволяет изучать динамику среднемасштабных движений участков макромолекул с частотой $\geqslant 10^4$ Гц. Второй метод дает возможность изучить мелкомасштабные движения полимерных цепей (3—4 мономерных звена). Подвижность полимерной матрицы и ее изменение при различного рода воздействиях тесно связаны с надмолекулярной структурой полимера. В свою очередь, структура полимеров по литературным данным [1—14] зависит от ММ, ММР, степени ориентационной вытяжки и ряда других факторов.

Структурные исследования показали [13], что наиболее высокая доля предельно выпрямленных цепей в полимерах со сравнительно невысокой ММ (M_v=4·10⁴) и составляет ~10% от числа цепей, выходящих из кристаллического сердечника. При ориентационной вытяжке доля таких цепей возрастает [2—6,14], в значительной степени меняется структура и строение аморфных и кристаллических областей, что приводит к изменению комплекса физико-механических и динамических свойств полимерного материала. Если структура и свойства ориентированных полиолефинов хорошо изучены, динамика молекулярных движений изучена еще недостаточно. Практически не изучено молекулярное движение в нагруженных полимерах, не выявлено влияние ММ, ММР, степени вытяжки на величину и характер изменения молекулярной подвижности при деформации. В настоящее время методом ЯМР исследовали лишь высокоориентированные полимерные образцы [15—17]. Показано, что деформация образцов ПП сопровождается ростом, деформация образцов ПЭ — замедлением молекулярной подвижности. Работы по изучению тепловых эффектов и структурных изменений при деформации показали, что величина и знак тепловых эффектов, степень разуплотнения аморфных областей зависит от ММР и ММ, степени ориентационной вытяжки [18]. Следовательно, можно ожидать, что и величина и характер изменения молекулярной подвижности также будут определяться этими параметрами, степенью ориентационной вытяжки [18, 19].

Кристаллиты и аморфные области в ориентированном полимере в общем случае не отвечают минимуму свободной энергии. Стремление аморфно-кристаллической системы к минимуму свободной энергии облегчается при отжиге полимера ниже температуры плавления, когда макромолекулы получают достаточную подвижность. На структуру аморфных областей при отжиге оказывают влияние два противоположных процесса: стремление макромолекул в аморфных областях принять конформацию цепи, соответствующую переохлажденному расплаву и распрямление проходных макромолекул вследствие их втягивания внутрь кристаллитов в процессе кристаллизации частичного расплава и изотермического утолщения складчатых кристаллитов. Количественное проявление этих двух процессов зависит от конкретной структуры аморфных областей, температуры и условий отжига [20]. Например, в образцах с узким ММР расплав частично кристаллизуется при температуре отжига.

Изотермическое утолщение в этих образцах протекает с втягиванием ненапряженных проходных цепей, а также тех молекул, которые обогатили аморфные области при частичном плавлении.

В образцах с широким ММР, содержащих большое количество низкомолекулярных фракций, не происходит кристаллизации расплава. Скорость изотермического утолщения очень мала вследствие высокой степени выпрямленности проходных цепей [20], в то время как в образцах с узким ММР эта скорость высока, так как проходные цепи имеют более свернутую конформацию. Характер изменения продольного размера кристаллита в ПЭ в изометрических условиях показывает [20], что при низких температурах отжига процесс граничного плавления преобладает над процессом изотермического утолщения, при более высоких температурах отжига увеличение продольного размера кристаллита заметно превосходит уменьшение размера в процессе граничного плавления.

В изотропных образцах ПЭ и ПП релаксационными методами [21—28] обнаружен переход при 40—70°. На основании ряда экспериментальных фактов [29—32] можно полагать, что и в ориентированных полимерах при этих температурах происходит релаксационный переход. Например, в интервале —150... —50° высокоориентированные образцы ПЭ характеризуются высокой стабильностью структуры (полимер имеет низкий отрицательный коэффициент линейного теплового расширения, слабо зависящий от температуры). Начиная с 50° этот коэффициент стремительно возрастает [18]. Подробные эффекты наблюдали и в высокомодульных волокнах ПП [31, 32]. В ориентированных образцах ПП, по данным метода ЯМР, начиная именно с 70° все цепи аморфной фазы находятся в вы-

сокоэластическом состоянии. На температурной зависимости удельной теплоемкости и параметров кристаллической решетки ориентированных образцов ПЭ при 40—60° наблюдали излом, что связано, как полагают авторы работы [30], с возбуждением поперечных изгибных колебаний молекул в кристаллитах. О размораживании подвижности в кристаллических областях свидетельствуют также результаты структурных исследований образцов ПЭ [28, 29]. Таким образом, анализ литературных данных показывает, что при отжиге как изотропных, так и ориентированных ПО происходят сложные структурные перестройки, сопровождающиеся изменением структурно-динамического состояния полимерной матрицы. Образование и кристаллизация расплава, изотермическое утолщение кристаллитов, размораживание подвижности в структурах из проходных предельно выпрямленных цепей — все это сложным образом влияют на динамическое состояние полимерной матрицы. Такое влияние практически не изучено.

Задачи прогнозирования сроков службы полимерных изделий, поиски оптимальных путей стабилизации полимеров требуют знания и учета влияния окисления на структуру и динамику полимерной матрицы и, главным образом, аморфной фазы, так как окисление в основном происходит именно в этих областях [33]. Глубина и скорость окисления полимеров в значительной степени определяются молекулярной подвижностью [34]. Определяющую роль на окислительные свойства полимера оказывает также структура. Уплотнение аморфных областей, замедление молекулярной подвижности при ориентационной вытяжке, например, приводят к значительным изменениям окислительных свойств [35]. Исследований же по влиянию озонного окисления на свойства полимеров практически нет.

Структура и динамика молекулярных движений в ориентированных ПО в нагруженном и ненагруженном состоянии. Для исследований были взяты полимеры со следующими молекулярными характеристиками

Полимер	ПЭ-1	ПЭ-2	ПЭ-3	ПЭ-4	ПП-1	ПП-2
$M_w \cdot 10^5$	1,47	3,0	0,4	70	1,3	3,0
M_w/M_n	2	10	2	2	2	10

Вкратце обсудим основны закономерности влияния ММ, ММР, степени ориентационной вытяжки на структуру и динамику молекулярных движений в ПО. Более полное описание таких исследований изложено в работах [36—38].

На рис. 1 и 2 и в табл. 1 представлены структурно-динамические характеристики исследуемых образцов. На основе этих данных можно заключить, что образцы как ПЭ, так и ПП со сравнительно низкой ММ (или широким ММР) характеризуются высокими значениями модуля E, сравнительно низкой молекулярной подвижностью, высокой степенью ориентации по сравнению с образцами ПЭ-1, ПЭ-4 и ПП-1. Однако структура последних существенно совершенствуется в процессе ориентационной вытяжки, в то время как для образцов ПЭ-2, ПЭ-3 и ПП-2 такие закономерности не характерны.

Наблюдается резкое различие и в поведении образцов под нагрузкой (рис. 3 и 4). Для образцов ПЭ-2, ПЭ-3 и ПП-2 независимо от λ зависимость подвижности от $\dot{\varepsilon}$ носит сложный характер. Деформация ПЭ до 6—7% и ПП до 10—11% приводит к увеличению и затем к замедлению подвижности. Для ПЭ-1, ПП-1 аналогичный характер имеет зависимость подвижности от деформации при растяжении образцов с невысокими степенями вытяжки (до λ=6—8), и для высоких λ характер такой зависимости меняется на противоположный.

