

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. С. Н. Чвалун, А. Б. Попастенкова, Н. Ф. Бакеев

## СУПЕРБОЛЬШИЕ ПЕРИОДЫ В ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ МАТАХ ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучено строение и деформационная способность матов монокристаллов линейного ПЭ различной молекулярной массы, приготовленных из растворов с разной концентрацией полимера. Образцы низкомолекулярного ПЭ характеризовались хрупким разрушением при растяжении, что объясняли низкой связанностью кристаллических ламелей в матах монокристаллов. Монокристаллические маты ПЭ средней и высокой молекулярной массы во всем исследуемом диапазоне концентраций могли быть растянуты до сверхвысоких кратностей. Было обнаружено, что при отжиге ориентированных образцов появлялись малоугловые рефлексы, соответствующие супербольшим периодам. Величина периода зависела от концентрации исходного раствора и хорошо описывалась степенной зависимостью  $\sim c^{-1/4}$ . Было предположено, что супербольшие периоды соответствуют расстоянию между молекулярными зацеплениями в полимере, сетка которых формируется в растворе.

В последнее время многими исследователями были получены высокоориентированные образцы ПЭ, обладающие механическими характеристиками, близкими к теоретическим значениям. При этом использовали прядение волокна из раствора, растяжение гелей полимера, матов монокристаллов и пленок, полученных прессованием реакторного порошка [1–5]. Во всех перечисленных выше методах возможность достижения высоких кратностей растяжения определялась, на наш взгляд, тем, что вытяжке подвергался материал с низкой концентрацией молекулярных зацеплений. Однако вопрос об оптимальном количестве и природе зацеплений остается по-прежнему открытым.

В то же время при исследовании отожженных образцов высокоориентированных матов монокристаллов высокомолекулярного ПЭ [6] было обнаружено появление малоугловых рефлексов, соответствующих супербольшому периоду  $\sim 150$  нм. Похожие малоугловые рефлексы были обнаружены в высокоориентированных волокнах ПЭ, полученного методом «поверхностного роста» [1], большой период  $\sim 130$ – $140$  нм авторы относили к расстоянию между кристаллическими ламелями в структуре типа шиш-кебаб. Изученные в работе [3] высокоориентированные образцы ПЭ, полученные прядением геля, также обладали малоугловым рефлексом, который соответствовал большому периоду 48–80 нм. Величина большого периода зависела от условий прядения, молекулярных характеристик полимера и не зависела от концентрации полимера в растворе в диапазоне 1,5–5,0%.

Согласно предложенной в работе [6] модели, малоугловой рефлекс, проявляющийся при отжиге высокоориентированных матов монокристаллов, отвечает расстоянию между макромолекулярными узлами и зацеплениями в микрофибрилле. В связи с этим цель работы заключалась в получении матов монокристаллов линейного ПЭ различной молекулярной массы из растворов с разной концентрацией полимера, изучении их

деформационной способности и нахождению связи ее со структурой исходных и ориентированных матов монокристаллов.

Исходные маты монокристаллов готовили из раствора ПЭ различной молекулярной массы —  $3 \cdot 10^4$ ,  $3 \cdot 10^5$  и  $10^6$  (ПЭ-1, ПЭ-2 и ПЭ-3) в ксиоле. Концентрация раствора ПЭ-3 составляла 0,05; 0,2; 0,5 и 1 мас.%, а концентрация раствора ПЭ-1 и ПЭ-2 — 0,2%. Более подробно методика приготовления матов монокристаллов описана в работе [5]. Полученные пленки слегка спрессовывали и растягивали при 100, 110 и 120°. Оказалось, что низкомолекулярный ПЭ-1 не может быть растянут ни при каких условиях, остальные же пленки растягивали до кратностей  $\sim 200$ . Можно отметить, что высокоориентированный образец ПЭ-3 с  $c=0,05\%$  характеризовался значительной фибрillизацией.

Отжиг образцов проводили в силиконовом масле в течение 0,5 ч при 130° в изометрических условиях.

