

А. И. КУРИЛЕНКО, Л. П. КРУЛЬ, В. И. ГЕРАСИМОВ, Н. Ф. БАКЕЕВ

**ГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИВИТЫМ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 VII 1972)

Можно предполагать ⁽¹⁾, что основной особенностью структуры привитых материалов, определяющей весь комплекс их физико-химических свойств, является микрогетерогенность. Обычно привитые полимеры термодинамически несовместимы с полимерами материалов матриц и должны создавать собственные структуры, выполняющие функции кристаллитов или частиц активных наполнителей. Правильность этой гипотезы подтверждена анализами зависимостей от различных факторов термомеханических свойств ориентированных привитых материалов ⁽¹⁻³⁾.

Для получения прямых доказательств гетерогенной структуры привитых материалов и правильности механизма в настоящей работе проведено детальное рентгенографическое изучение структуры полиэтилена (ПЭ) с привитым полиакрилонитрилом (ПАН) в диапазоне от 20 до 200°, результаты которого сопоставлены с термомеханическими свойствами этих же образцов. Выбранная модельная система практически интересна и изучена лучше других ⁽¹⁻⁴⁾. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния структура ее не изучалась. Опыты проводили с изотропными пленками ПЭ низкого давления толщиной 200 м, полученными прессованием расплава и вытянутыми при 90° в 8 раз (λ — отношение конечной длины образца к начальной). Прививку осуществляли при 20° облучением образца γ -лучами Co^{60} пленок, набухших в смеси бензола и акрилонитрила (2:1). Это обеспечило образование только привитого ПАН, равномерно распределенного по сечению материала. Контрольный образец облучен в бензоле до той же дозы (2,2 Мрад). Непосредственно в процессе нагрева фиксированных по длине образцов измеряли внутренние напряжения σ по известной методике ⁽³⁾ и снимали рентгенограммы в больших (б.у.р.) и малых (м.у.р.) углах по методике ⁽⁵⁾. При съемке рентгенограмм время экспозиции было равно 0,5—2 мин., что позволило наблюдать изменения структуры непосредственно во время прогрева. Характерные результаты изучения структуры типичного привитого образца, содержащего 13,8% (от веса ПЭ) ПАН, и контрольного образца приведены на рис. 1 и 2. Привитый и контрольный образцы, как видно из рентгенограмм в больших и малых углах, обладают с-текстурой кристаллитов с одинаковым большим периодом. На б.у.р. привитого образца нет рефлексов структур ПАН. Величина дихроичного отношения полосы поглощения 2248 см⁻¹ ПАН и-к. спектра образца в поляризованном свете равна 1,05 до вытяжки и 1,2 после. Следовательно, ПАН почти не ориентируется в процессе формирования фибриллярной структуры ПЭ.

На м.у.р. привитого образца в отличие от контрольного есть экваториальное диффузное рассеяние. На основании рассеяния в твердом полимере нельзя сказать, являются ли рассеивающие элементы областями повышенной или пониженной электронной плотности. Нагрев образцов сопровождается уменьшением расстояния между меридиональными рефлексами на м.у.р., постепенным разрушением с-текстуры и появлением

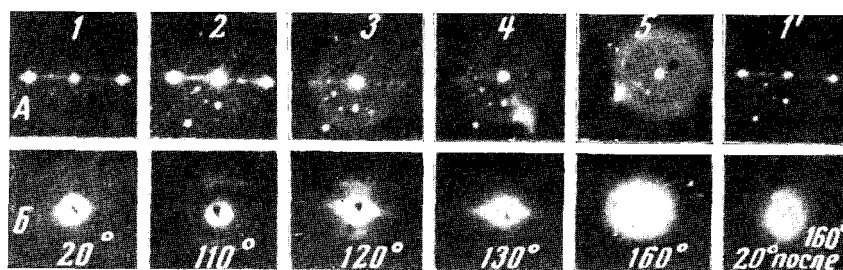


Рис. 2. Рентгенограммы привитого образца в больших (А) и малых (Б) углах при различных температурах. Номера рентгенограмм соответствуют номерам точек кривой а рис. 1