Эксперименты по растяжению пленок в трех режимах нагружения (σ, ε const, ступенчатого нагружения) показали, что определяющим фактором в изменении молекулярной подвижности является деформация, а следовательно, структурные изменения в аморфных областях. Сведения о структурных изменениях были получены из данных метода рентгенографического анализа. Из этих данных следует, что при обратимом растяжении аморфные области разуплотняются (рис. 4). Причем при сопоставлении

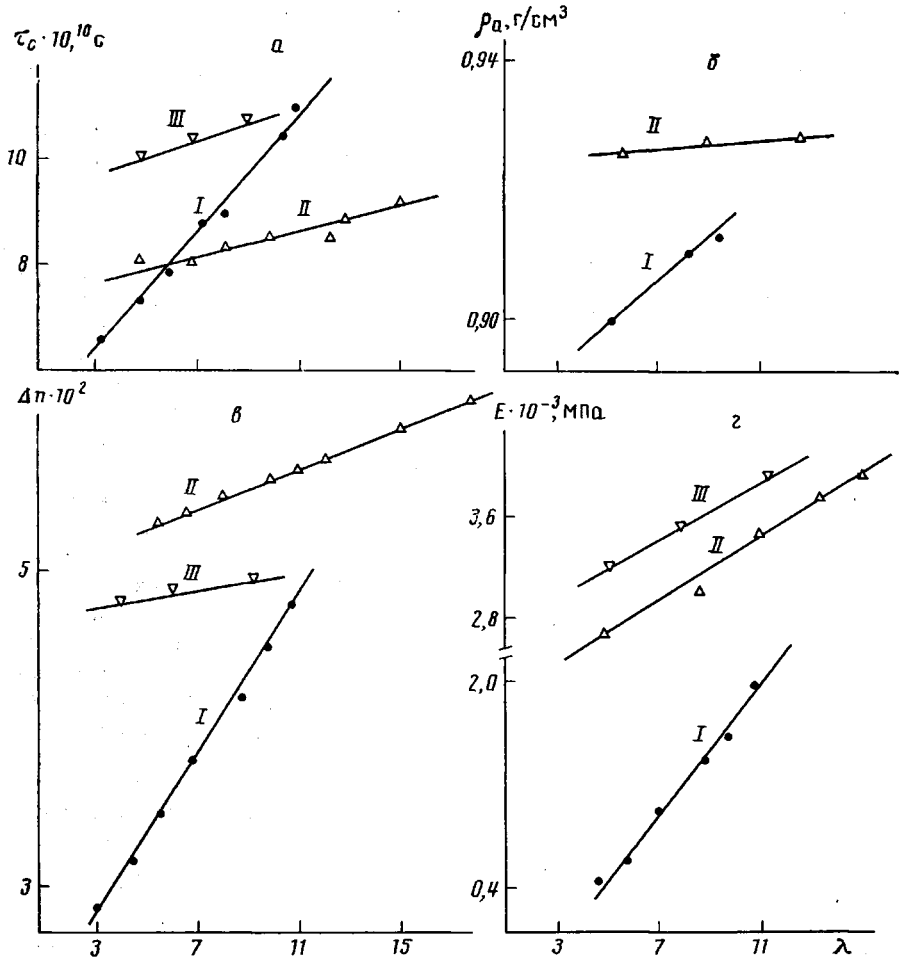


Рис. 1. Зависимость параметров τ_c (*а*), ρ_a (*б*), Δn (*в*) и E (*г*) от λ для ПЭ-1 (I), ПЭ-2 (II) и ПЭ-3 (III)

зависимостей τ_c от ε и ρ_a от ε в большинстве случаев наблюдается симбатное изменение τ_c и ρ_a, что свидетельствует об определяющем значении разуплотнения аморфных областей на молекулярную динамику. Для подтверждения данного вывода из данных по τ_c и ρ_a были рассчитаны значения свободного объема $\Delta V\tau_c$, $\Delta V\rho_a$ (табл. 2). В таблице приведены также значения ΔV_Q, рассчитанные из данных метода деформационной калориметрии. Этот метод был привлечен для более глубокого понимания процессов при деформации. Исследования показали [18, 19], что при обратимой деформации полиолефинов с небольшими степенями вытяжки наблюдаются эндоэффекты, что обусловлено разуплотнением аморфных областей. Деформация высокоориентированных образцов сопровождается экзоэффектами. Для оценки изменения свободного объема из данных по Q использовали форму [36]

$$Q = \frac{\Delta V_Q}{V_0} \frac{\alpha_v}{B_v} T\varepsilon,$$

где B_v изотермический модуль объемного сжатия; α_v — объемный коэффициент теплового расширения.

Для оценки изменения свободного объема из данных по τ_c использовали формулу $\tau_c = A \exp \frac{\Delta V^*}{V}$, где A — константа; ΔV^* — активационный объем; V — свободный флуктуационный объем.

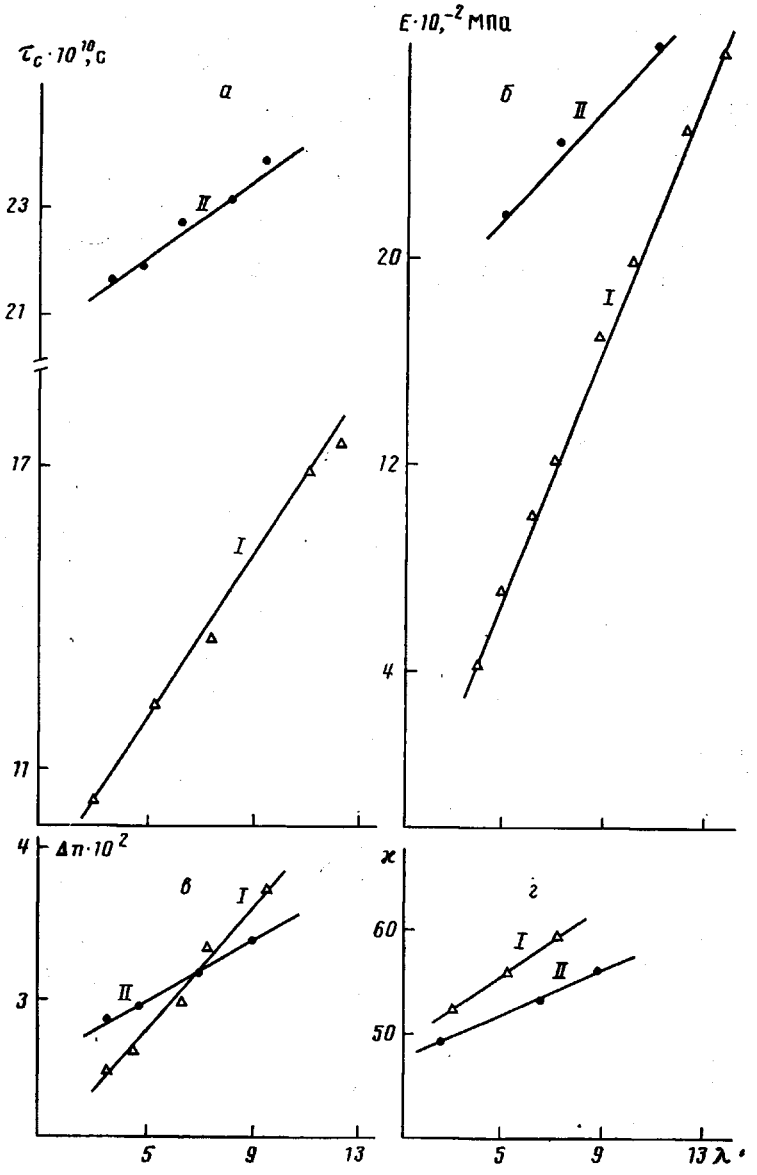


Рис. 2. Зависимость параметров τ_c (*а*), E (*б*), Δn (*в*) и $\varkappa$ (*г*) от λ для ПП-1 (I) и ПП-2 (II)

Близкие значения $\Delta V\tau_c \approx \Delta V\rho_a \approx \Delta V_Q$ свидетельствуют о том, что рост интенсивности молекулярных движений в основном обусловлен увеличением свободного флуктуационного объема в аморфных областях. Характерно, что увеличение молекулярной подвижности, разуплотнение, эндоэффекты наблюдаются только до деформация до 5—6% в ПЭ и 10—11% в ПП независимо от ММ, ММР и λ. Прослеживаются также следующие закономерности. Увеличение ММ, как и степени ориентационной вытяжки, приводит к ослаблению эффекта увеличения молекулярной подвижности при обратимой деформации (табл. 3).