Для описания надмолекулярной структуры как исходных матов монокристаллов, так и ориентированных образцов использовали метод рентгеновской дифракции под большими и малыми углами. Большеугловые исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, изогнутый кварцевый монохроматор). Из полуширин соответствующих рефлексов определяли продольный  $l_{002}$  и поперечный  $l_{110}$  размеры кристаллитов. Малоугловые измерения проводили на установке КРМ-1, щелевая коллимация ( $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Малоугловые дифрактограммы получали поточечным сканированием с минимальным шагом  $10''$ . При использовании приемной щели шириной 100 мкм разрешение составляло  $\sim 100$  нм, а при использовании щели 50 мкм — 180 нм.

Измерение малоуглового рассеяния высокоориентированных образцов ПЭ-3 с  $c=0,05\%$  проводили также на блок-камере Кратки с пропорциональным детектором с использованием формирующей и приемной щели шириной 15 и 20 мкм соответственно, что позволяло достичь углового разрешения 1,7°. Шаг сканирования составлял 5''. Измеряли как меридиональное, так и экваториальное малоугловое рассеяние. Было обнаружено, что при хранении отожженных образцов масло, проникающее в пленки при отжиге, выходило из них. Поэтому в некоторых случаях кривые малоуглового рассеяния измеряли непосредственно после отжига, используя специальную герметичную кювету.

Анализ большеугловых рентгенограмм исходных матов монокристаллов показал, что все исследуемые образцы характеризуются хорошо выраженной  $c$ -осевой текстурой, в которой ось  $c$  расположена перпендикулярно плоскости матов, а оси  $a$  и  $b$  лежат в ней. Измеренные поперечные размеры кристаллитов  $l_{110}$  представлены в табл. 1. Видно, что при увеличении молекулярной массы полимера растет и величина  $l_{110}$ , в меньшей степени  $l_{110}$  увеличивается при снижении концентрации раствора.

Рассмотрим, каким образом разница в молекулярной массе полимера и в условиях его кристаллизации проявляется в картине малоуглового рассеяния. На рис. 1 приведено распределение интенсивности малоуглового рассеяния для исследуемых образцов, измеренное в направлении,

Таблица 1

Основные структурные параметры исходных матов монокристаллов

Образец	$c$ , %	$l_{110}$ , нм	$L$ , нм	$l^*$ , нм	$g$ , %
ПЭ-1	0,2	22	11,7	35	9,3
ПЭ-2	0,2	26–27	12,5	36–44	8,8
ПЭ-3	0,05	37	12,6	67	8,8
	0,2	28–33	12,3	60–76	9,3
	0,5	31	12,1	70	8,2
	1,0	31	12,4	61	9,5
Ошибка		$\pm 1$	$\pm 0,2$	$\pm 10$	$\pm 0,2$

Примечание. Здесь и в табл. 2  $l_{110}$  — поперечный размер кристаллита,  $L$  — большой период,  $l^*$  — высота стопки кристаллических ламелей,  $g$  — параметр паракристаллических нарушений.