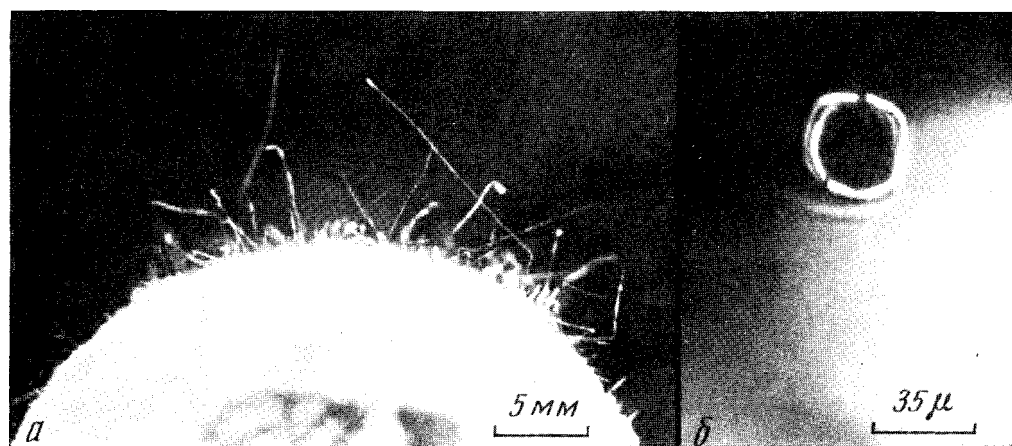


Рис. 2

аморфных гало на б.у.р., т. е. большой период ПЭ увеличивается и кристаллиты плавятся. В расплавленном состоянии контрольный образец на м.у.р. не имеет рассеяния, а у привитого образца диффузное экваториальное рассеяние с повышением температуры становится интенсивнее, причем постепенно изменяет свою форму: удлиняется в интервале от 110° до температуры плавления ПЭ, равной 135° , и значительно расширяется при нагреве до 160° . Наблюдаемое на м.у.р. рассеяние в привитом образце однозначно доказывает его микрогетерогенную структуру. Поскольку плотность ПАН выше плотности аморфного ПЭ (1,154 и 0,9 соответственно),

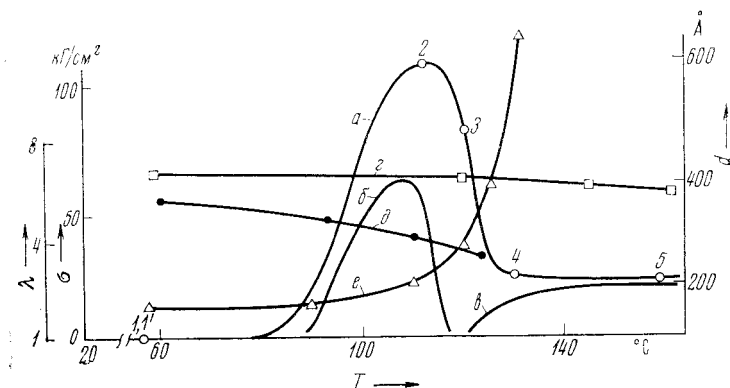


Рис. 1. Зависимость структуры и внутренних напряжений контрольного (δ , δ) и привитого ПЭ от температуры. a , b , e — внутренние напряжения (e — при повторном прогреве), z , δ — степень вытяжки, e — величина большого периода

рассеивающими областями являются привитые структуры повышенной плотности, вытянутые вдоль оси ориентации пленок. Судя по изменениям характера диффузного рассеяния на м.у.р., по мере плавления ПЭ привитые структуры перестраиваются: сначала удлиняются, затем уменьшаются.

При охлаждении ниже температуры плавления ПЭ на б.у.р. контрольного образца вместо c -текстуры образуется a -текстура кристаллитов. В привитом образце ПЭ кристаллизуется с полным восстановлением c -текстуры на б.у.р., и на м.у.р. появляются меридиональные рефлексы на несколько меньшем расстоянии, т. е. большой период необратимо увеличивается. Образец сохраняет начальную степень вытяжки, которая оценивалась по усадке пленки при 160° в свободном состоянии (рис. 1). Следовательно, привитые структуры полностью предотвращают релаксацию ориентированных макромолекул расплавленного ПЭ. При кристаллизации ПЭ площадь пятна экваториального рассеяния резко уменьшается, т. е. размеры рассеивающих структур растут. Последующие циклы плавление — кристаллизация сопровождаются только обратимыми изменениями размера и интенсивности экваториального рассеяния на м.у.р., а на б.у.р. — переходами от c -текстуры кристаллитов к аморфному гало и обратно.