Расчеты, приведенные в работе [20], позволяют оценить изменение доли выпрямленных цепей в аморфных областях при упругих деформациях. Удалось выяснить, что обратимая деформация сопровождается увеличением доли аморфных областей. С ростом λ и ММ эти процессы усиливаются, что и приводит к ослаблению эффекта разуплотнения аморфных областей, а следовательно, и ослаблению зависимости молекулярной подвижности от ε. Увеличение доли аморфных областей происходит в ре-

Таблица 1

Структурно-динамические параметры ориентированных полимеров

Полимер	λ	Δn	$\rho_{ср}$, г/см³	$\rho_а$, г/см³	$\tau_c \cdot 10^{10}$, с	E, кг/мм²	χ
ПЭ-1	5	3,3	0,954	0,900	7,3	55	0,65
	7,5	3,9	0,955	0,904	8,8	95	0,66
	10	4,8	0,956	0,914	10,5	145	0,67
ПЭ-2	6	5,2	0,963	0,926	8,6	280	0,67
	13	5,3	0,963	0,927	9,0	400	0,68
ПЭ-3	5	4,0	0,966	0,862	10,0	310	0,72
	10	4,0	0,966	0,863	10,6	390	0,72
ПЭ-4	3,5	3,1	0,937	0,857	9,5	40	0,48
	5	3,1	0,937	0,857	9,5	40	0,48
ПП-1	4	2,8			8,8	75	0,60
	7	3,1			12,0	120	0,68
	14	3,8			12,0	300	0,75
ПП-2	5	3,0			22,5	220	0,65
	7	3,1			23,5	290	0,74
	10	3,3			24,8		0,74

Примечание. λ — степень вытяжки; Δn — степень ориентации; $\bar{\rho}_{ср}$ — средняя плотность образцов; $\rho_а$ — средняя плотность аморфных областей; τ_c — время корреляции зонда; E — модуль упругости; χ — степень кристалличности.

Таблица 2

Значения $\Delta V\tau_c$, $\Delta V\rho_а$, ΔV_Q при ε≈2%

λ	$\Delta V\tau_c$, см³/моль			$\Delta V\rho_а$, см³/моль			ΔV_Q, см³/моль		
	ПЭ-1	ПЭ-2	ПП-1	ПЭ-1	ПЭ-2	ПП-1	ПЭ-1	ПЭ-2	ПП-1
6	0,25	0,38	0,13	0,27	0,40	0,17	0,24	0,50	0,20
8	0	0,17	0,12	0,17	0,30	0,12	0	–	–
10	−0,06	–	–	0,10	–	–	–	–	–
13	–	0,12	−0,10	–	0,20	0	−0,88	–	–

Таблица 3

Значения параметра $\Delta\tau_c/\Delta\varepsilon$ при ε=2%

λ	$(\Delta\tau_c/\Delta\varepsilon)\cdot 10^{10}$, с					
	ПЭ-3	ПЭ-2	ПЭ-1	ПЭ-4	ПП-1	ПП-2
7	75,5	70	50	0	30	130
8	50	55	0	–	15	100
10	35	35	−0,02	–	–	60
13	–	–	–	–	−10	42

зультате увеличения содержания плотноупакованных цепей. Поэтому результаты можно интерпретировать в рамках следующих представлений. Для образцов ПЭ-1, ПЭ-4 и ПП-1 с ростом λ увеличивается доля предельно выпрямленных цепей, о чем свидетельствует рост угла перекоса кристаллитов [1]. Наличие именно таких цепей, вероятно, приводит к тому, что при обратимой деформации происходит не только раздвижение кристаллитов с разуплотнением внутрифибриллярных аморфных областей, но и обратимые сдвиговые деформации кристаллитов с внедрением кри-

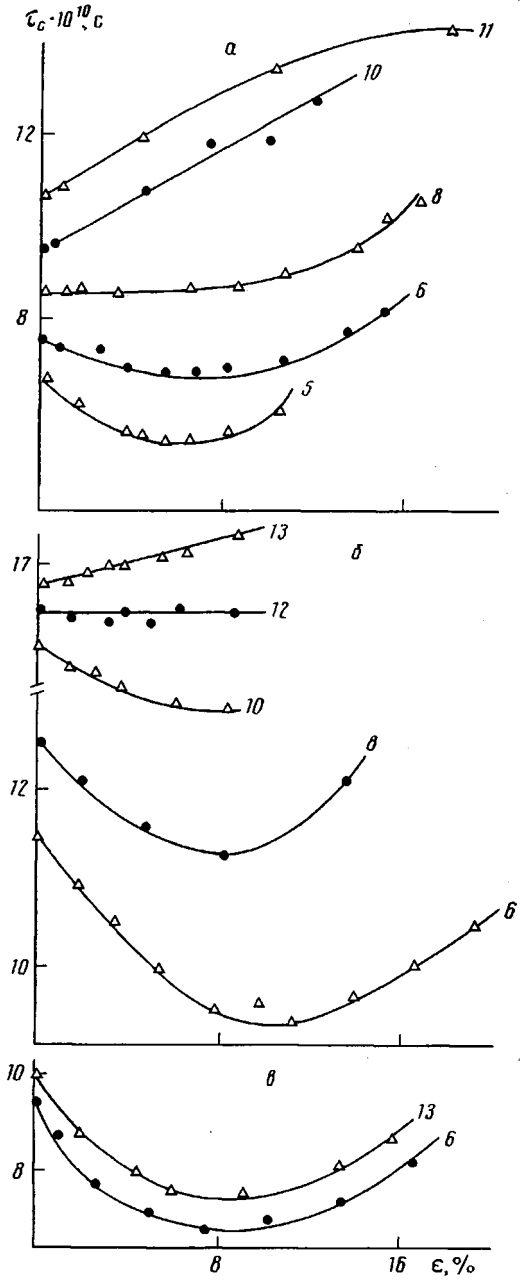


Рис. 3. Зависимость τ_c от ε для ПЭ-1 (*а*), ПП-1 (*б*) и ПЭ-2 (*в*). Здесь и на рис. 4 и 5 цифры у кривых – значения λ

сталлических областей в аморфные. С ростом λ и ММ эти процессы усиливаются вследствие повышения доли предельно выпрямленных цепей. На основании того, что период идентичности в ПП в 1,5 раза больше, чем в ПЭ, и во столько же раз область обратимых деформаций в ПП больше, чем в ПЭ (а также независимо от ММ, ММР и λ инверсия на изучаемых зависимостях происходит при $\varepsilon \approx 5-6\%$ в ПЭ и 10–11% в ПП), можно полагать, что обратимые сдвиговые деформации кристаллитов ограничивают область обратимых деформаций образца.

Таким образом, обратимая деформация в противоположность ориентационной вытяжке в большинстве случаев приводит к росту молекулярной подвижности, и интенсивность таких изменений определяется ММ, ММР и λ.

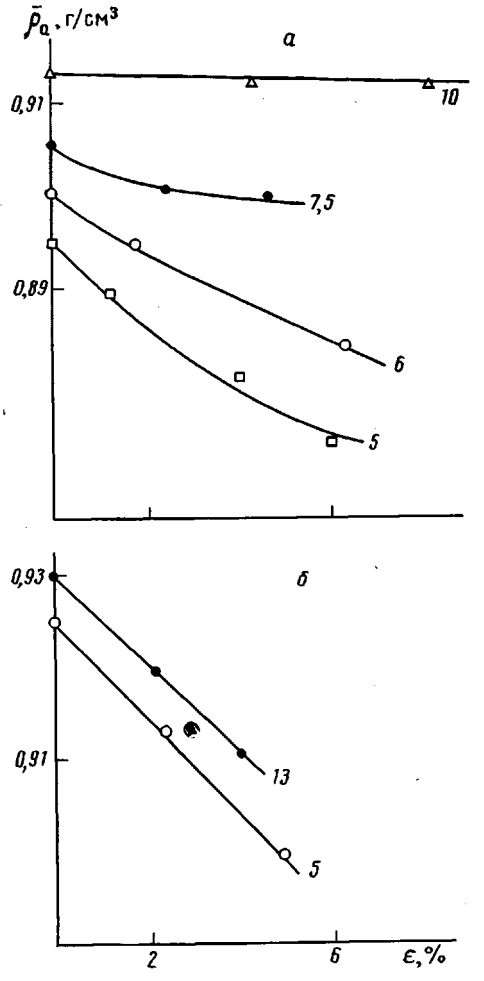


Рис. 4. Зависимость ρ_a от ε для ПЭ-1 (*а*) и ПЭ-2 (*б*)