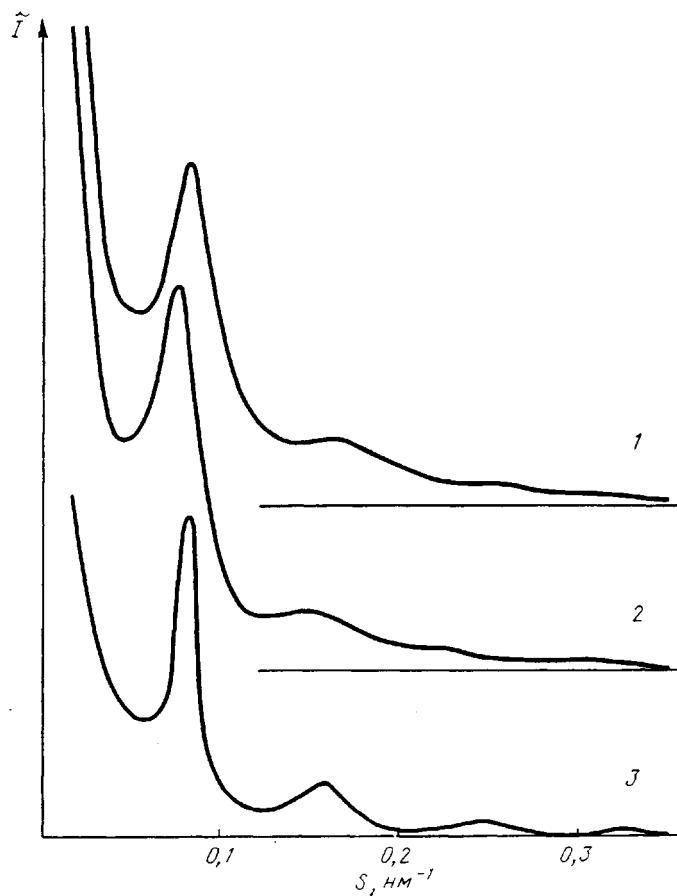


Рис. 1. Распределение малоуглового рентгеновского рассеяния в исходных матах монокристаллов ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2) и ПЭ-3 ( $c=0,2\%$ ) (3).  
Направление пучка вдоль плоскости пленки

перпендикулярном плоскости пленки. Для всех исследуемых монокристаллических матов характерно наличие нескольких хорошо выраженных максимумов, являющихся порядками отражения на большом периоде  $L$ . Величины  $L$  в исследуемых образцах примерно одинаковы (табл. 1).

Однако форма малоуглового рефлекса, количество максимумов и интенсивность диффузного рассеяния заметно различаются. Так, монокристаллические маты ПЭ-1 и ПЭ-2 характеризуются более широкими максимумами, по сравнению с ПЭ-3, и сильным диффузным рассеянием, связанным, вероятно, со значительным количеством пор в материале. Из полуширины нескольких порядков малоуглового рефлекса, используя подход Хоземанна [7], можно оценить размер стопки ламелей  $l^*$  и параметр паракристаллических нарушений  $g$ .

Как видно из табл. 1, параметр  $g$  для исследуемых образцов примерно одинаков и лежит в пределах 8,5–9,5 %. Размер стопки ламелей  $l^*$  изменяется от 35 нм для ПЭ-1, 36–44 нм для ПЭ-2 до 60–76 нм для ПЭ-3. В матах монокристаллов высокомолекулярного ПЭ явной корреляции между величиной  $l^*$  и концентрацией раствора  $c$  не наблюдалось. Эта величина изменялась по площади таблетки матов монокристаллов в пределах  $\pm 5$  нм. Полученные значения  $l^*$  соответствуют примерно трем кристаллическим ламелям в стопке в монокристаллическом мате ПЭ-1, трем-

четырем в ПЭ-2 и пяти-семи в ПЭ-3. Однако не это различие определяет высокую деформационную способность образцов, так как заметно различающиеся маты монокристаллов ПЭ средней и высокой молекулярной массы могут быть растянуты тем не менее до кратностей  $>200$ .

Отметим, что образцы низкомолекулярного ПЭ-1, закристаллизованные из расплава, могут быть легко растянуты до кратности 30, в то время как маты монокристаллов из ПЭ-1 разрываются хрупко на начальной стадии растяжения. Такое поведение, на наш взгляд, связано с очень малым числом связей между отдельными ламелями, что не позволяет им пластически деформироваться, и хрупкое разрушение происходит по границам между стопками ламелей.

Простые оценки из отношения объема ламели к объему кристаллической ячейки, содержащей два элементарных звена, показывают, что кристаллические ламели высокомолекулярного ПЭ-3 должны содержать по крайней мере две макромолекулярные цепи, в то время как ламели в матах ПЭ-2 и ПЭ-1 – не менее 4 и 30 макромолекул соответственно. Понятно, что если кристаллическая ламель может быть построена из малого числа макромолекул, то высока вероятность того, что эти молекулы будут включены в несколько соседних ламелей. Согласно такому предположению, в матах монокристаллов низкомолекулярного ПЭ-1 ламели практически не связаны между собой проходными цепями, что и объясняет хрупкое разрушение образцов и малое количество ламелей в стопке. Необходимо отметить, что  $c=0,2\%$  для низкомолекулярного ПЭ-1 является граничной концентрацией, определяющей переход от разбавленного раствора к полуразбавленному [8].

В то же время при большом количестве молекулярных зацеплений, например, в образцах, закристаллизованных из расплава, образец при растяжении не разрушается хрупко, но и не может быть растянут до сверхвысоких кратностей из-за невозможности развернуть макромолекулярные складки и петли.