Результаты изучения кинетики изменений гетерогенной структуры привитого образца позволяют представить процесс формирования ее следующим образом. Прививка происходит в аморфных областях пленки. Привитые структуры при вытяжке пленок перестраиваются и концентрируются в межфибриллярных областях. Привитые структуры, вероятно, имеют повышенную жесткость, что исключает возможность ориентационной вытяжки ПАН и обеспечивает увеличение доли нагружаемых цепей ПЭ. По мере размораживания подвижности полимеров происходит как бы выделение «капель» термодинамически несовместимых с ПЭ привитых структур (в пределах объема микрообластей). Особенно интенсивно этот

процесс протекает вблизи температуры плавления ПЭ (выше температуры стеклования ПАН, равной $\sim 90^\circ$). При более высокой температуре с заметной скоростью происходят химические реакции внутри и межмолекулярного сшивания ПАН (образец постепенно темнеет), повышается теплостойкость привитых структур (ПАН размягчается при $230-250^\circ$). При охлаждении пленки слои ПЭ, прилегающие к привитым структурам, вероятно, уплотняются за счет разрыхления более удаленных областей, что и вызывает наблюдаемое увеличение размеров рассеивающих частиц.

Средний размер привитых структур в расплаве ПЭ ~ 200 Å, концентрация их, очевидно, близка к концентрации кристаллитов, они равномерно распределены по объему образца и связаны с ПЭ химически и адсорбционно. Сочетание этих свойств позволяет привитым структурам выполнять даже в расплавленном ПЭ функции кристаллитов, чем обусловлены все особенности физико-химических свойств привитых материалов. Наглядно они проявляются в особенностях диаграммы изометрического нагрева данного привитого образца (рис. 1).

Рост напряжений σ в контрольном образце начинается при 90° (что соответствует температуре вытяжки), максимальных величин $\sigma_{\max}$ достигают при $105-110^\circ$ и затем резко спадают; вблизи точки плавления ПЭ образец разрушается. В привитом образце рост σ начинается при 80° , $\sigma_{\max}$ при 110° вдвое больше, чем у контрольного, а выше точки плавления ПЭ постоянные σ сохраняются на высоком уровне — 25 кг/см². При повторном нагреве контрольных и привитых образцов диаграммы $\sigma - T$ имеют как бы усеченную форму — σ возникают только при температуре, до которой нагрет образец в первый раз, и по величине близки к первоначальным. Когда пленки прогревают выше точки плавления ПЭ, у привитого образца в отличие от контрольного при повторном прогреве около 110° появляются σ , а при 130° , когда ПЭ расплавлен, полностью восстанавливаются напряжения, которые наблюдались при первом прогреве.

Обращает на себя внимание совпадение температур, при которых начинается увеличиваться большой период d и σ , а также уменьшается σ и степень кристалличности (появление и рост аморфного гало на б.у.р.). Очевидно, экстремальный характер зависимости σ от температуры — результат конкуренции двух процессов. Рост σ связан, вероятно, с ростом подвижности ориентированных макромолекул ПЭ, что сопровождается перестройкой кристаллитов и необратимым увеличением большого периода (⁷), а спад — с разрушением кристаллитов, уменьшение объемной доли которых формально эквивалентно уменьшению концентрации «узлов» в модели пространственного ориентированного полимера, проявляющего энтропийную упругость.

В привитом образце уменьшена эффективная доля аморфных областей и в процессе вытяжки создается структура с повышенной концентрацией сшивков, что обеспечивает подъем и расширение диаграмм изометрического нагрева (рис. 2). Первый прогрев привитого образца в изометрическом состоянии приводит к необратимой перестройке кристаллической структуры ПЭ, в результате которой создаются теплостойкие ориентированные структуры ПЭ. Поэтому при повторном прогреве энтропийная упругость ПЭ размораживается только при нагреве до температуры плавления.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Поступило
20 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Куриленко, ДАН, 203, 1078 (1972). ² А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. П. Якимцов, Высокомолек. соед., B14, 243 (1972). ³ А. И. Куриленко, Л. П. Круль, ДАН, 207, № 2 (1972). ⁴ Б. Баттерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, Л., 1970. ⁵ М. М. Бутслов, Я. В. Генна и др., Приборы и техн. эксп., № 1 (1972). ⁶ Усиление эластомеров, под ред. Дж. Крауса, М., 1968. ⁷ С. Я. Френкель, Доп. III к кн. Ф. Х. Джейла Полимерные монокристаллы, 1968.