Влияние озонного окисления на структуру и молекулярную динамику в ориентированных полиолефинах. Ориентированные образцы подвергали озонокислородному воздействию с концентрацией озона $[O_3]=0{,}7$ моль/л. Исследование молекулярной динамики в озонированных образцах показало, что жесткость аморфных областей в значительной степени возрастает при озонировании, причем при $D\approx 0{,}12$ ($t=2$ ч) наблюдается излом на зависимости τ_c от D (D – приведенная оптическая плотность карбонильных групп). Характерно, что при продолжительности окисления до 2 ч увеличивается модуль упругости, растет степень ориентации (рис. 5). Известно, что при окислении происходит накопление полярных кислородсодержащих групп, что увеличивает жесткость полимерной матрицы. Процессы деструкции при окислении сопровождаются ростом подвижности деструктированных цепей. Поэтому можно предположить, что на начальном этапе окисления преобладают процессы физического сшивания (усиления межмолекулярного взаимодействия), после 2 ч окисления преобладают процессы деструкции. На механические свойства оказывает влияние, вероятно, самопроизвольная доориентация (рис. 5). Химическое сшивание по данным работы [37] практически отсутствует. Об интенсивном процессе деструкции после 2 ч окисления свидетельствует сильное уменьшение ориентации, модуля упругости E.

Эффект увеличения модуля упругости при озонном окислении наиболее ярко проявляется в ПЭ-2 и ПП-2 (с широким ММР). Полученные результаты можно объяснить в рамках следующих представлений. Термоди-

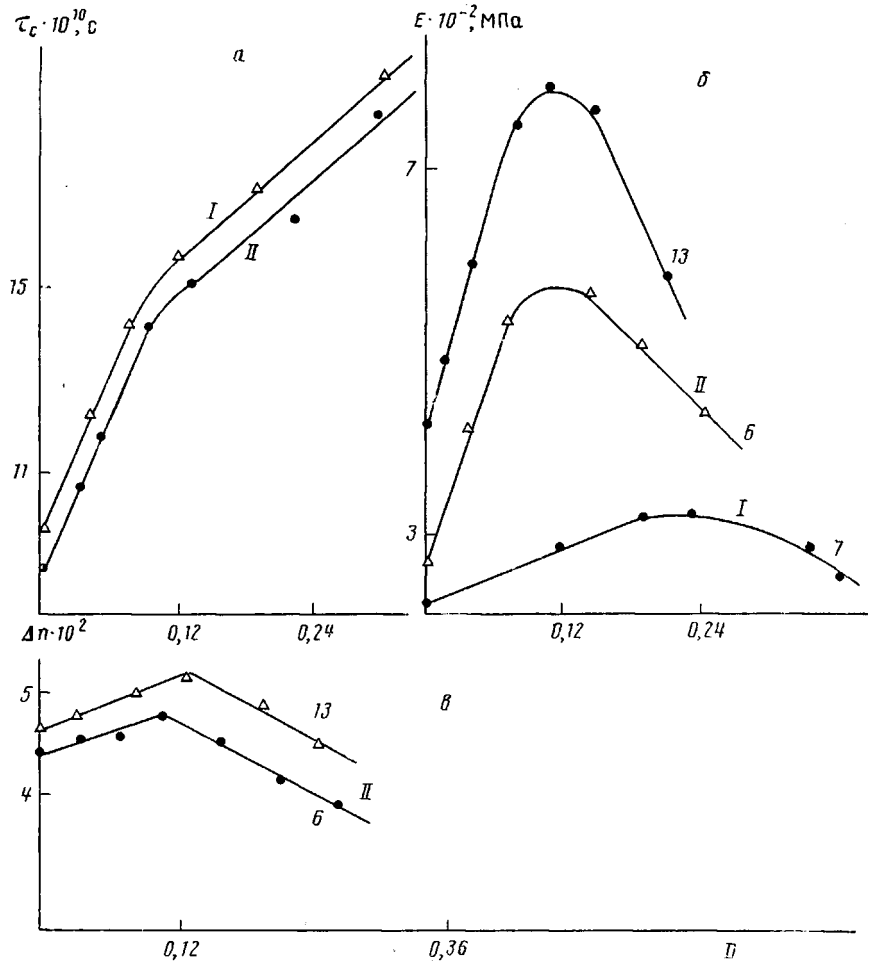


Рис. 5. Зависимость параметров τ_c (*а*), E (*б*) и Δn (*в*) от степени окисления D для ПЭ-1 (I) и ПЭ-2 (II)

намический анализ процессов кристаллизации и сегрегации молекул показывает [38], что цепи, имеющие высокую степень выпрямленности, сегрегируются (или кристаллизуются) по механизму распрямления макромолекул. В процессе получения полимерного материала определенная доля цепей находится в термодинамически неравновесном состоянии. Уменьшение стерических препятствий, рост молекулярной подвижности деструктированных молекул при озонном окислении способствуют переходу полимерной системы в более равновесное термодинамическое состояние, и структура из выпрямленных цепей при этом совершенствуется. В образцах ПЭ-2 и ПП-2 доля выпрямленных цепей высока (по значениям модуля, степени ориентации, плотности аморфных областей, времени корреляции), поэтому в этом случае эффект совершенствования структуры проявляется особенно ярко.

Молекулярная динамика в окисленных полимерах при растяжении. Ранее было показано, что обратимая деформация исходных неокисленных образцов в большинстве случаев приводит к росту молекулярной подвижности (исключение составляют образцы ПЭ-1 и ПП-1 со сравнительно высокими степенями вытяжки, когда растяжение сопровождается замедлением подвижности). На рис. 6 представлены зависимости τ_c от деформации предварительно окисленных образцов ПЭ-1 с λ=6 и 10. Видно, что озонное окисление приводит к более сильной зависимости молекулярной подвижности от деформации образцов с λ=6. Озонирование образцов с

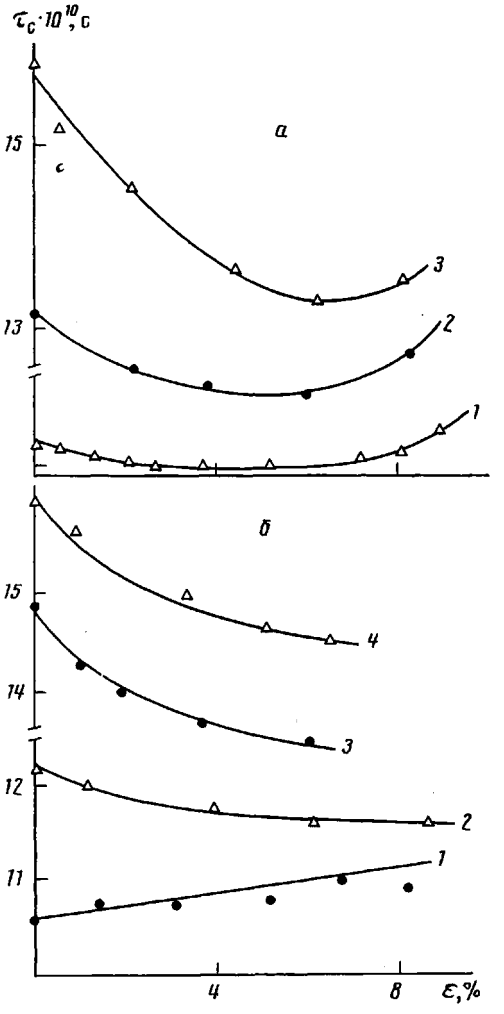


Рис. 6. Зависимость τ_c от ε для ПЭ-1 при λ=6 (*а*) и 10 (*б*) для исходного (*1*) и окисленных в течение 1,5 (*2*), 2 (*3*) и 2,5 ч (*4*) образцов

λ=10 приводит к изменению характера зависимости; деформация приводит не к замедлению подвижности, а ее росту. Аналогичные закономерности наблюдали и для образцов ПП-1. Характерно, что для образцов с широким ММР заметного усиления зависимости τ_c от деформации не происходит после озонного воздействия. Для наглядности на рис. 7 представлены зависимости относительного изменения τ_c/τ_{c_0} (значение τ_c нормировано на τ_{c_0} при ε=0%) при деформации на 1%. Характерно, что независимо от степени окисления во всех случаях молекулярная подвижность возрастает только до ε=6—7% в ПЭ и 10—11% в ПП. Это служит дополнительным доводом в пользу предположения об определяющем значении упругих сдвиговых деформаций кристаллитов на величину упругой макродеформации полимера.