Как уже было сказано, при отжиге высокоориентированных матов монокристаллов на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния проявляются дополнительные максимумы. Эти максимумы, на наш взгляд, отвечают рассеянию на супербольшом периоде, соответствующем расстоянию между аморфными областями, в которых содержатся неустранимые при отжиге молекулярные узлы и зацепления, и в эти области при высокой температуре «стекают» конформационные дефекты. Чтобы просле-

Таблица 2

Изменение большого периода, продольных и поперечных размеров кристаллитов при изотермическом отжиге при  $130^\circ$

Образец	$c, \%$	$\lambda$	$l_{110}, \text{ нм}$	$l_{002}, \text{ нм}$	$L, \text{ нм}$
ПЭ-2	0,2	20	19,2/21,6	28,6/28,9	24,0/30,0
		200	22,7/24,9	43,0/61,0	-/123,0
ПЭ-3	0,05	20	19,4/22,2	31,2/29,7	29,5/35,0
		200	20,3/22,5	46,3/53,9	-/212,0
	0,2	20	18,3/22,0	30,0/33,0	25,0/33,3
		200	20,0/22,0	55,0/65,0	-/152,0
	0,5	20	19,5/21,0	31,0/34,0	33,0/35,0
		200	20,0/22,1	47,0/47,0	-/102,0
	1,0	20	17,8/21,1	31,0/32,0	26,0/33,3
		200	22,0/22,0	56,0/60,0	-/96,4

Примечание. В числителе представлены величины, полученные до отжига, в знаменателе — после отжига.

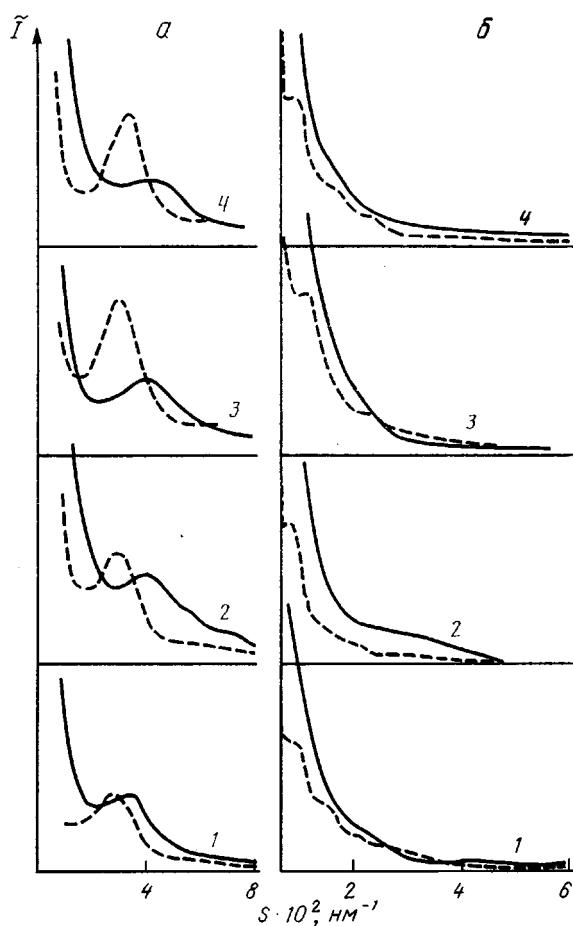


Рис. 2. Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в ориентированных матах монокристаллов с  $\lambda=20$  (а) и 200 (б), до и после (штриховые кривые) изометрического отжига при 130°. 1 — ПЭ-3,  $c=0,05\%$ ; 2 — ПЭ-3,  $c=0,2\%$ ; 3 — ПЭ-3,  $c=1,0\%$ ; 4 — ПЭ-2,  $c=0,2\%$

дить, как меняется количество этих узлов при изменении концентрации раствора, используемого для приготовления матов монокристаллов, исследовали исходные и отожженные образцы монокристаллических матов, ориентированных до кратностей растяжения 20 и 200.