В предыдущих разделах было показано, что увеличение молекулярной подвижности при обратимой деформации неокисленных образцов в основном обусловлено разуплотнением аморфных областей. Деформация происходит с увеличением массы аморфных областей и более слабым изменением плотности, следовательно, молекулярной подвижности относительно теоретических значений, рассчитанных по формуле, где предполагается, что доля аморфных областей не меняется при деформации. Напомним, что наиболее сильное изменение содержания аморфных областей происходило в образцах ПЭ-1 и ПП-1. Высказывалось предположение, что наличие пре-

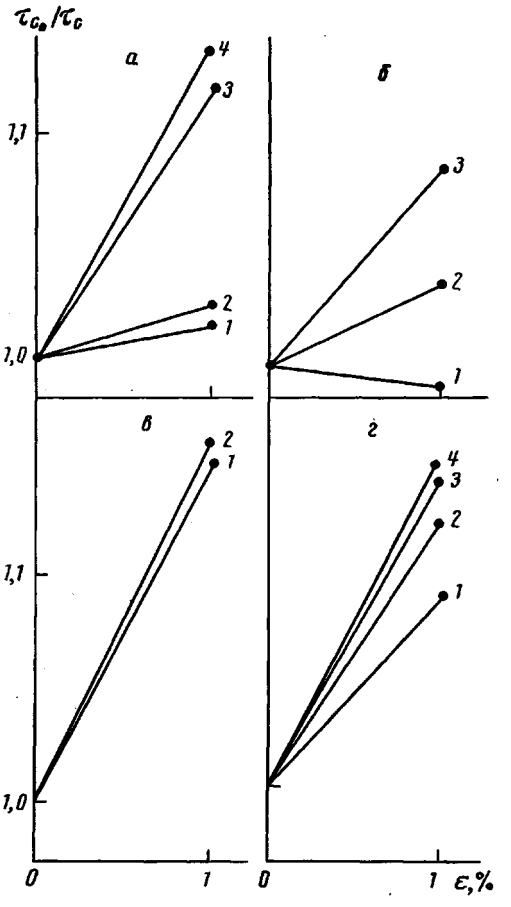


Рис. 7. Зависимость параметра τ_{c_0}/τ_c от ε для окисленных образцов ПЭ-1 (*а*, *б*) и ПЭ-2 (*в*, *г*) (степень окисления растет от кривой *1* к кривой *4*). Значения λ=7 (*а*, *в*), 10 (*б*) или 13 (*г*)

дельно выпрямленных цепей активизирует процессы с внедрением кристаллических областей в аморфные и, следовательно, приводит к увеличению массы аморфных областей. Из литературных данных [39] известно, что именно напряженные цепи прежде всего окисляются и деструктируют при озонном воздействии, что и приводит к ослаблению процессов с внедрением кристаллических областей в аморфные и, как следствие, к усилению эффекта разуплотнения аморфных областей (и, следовательно, к увеличению молекулярной подвижности) при обратимых деформациях полимера (рис. 6).

Озонное окисление нагруженных полимеров. На рис. 8 представлены зависимости степени кристалличности $\varkappa$ от степени окисления D для образцов с λ=6, окисленных в нагруженном и ненагруженном состоянии. Видно, что в первом случае кристалличность возрастает во всем изучаемом диапазоне D, в то время как во втором, кристалличность увеличивается только на начальном этапе окисления. Аналогичным образом меняется степень ориентации, что свидетельствует о структурных перестройках в полимере.

Для образцов со сравнительно высокими степенями вытяжки λ=11 наблюдаются другие закономерности (рис. 8, *б*). Степень кристалличности как для нагруженных, так и ненагруженных образцов увеличивается только на начальном этапе окисления. При более глубоких степенях окисления кристалличность уменьшается. Дополнительную информацию о структурных изменениях в процессе озонного окисления дают кривые плавления (рис. 9). Наблюдаются две тенденции: изменение интенсивно-

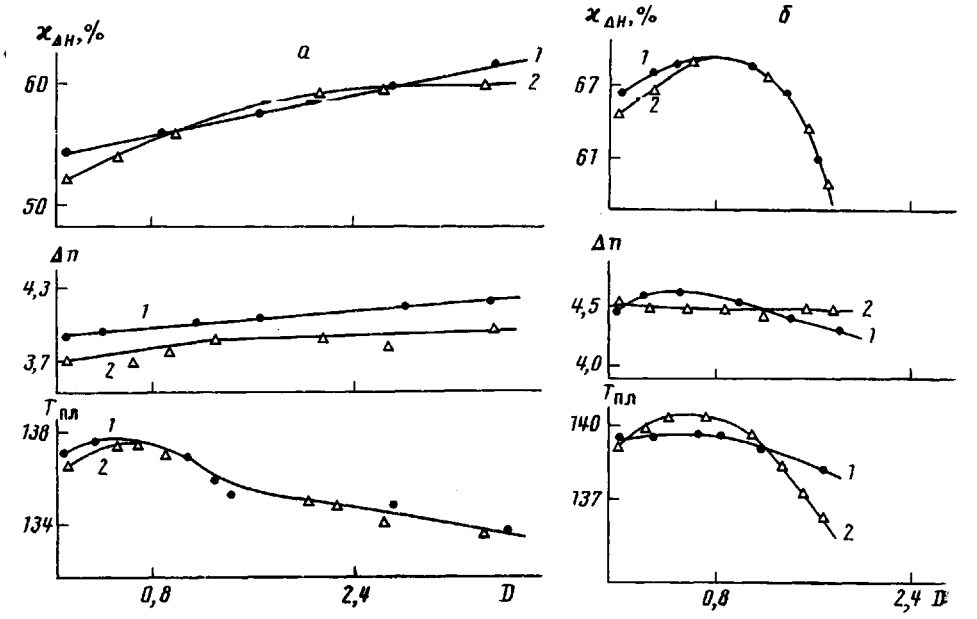


Рис. 8. Зависимость параметров $\varkappa_{\Delta H}$, Δn и $T_{пл}$ от степени окисления для образцов ПЭ-1 с λ=6 (*а*) и 10 (*б*). Образец окислялся в нагруженном (*1*) или ненагруженном состоянии (*2*)

сти пика и формы низкотемпературной составляющей кривой плавления. Рост пика означает сходство вновь образующейся кристаллической фазы с имеющейся до окисления, а появление плеча свидетельствует о наличии фазы, отличающейся по своим свойствам. Для анализа характера изменений в кривых плавления производили совмещение их высот (отдельно для различных условий приготовления образцов). Для образцов с λ=6 во всем диапазоне времени окисления наблюдается рост интенсивности пика плавления. Интенсивность плавления для образцов с λ=11 (рис. 9, *б*, кривые *6—11*) меняется незначительно и имеет сложный характер. При окислении пленок с λ=6 появляется и растет интенсивность плеча, что в результате приводит к его слиянию с основным пиком, который за счет этого уширяется (кривая *5*). Противоположная тенденция наблюдается для образцов с λ=11: в ходе окисления интенсивность плеча уменьшается, и происходит его расширение по температурной оси. Основной пик плавления при этом сужается.

Полученные результаты и закономерности можно объяснить следующим образом. При озонном окислении как нагруженных, так и ненагруженных образцов кристалличность возрастает вследствие докристаллизации торцевых поверхностей кристаллитов из-за разрыва складок (как, вероятно, наиболее перенапряженных участков цепей) [40]. Окисление в ненагруженных образцах в основном протекает в наиболее разуплотненных областях и поэтому не приводит к увеличению степени кристалличности (при сравнительно глубоких степенях окисления), в то время как в нагруженных образцах имеется относительно высокая доля напряженных цепей, которая окисляется с большой скоростью [39], структуры из выпрямленных, напряженных цепей при этом совершенствуют свою упорядоченность (вследствие частичной деструкции цепей и уменьшения стерических препятствий, усиления межмолекулярного взаимодействия), что дает дополнительный вклад в увеличение степени кристалличности.

С ростом степени ориентационной вытяжки структура приобретает все более неравновесное состояние (что наиболее характерно для образцов ПЭ-1 и ПЭ-4), об этом свидетельствует увеличение угла перекоса кристаллитов [1]. Поэтому озонное окисление является химическим отжигом, когда структура переходит в более равновесное состояние с меньшей λ. Об этом свидетельствует также уменьшение большого периода от 300 до

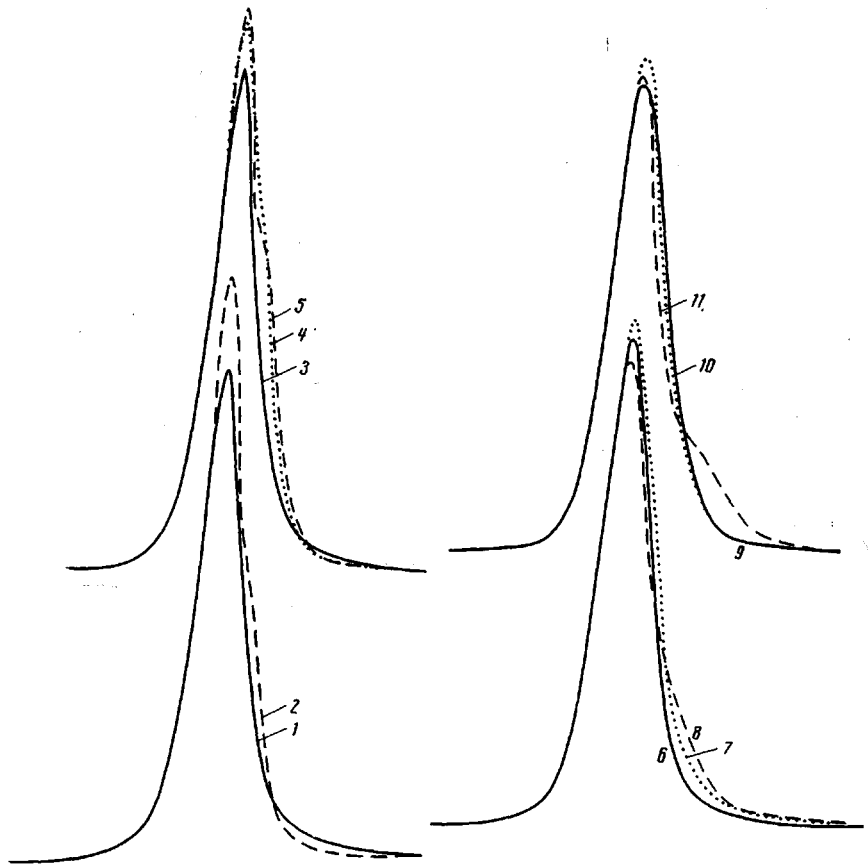


Рис. 9. Кривые плавления окисленных образцов при разных временах окисления. λ=6 (*1–5*) и 11 (*6–11*), ε≈0% (*1, 2, 6–8*) и 10% (*3–5, 9–11*), время окисления 0 (*1, 3, 6, 9*), 2 (*10*), *5* (*7*), 10 (*2, 4, 8, 11*) ч (*5*)

275Å, что соответствует образцам с λ=7. При этом уменьшается и степень кристалличности. Однако на начальном этапе окисления, когда доля деструктированных цепей мала, преобладают процессы докристаллизации. Важно также отметить, что во всех случаях температура плавления кристаллитов росла на начальном этапе окисления, что свидетельствует о совершенствовании трехмерных кристаллов при малых степенях окисления.

Влияние температурного воздействия на физико-механические свойства и молекулярную динамику. На рис. 10 представлены температурные зависимости τ_c для образцов ПЭ-1 и ПП-1. В областях 40–60° в ПЭ и 60–70% ПП наблюдается излом на изучаемых зависимостях. Энергия активации в более низкотемпературной области как в ПЭ, так и в ПП с λ=6 и 10 составляет $U\approx20-21$ кДж/моль, и в более высокотемпературной области энергия активации составляет $U\approx41-42$ кДж/моль,. что хорошо коррелирует с литературными данными [41, 42]. Предэкспоненциальный множитель τ^0 до перегиба имеет «нормальные» значения $10^{-12}-10^{-13}$ с, при более высоких температурах $\tau\simeq10^{-17}$ с, т. е. резко отличается от «нормальных» значений. Кроме того, τ_0 линейно связан с энергией активацией, т. е. имеет место компенсационный эффект. Все это свидетельствует о том, что после перегиба значения τ_0 энергия активации является эффективной величиной.

Характерной особенностью для изучаемых полимеров является также то, что при этих же температурах происходит излом на температурных зависимостях модуля упругости (рис. 11).

Наблюдаемые особенности находят объяснение в рамках модели, учитывающей изменение барьера активации с ростом температуры. Не останавливаясь подробно на изложении этой модели, отметим только, что как энергия активации U, так и τ_0 зависят от коэффициента теплового рас-

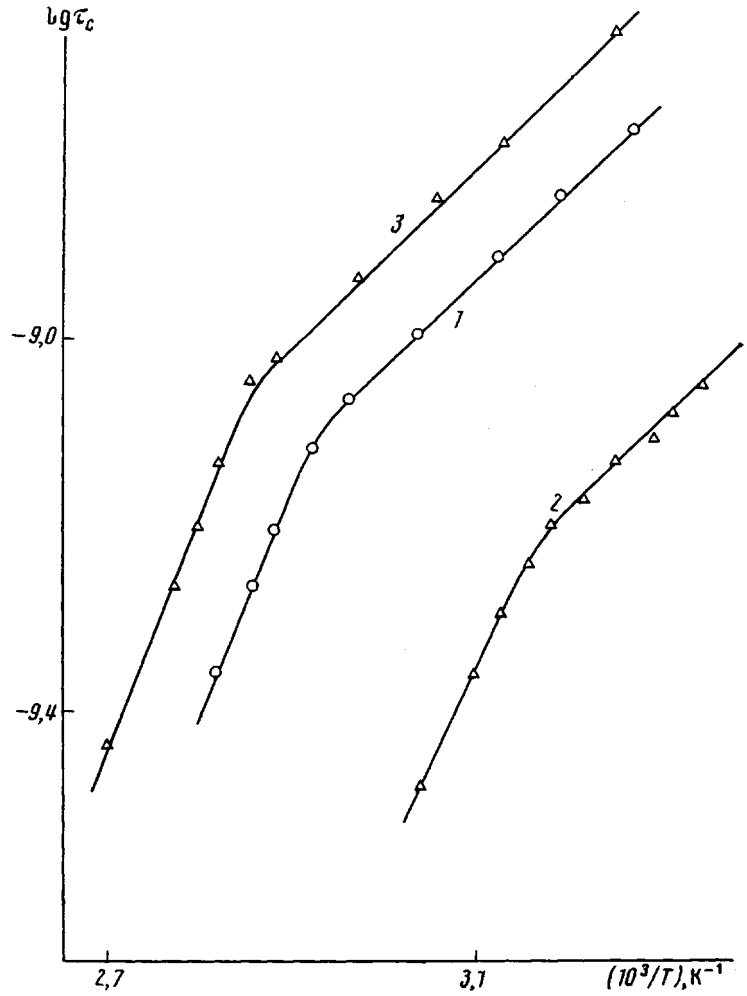


Рис. 10. Температурная зависимость τ_c для ПП-1 (*1*, *3*) и ПЭ-1 (*2*) при λ=6 (*1*), 7 (*2*) и 11 (*3*)

ширения α следующим образом [43]:

$$U_{\text{эксп}}=U_{\text{ист}}(1+\alpha T_{\text{ст}})$$

$$\tau_0=\tau_{\text{ист}}+\frac{U_{\text{ист}}}{R}\alpha,$$

где $U_{\text{ист}}$, $\tau_{\text{ист}}$ — значения соответствующих величин при температуре стеклования T_c; $U_{\text{эксп}}$, $\tau_{0\,\text{эксп}}$ — их экспериментальные значения.