Как видно из табл. 2, продольные  $l_{002}$  и поперечные  $l_{110}$  размеры кристаллитов в ориентированных матах монокристаллов примерно одинаковы, и при отжиге наблюдается небольшой рост эффективных размеров  $l_{002}$  и  $l_{110}$ . Однако, как было показано в работе [6], наблюдаемое при отжиге ориентированных матов монокристаллов с  $\lambda=200$  уменьшение полуширины рефлексов 110 и 002 связано в основном со снижением дефектности кристаллической решетки при практически неизменном размере кристаллита. Меньший рост величины  $l_{002}$  при отжиге образцов ПЭ-3 с  $\lambda=200$  и концентрацией  $c=0,5$  и 1% может свидетельствовать о меньшей подвижности дефектов в этих образцах при данной температуре отжига. Суммируя приведенные выше результаты, можно заключить, что структура кристаллических областей исследуемых образцов и ее изменения при отжиге примерно одинаковы.

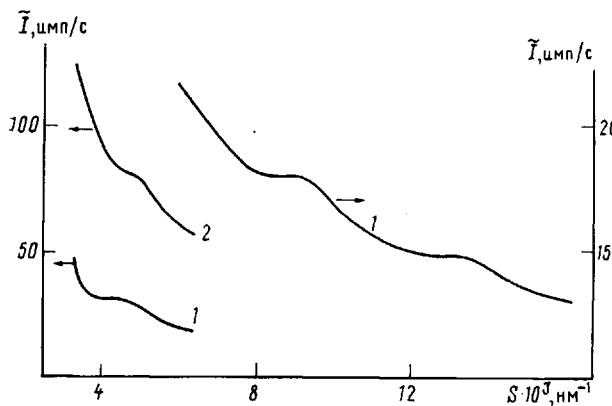


Рис. 3. Кривые меридионального рассеяния образца ПЭ-3 ( $c=0,05\%$ ), измеренные непосредственно после отжига в герметичной кювете (1) и спустя 3 сут в вакууме (2)

Более существенные различия наблюдаются в кривых малоуглового меридионального рассеяния исследуемых ориентированных образцов. Как видно из рис. 2, в образцах с  $\lambda=20$  имеется малоугловой рефлекс, положение которого в ПЭ-2 и ПЭ-3 с  $c=0,2$  и  $1\%$  примерно одинаково и соответствует большему периоду  $L=24-26$  нм. В образцах ПЭ-3 с  $c=0,05$  и  $0,5\%$  величина  $L$  составляет 29 и 33 нм соответственно, однако здесь важно отметить, что указанные образцы были ориентированы при более высокой температуре – 110 и 120°. Полученные результаты подтверждают сделанный в работе [6] вывод о том, что величина большого периода, соответствующего расстоянию между аморфными областями, в которых концентрируются конформационные дефекты типа кинков, сохранившихся складок макромолекул и т. п., определяется условиями ориентационной вытяжки, в частности  $T_{раст}$ .

Увеличение кратности растяжения до 200 приводит к значительному уменьшению интенсивности рефлекса и росту диффузного рассеяния, хотя следы малоуглового рефлекса в виде протяженного плеча еще сохраняются (рис. 2, б кривая 2).

Отжиг исследуемых образцов существенно изменяет картину малоуглового рассеяния. Образцы с  $\lambda=20$  характеризуются увеличением интенсивности малоуглового рефлекса и смещением его в меньшие углы, что соответствует росту  $L$  при отжиге. Независимо от условий приготовления исходных матов и условий растяжения во всех отожженных образцах, величина большого периода примерно одинакова и лежит в пределах от 33,3 до 35 нм. Наблюдаемый при отжиге рост  $L$  соответствует увеличению расстояния между плоскостями, в которых концентрируются конформационные дефекты.

Отжиг предельно ориентированных образцов сопровождается снижением интенсивности диффузного рассеяния (возможно, за счет проникновения масла в поры материала) и проявлением новых малоугловых рефлексов, угловое положение которых во всех исследуемых образцах различно. Как видно из рис. 2, наблюдается несколько максимумов, являющихся порядками малоуглового рефлекса. Положение первого максимума находится в очень малых углах, и для того, чтобы измерить его, использовали приемную щель шириной 50 мкм. Отметим, что угловое положение первого порядка отражения рефлекса в ПЭ-3 с  $c=0,05\%$  все равно находилось за пределами разрешения установки КРМ-1. Тем не менее из углового положения второго и третьего порядков рефлекса можно было рассчитать величину суперпериода  $L^*$ , которая составила ~210 нм.