Калориметрические и рентгеноструктурные исследования показывают [18—32], что именно в интервале 40—60° происходит скачок теплоемкости и коэффициента α, что, вероятно, обусловливает скачок на изучаемых температурных зависимостях. Некоторые авторы полагают, что этот скачок вызван размораживанием изгибных колебаний в кристаллических областях [30], высказывалось также мнение, что при этих температурах размораживается подвижность цепей на поверхности кристаллитов [27]. При отжиге происходят сложные структурные перестройки. В общем случае кристаллиты и аморфные области не отвечают минимуму свободной энергии. Аморфные области стремятся релаксировать к состоянию переохлажденного расплава, а кристаллиты стремятся к минимуму свободной энергии посредством изменения размеров и в первую очередь продольных размеров. При низких температурах отжига процесс граничного плавления преобладает над процессом утолщения кристаллитов. Известно также [20],

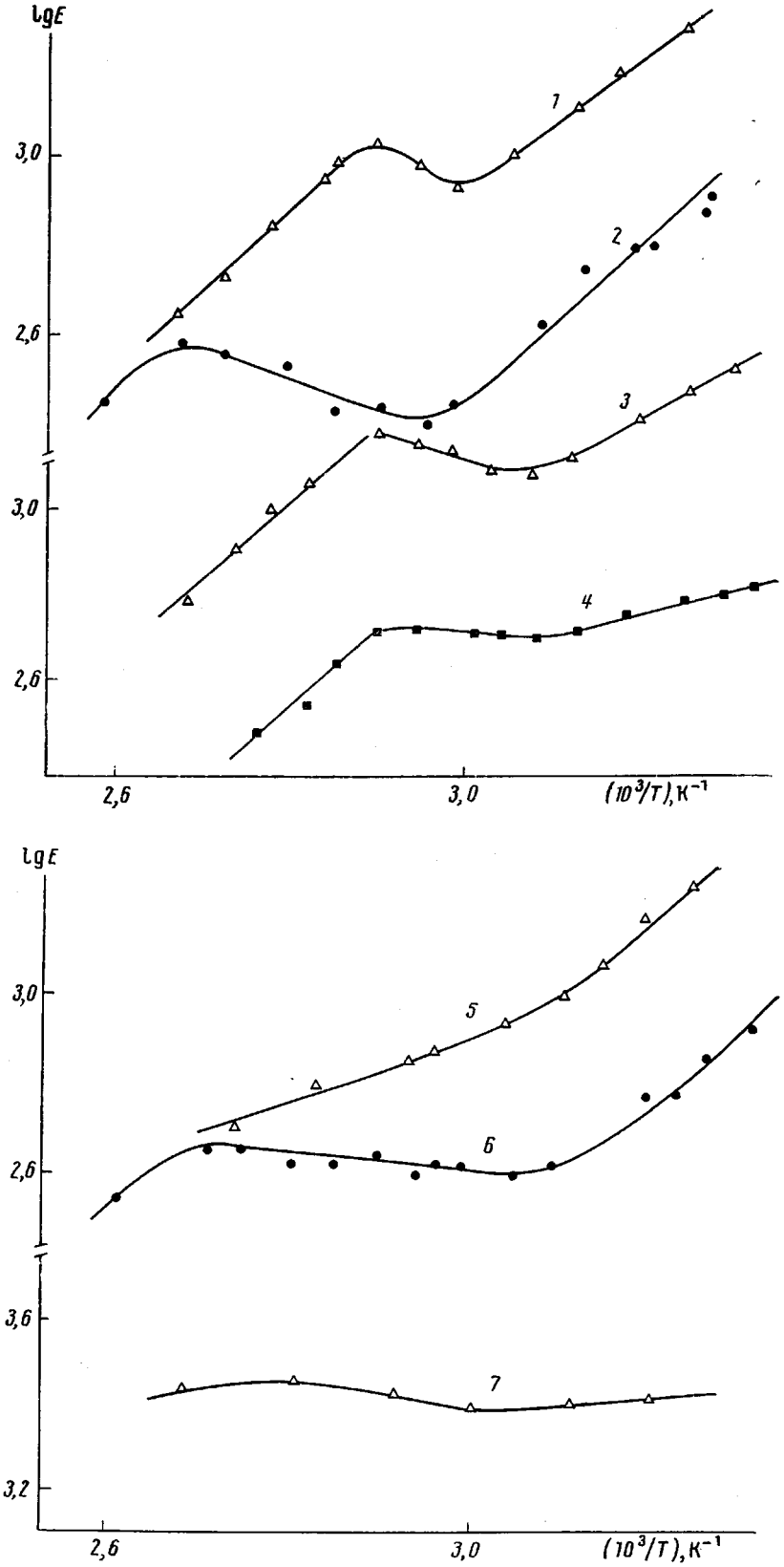


Рис. 11. Температурная зависимость модуля упругости E для ПП-1 (*1*, *2*), ПП-2 (*3*, *4*), ПЭ-1 (*5*, *6*) и ПЭ-2 (*7*). λ=6 (*2*, *4*, *6*, *7*), 10 (*5*) и 11 (*1*, *3*)

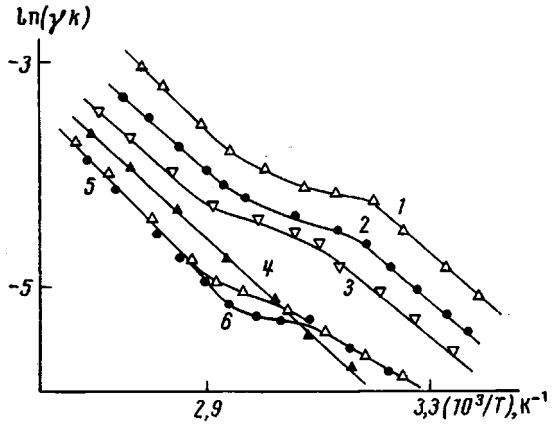


Рис. 12. Температурная зависимость параметра γk для ПЭВП при $\lambda \approx 1$ (*1*) и УО (*2–5*). Кривая *3* построена для образца, испытанного после отжига при 96°; кривая *4* – после озонирования при 30° и кривая *5* – при 50°

что в процессе совершенствования кристаллитов цепи из аморфных областей могут затягиваться в кристаллиты, что приводит к повышению доли выпрямленных цепей в аморфных областях. Возможно, что именно с такими процессами связано увеличение модуля в более высокотемпературной области (рис. 11).

Температурный отжиг в условиях озонного воздействия. Скорость взаимодействия ПЭВП с озоном v_{O_3} измеряли по поглощению озона, концентрация которого составляла 10 мкмоль/л. Параметр γk определяли по скорости реакции

$$v_{O_3} = \gamma k [O_3][PH],$$

где γ – коэффициент растворимости озона в полимере; k – константа скорости реакции; $[O_3]$ – концентрация озона в газовой фазе; $[PH]$ – концентрация мономерных звеньев полимера.

На рис. 12 представлены зависимости параметра γk от температуры для изотропных и ориентированных ($\lambda=10$) образцов ПЭВП. Максимальная степень окисления для таких образцов составляла $9{,}42 \cdot 10^{-2}$ моль/кг или 0,13%. Как для изотропных, так и для ориентированных образцов в области 40–60° наблюдается излом на аррениусовских зависимостях скорости. Многочисленные факты, приводимые ранее, свидетельствуют о том, что в этой области имеет место релаксационный переход и происходят сложные структурные перестройки, связанные, вероятно, с размораживанием торцевых поверхностей кристаллитов и плотных областей в аморфной фазе.