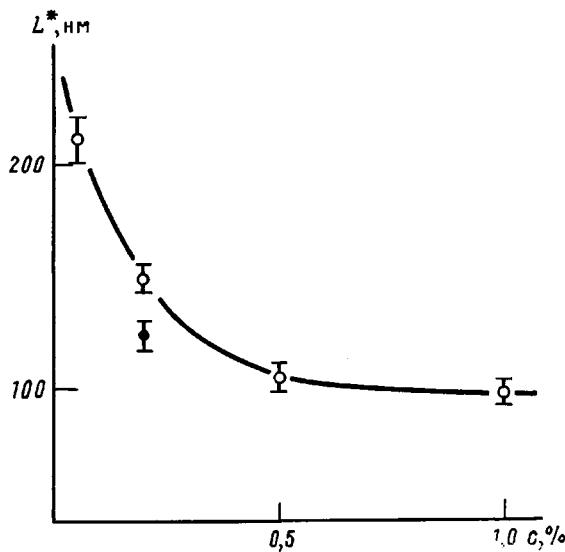


Рис. 4. Зависимость супербольшого периода в отожженных ориентированных матах монокристаллов ПЭ-3 от концентрации исходного раствора полимера. Тёмная точка относится к ПЭ-2

Это значение  $L^*$  было получено непосредственно из измерения углового положения первого порядка малоуглового рефлекса при использовании камеры Кратки с высоким угловым разрешением. Соответствующая кривая меридионального распределения интенсивности малоуглового рассеяния приведена на рис. 3. В течение некоторого промежутка времени после отжига обнаруженные малоугловые рефлексы становились менее выраженным, что можно было объяснить двумя причинами: либо ростом интенсивности диффузного рассеяния (за счет выхода масла из пор) при неизменной интенсивности максимума, либо уменьшением интенсивности самого рефлекса. Для ответа на этот вопрос были измерены кривые малоуглового рассеяния образца непосредственно после отжига в специальной кювете, препятствующей выходу масла, а также по истечении нескольких дней после отжига в вакууме. Сравнение полученных кривых (рис. 3) показало, что при хранении и вакуумировании образца масло выходит из него, приводя к значительному (в 3 раза) росту интенсивности диффузного рассеяния при практически неизменной интенсивности малоуглового рефлекса.

Было измерено также экваториальное распределение интенсивности малоуглового рассеяния в этом образце. Важно отметить, что вследствие высокой анизотропии интенсивность диффузного рассеяния в экваториальном направлении более чем на 2 порядка превосходила интенсивность меридионального рассеяния. В то же время в высокоориентированных образцах ПЭ-3 с  $c=0,5\%$  отношение интенсивности экваториального рассеяния к меридиональному в угле рассеяния  $\sim 3'$  было заметно ниже и составляло  $\sim 3-4$ , что может свидетельствовать либо о меньшем количестве пор, либо об их меньшей анизометрии в последних образцах.

На рис. 4 представлена зависимость величины большого периода от концентрации полимера в растворе при приготовлении монокристаллических матов. Видно, что при увеличении концентрации раствора полимера от 0,05 до 0,2% наблюдается резкое уменьшение величины  $L^*$ , при дальнейшем росте с изменениями  $L^*$  становятся меньше и постепенно запредели-

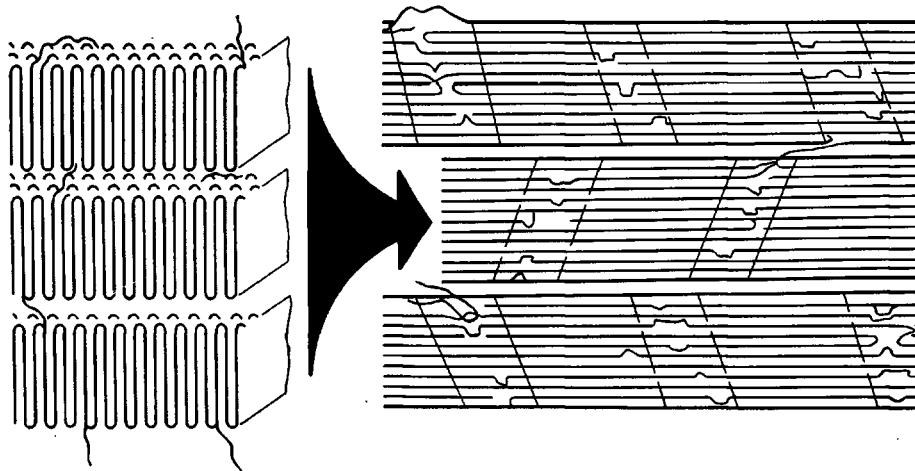


Рис. 5. Схематическое представление перехода от стопки ламелей с различными зацеплениями к микрофибриллярной структуре с сохранением топологических узлов

ваются. Возможно, по этой причине в работе [3] не наблюдали изменения большого периода при изменении концентрации раствора от 1,5 до 5%.

Отметим, что полученные величины  $L^*$  по своей природе соответствуют «параметру кооперативности», введенному в работе [9] на основании проведенных теплофизических исследований различных предельно ориентированных образцов, хотя значения этого параметра на  $\sim 1$  порядок пре-восходят величины большого периода.

Более точно величина супербольшого периода соответствует максимальной длине линейной системы, введенной ранее для объяснения факта превышения эффективным размером кристаллита величины большого периода [10]. Напомним, что понятие линейной системы включало в себя два или более трехмерно упорядоченных кристаллита и аморфные области между ними, которые были расположены когерентно вдоль оси ориентации.

Характер полученной зависимости  $L^*(c)$  свидетельствует, на наш взгляд, в пользу высказанного в работе [6] предположения о природе наблюдаемого большого периода. Согласно этому предположению, микрофибриллы высокоориентированных матов монокристаллов содержат регулярно расположенные дефекты типа молекулярных зацеплений, узлов макромолекул, цепи, переходящие из одной микрофибриллы в другую, и т. п., расстояние между этими дефектами и соответствует наблюдаемому большому периоду.

На рис. 5 представлена схема строения исходных матов монокристаллов и часть возможных молекулярных узлов, которые определяют деформационное поведение материала и сохраняются при вытяжке. Аморфные области, содержащие такие дефекты, могут служить местами, куда при отжиге предельно ориентированных образцов будут «стекать» сохранившиеся в микрофибрилле конформационные дефекты. Количество молекулярных зацеплений и регулярность их расположения в кристаллической ламели исходного материала, а следовательно, и в конечной микрофибрилле должны зависеть от условий кристаллизации (температура и скорость кристаллизации, из раствора или расплава, концентрация раствора) и молекулярных характеристик полимера.

Простые оценки, использующие величину большого периода в исходных монокристаллических матах и суперпериод в предельно ориентиро-

ванных образцах, показывают, что, например, в кристаллических ламелях матов монокристаллов ПЭ-3 ( $c=0,05\%$ ) одно зацепление такого типа приходится на  $\sim 20$  ветвей с регулярной складкой. При использовании  $0,2\%$ -ного раствора одному узлу соответствует 13 регулярных складок, а при  $1\%$ -ном растворе – 8 складок. Снижение молекулярной массы до  $3,0 \cdot 10^5$  приводит к незначительному росту относительного числа зацеплений: один дефект – на 10 ветвей с регулярной складкой при  $c=0,2\%$ .

Обнаруженная зависимость  $L^*(c)$  качественно соответствует закономерностям, теоретически предсказанным для полуразбавленных растворов [8]. Для таких растворов вводится параметр  $\gamma$ , представляющий собой число звеньев в блобе, т. е. число звеньев между двумя последовательными контактами цепей друг с другом. Проведенные расчеты показывают, что величина  $\gamma$  падает с ростом  $c$ , и зависимость  $\gamma(c)$  представляет собой степенную функцию  $\gamma(c) \sim c^{-\eta}$ . Полученная же зависимость  $L^*(c)$  очень хорошо описывается также степенной функцией вида  $L^* \sim c^{-\eta}$ . Более слабая зависимость величины  $L^*$  от концентрации, по нашему мнению, может быть связана с тем, что не все контакты цепей являются зацеплениями, при кристаллизации число контактов может заметно снижаться либо представленный случай описывается другим значением критического параметра Флори.