Рассмотрим влияние предварительного температурного отжига на скорость озонного окисления и характер температурной зависимости скорости v_{O_3}. Отжиг проводили при ≈96° (кривая *3*). Из приведенных ниже данных видно, что скорость окисления (в мкмоль/с) уменьшилась как в низкотемпературной, так и высокотемпературной областях. Однако характер температурной зависимости остался прежним с изломами в области 40–60°.

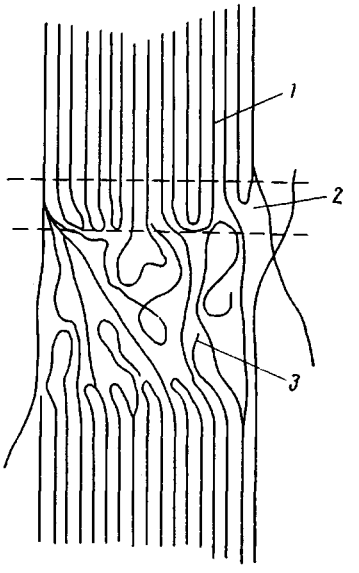
v_{O_3}	при 35°	7,9	5,3	3,7	1,4	1,9	1,4
v_{O_3}	при 97°	56	36	23,6	19,2	14,5	19,2

Следующая серия образцов предварительно окислялась при 30–50°, и степень окисления составляла $D \approx 0{,}2$. Из рис. 12 (кривые *5*, *6*) видно, что характер температурных зависимостей остался прежним. Скорость окисления уменьшилась в 2–3 раза по сравнению с исходным образцом.

Рассмотрим влияние предварительного химического отжига при сравнительно высокой температуре 95° (кривая *4*) (степень окисления составляла $D \approx 0{,}2$). Характер температурной зависимости после такого воздей-

ствия изменился и во всем изучаемом температурном интервале носит линейный характер без изломов.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Полагаем, что релаксационный переход в области 40—60° связан с размораживанием торцевых поверхностей кристаллитов (и наиболее плотных областей в аморфной фазе) вследствие их сравнительно высокой дефектности. При размораживании подвижности можно было бы ожидать, что структура поверхности кристаллитов перейдет в более равновесное упорядоченное состояние и температура размораживания подвижности будет иметь более высокое значение. Однако экспериментально этого не наблюдается, по-видимому, структура торцевых поверхностей кристаллитов не упорядочивается, так как этому процессу препятствуют проходные выпрямленные цепи.



Скорость окисления и соответственно деструкция таких цепей при сравнительно низких температурах мала, поэтому химический отжиг при 50°, вероятно, не приводит к существенному изменению структуры. Из литературных данных [44] известно, что при 95° размораживается подвижность в кристаллических областях. Основываясь на изложенном выше литературном материале, можно полагать, что при 95° происходит реорганизация кристаллитов, при этом цепи из аморфных областей частично затягиваются в кристаллиты. На проходных выпрямленных цепях возникают напряжения, что в несколько раз ускоряет деструкцию этих цепей, при этом убираются препятствия для упорядоченной и регулярной укладки торцевых поверхностей кристаллитов, вследствие чего температура размораживания подвижности в этих областях растет, релаксационный переход при 40—60° не проявляется (рис. 12, кривая *4*). Для подтверждения такой гипотезы проводили следующий эксперимент. Образцы озонировали в нагруженном состоянии, тем самым ускоряли деструкцию проходных выпрямленных цепей. Затем отжигали при температуре релаксационного перехода, чтобы структура приобрела более равновесное состояние. В результате характер температурной зависимости скорости окисления такого образца имеет линейный характер без изломов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марихин В. А., Мясникова Л. П., Викторова Н. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1302.
2. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 238 с.

3. *Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичигов Л. В., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
4. *Корнилин А. Г., Мартынов М. А., Цыганков С. А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2529.
5. *Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ганн Л. А., Будтов В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1637.
6. *Петерлин А.* Сверхвысокомодульные полимеры. Л., 1983. 271 с.
7. *Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1061.
8. *Flory P. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 15. P. 2857.
9. Applied Science Publishers/Ed. by Ward I. M. L., 1982.
10. *Peterlin A.* // J. Macromolec. Sci. Phys. 1975. V. 11. № 1. P. 57.
11. *Peterlin A.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 4099.
12. *Mead W. T., Desper C. R., Porter R. S.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 859.
13. *Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Попов А.* // Высокомолек. соед. А. 1983. № 4. С. 693.
14. *Peterlin A.* // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. № 3. P. 490.
15. *Егоров Е. А., Жиженков В. В.* // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. № 12. С. 3583.
16. *Егоров Е. А., Жиженков В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 461.
17. *Егоров Е. А., Жиженков В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 357.
18. *Годовский Ю. К.* Теплофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
19. *Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1381.
20. *Озерин А. Н.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Долгопрудный: МФТИ, 1977. 186 с.
21. *Турлей С. Г., Кескулла Х. В.* // Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. С. 96.
22. *Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 2003.
23. *Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
24. *Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 887.
25. *Гриценко А. Е., Афонин С. Н., Артемьев В. А., Мясников Г. Д., Ковальский А. Ф., Сказка В. С.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1368.
26. *Андрианова Г. П.* Физикохимия полиолефинов. М., 1974. 239 с.
27. *Бойер Р. Ф.* // Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. 384 с.
28. *Kusumoto N., Jonesava M., Motozato A.* // Macromolecules. 1979. V. 12. № 1. P. 61.
29. *Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д., Иванов М. В.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1615.
30. *Дадобаев Г., Слуцкер А. И.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8 С. 1616.
31. *Годовский Ю. К., Павлов В. А., Тарасов С. Г., Грибанов С. А., Малькова Г. Н.* Т. 1 (доп.) // III Междунар. симп. по хим. волокнам. Т. 1. (доп.). Калинин, 1981. 66 с.
32. *Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголя А. С.* Т. 1(доп.) // III Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1981. 53 с.
33. *Кордунер Н. Е., Богаевская Т. А., Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников В. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 9. С. 693.
34. *Рапопорт Н. Я., Берулава С. И., Коварский А. Л., Мусаелян И. Н., Ершов Ю. А., Миллер В. Б.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2521.
35. *Попов А. А., Блинов Н. Н., Заиков Г. Е.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 4. С. 922.
36. *Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Годовский Ю. К., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2435.
37. *Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2446.
38. *Карпова С. Г., Чвалун С. Н., Попов А. А., Заиков Г. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 327.
39. *Павлинов Л. И.* // Свойства веществ и строение молекул. Калинин, 1977. 72 с.
40. *Блинов Н. Н., Попов А. А., Комова Н. Н., Заиков Г. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1171.
41. *Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я.* Принципиальные аспекты формирования ориентированных структур при получении высокопрочных аморфно-кристаллических полимеров. Черноголовка. Препринт. 1985.
42. *Попов А. А., Заиков Г. Е.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1177.
43. *Keller A., Willmouth F. M.* // Makromolek. Chem. 1974. B. 141. S. 91.
44. *Барашкова И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1979. № 8. С. 1683.
45. *Вассерман А. М., Дадали А. А., Коварский А. Л., Кожухарь А. Ю., Иржак В. И.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 1. С. 130.
46. *Рейтлингер С. А.* Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
47. *Slichter W. P.* // J. Appl. Phys. 1961. P. 2339.

Институт химической физики
им. Н. И. Семенова АН СССР

S. G. Karpova, A. A. Popov, G. Ye. Zaikov

EXTERNAL ACTIONS EFFECT ON THE STRUCTURE AND MOLECULAR DYNAMICS IN ORIENTED POLYOLEFINES

Summary

Oriented PE and PP samples have been studied in conditions of mechanical, temperature and oxidation action. The complicated character of the change of the molecular mobility under static loading is shown. The strain, degree of stretching, MM and MMD are shown to affect the value and direction of this change. On the initial stage of oxidation the mechanical properties are essentially improved.

For high degrees of oxidation the character of the dependence of the molecular mobility on the reversible strain is changed by the opposite one. The relaxational transition is observed in PE at 40° and in PP at 60°. After the ozonic oxidation above 95° and oxidation in the loaded state and successive annealing at the temperature of the relaxational transition this transition is not observed.