При кристаллизации полимера макромолекулярная цепь на границе блоба может переходить из одной кристаллической ламели в другую, обеспечивая таким образом связь соседних ламелей. В процессе ориентационной вытяжки подобные цепи трансформируются в межфибриллярные связи. Малое количество проходных цепей в монокристаллических матах, приготовленных из разбавленного  $0,05\%$ -ного раствора, объясняет высокую способность этих образцов к фибрillизации.

Высокая регулярность в расположении узлов сетки зацеплений может определяться также особенностями микрофазного разделения растворов различной концентрации, а точнее со спинодальным характером разделения фаз. Так как длина волны флуктуации плотности полимера в растворе зависит от степени переохлаждения  $\Delta T$ , а увеличение  $c$  приводит к росту  $\Delta T$ , растворы с различной концентрацией будут характеризоваться разными расстояниями между областями с повышенным содержанием полимера. Фронт кристаллизации полимера будет распространяться из этих областей в зоны низкой концентрации полимера. Естественно, дефекты различного рода, сосредоточенные на границе растущих ламелей, после завершения кристаллизации будут расположены с высокой регулярностью. Для наиболее характерных фазовых диаграмм бинарных систем при росте  $c$  степень переохлаждения увеличивается со снижающейся скоростью, что качественно соответствует наблюдаемой зависимости  $L^*(c)$  (рис. 4).

Как уже отмечали, при низкой концентрации узлов сетки зацеплений полимер либо плохо деформируется (хрупкое разрушение), либо сильно фибрillизуется. В то же время большое количество зацеплений, обеспечивая высокую связанность между ламелями и внутри них, будет препятствовать разворачиванию макромолекул в ламели и развертыванию складок, что является необходимым условием для достижения высоких кратностей растяжения, увеличения числа выпрямленных проходных макромолекул и получения высокопрочного ориентированного материала. Таким образом, должна существовать оптимальная концентрация молекулярных зацеплений в материале. Учитывая, что образцы ПЭ-2 и ПЭ-3 в исследуемом диапазоне концентраций могут быть растянуты до  $\lambda > 200$ , обеспечивая высокие механические свойства, и предполагая, что макромолекулярная цепь полностью выпрямлена между узлами, а суперпериод соответствует расстоянию между ними, можно оценить концентрацию зацеплений, которая составляет  $\sim 0,1\text{--}0,2\%$  от общего числа атомов.

Авторы благодарят Ю. А. Зубова за участие в обсуждении работы и А. В. Реброва за помощь в проведении малоугловых измерений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Hutton P. F., Pennings A. J., Kiel A. M.* // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. № 12. P. 3525.
2. *Савицкий А. В., Горшкова И. А., Фролова И. Л., Шмикк Г. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 352.
3. *Hoogsten W., Pennings A. J., ten Brinke G.* // *Colloid and Polymer Sci.* 1990. V. 268. № 3. Р. 245.
4. *Smith P., Chanzy H. D., Rotzinger B. P.* // *Polymer Commun.* 1985. V. 26. Р. 257.
5. *Константинопольская М. Б., Чвальун С. Н., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
6. *Чвальун С. Н., Щирец В. С., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 100.
7. *Hosemann R., Wilke W.* // *Makromolek. Chem.* 1968. В. 118. S. 230.
8. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М., 1989. С. 341.
9. *Берштейн В. А., Егоров В. М., Марухин В. А., Мясникова Л. П.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2402.
10. *Зубов Ю. А., Чвальун С. Н., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Бакеев Н. Ф.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2815.

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

Поступила в редакцию  
02.07.91

S. N. Chvalun, A. B. Poshestenkova, N. F. Bakeev

#### SUPERLONG PERIODS IN HIGH-ORIENTED POLYETHYLENE MATS

##### Summary

Structure and deformability of mats of singlecrystals of PE of various MM prepared from solutions of various concentration have been studies. Low-molecular PE samples are characterized by the brittle fracture under stretching explained by the low degree of binding of crystalline lamels in singlecrystals mats. Monocrystalline PE mats of average and high MM can be stretched up to superhigh degrees in all the concentration range. After annealing of oriented samples the appearance of the small-angle reflexes corresponding to superlarge periods is observed. The period value depends on the concentration of initial solution and is well described by the  $C^{-1/4}$  dependence. The superlong periods are assumed to correspond to the distance between molecular entanglements in the polymer of the network being formed in solution.