

07,11,14

Оценка размеров нанокристаллических элементов структуры полиэтилена методом дифференциальной сканирующей калориметрии

© В.М. Егоров¹, А.К. Борисов¹, В.А. Марихин¹, Л.П. Мясникова¹, С.А. Гурьева¹, Е.М. Иванькова²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

Поступила в Редакцию 28 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2022 г.

Принята к публикации 2 мая 2022 г.

Предложен метод расчета распределения по размерам нанокристаллических элементов ламеллярной и фибриллярной надмолекулярных структур полимера. По калориметрическим данным произведен расчет распределения продольного размера этих элементов в ламелях и микрофибриллах сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Результаты расчета согласуются с данными, полученными рентгеновским методом.

Ключевые слова: теплоемкость, размерный эффект, ламель, микрофибрилла, полиэтилен.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52702.369

1. Введение

В последнее десятилетие достигнуты значительные успехи в создании конструкционных материалов, применяемых в областях, требующих повышенных механических характеристик и особой надежности при эксплуатации изделий из этих материалов. К таким материалам можно отнести высокоориентированные волокна и нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полученные по гель-технологии. Эти материалы демонстрируют очень высокие значения прочности и модуля упругости [1,2], сохраняя при этом значительный потенциал роста, поскольку достигнутые показатели существенно ниже теоретических оценок [3]. Важно отметить, что по удельным характеристикам (на единицу массы материала) гель-волокна СВМПЭ являются „рекордсменами“ среди всех типов современных сверхпрочных конструкционных материалов.

Для практического освоения „потенциала роста“ необходимо выяснить физические причины, сдерживающие этот рост. Поскольку между механическими свойствами полимерных материалов имеется взаимосвязь с надмолекулярной структурой (НМС), необходимо выяснить закономерности формирования НМС на каждом этапе получения волокон. В настоящей работе на основе анализа формы кривых плавления дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) предложен метод, позволяющий получить данные о распределении по размерам нанокристаллических образований в полимере с различной НМС, включая ламеллярную и фибриллярную структуры.

2. Материалы и метод эксперимента

В работе исследовались теплофизические характеристики различных образцов: исходной пленки ксерогеля, полученной на основе 1% раствора в минеральном масле насцентного порошка СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой $Mw = 3 \cdot 10^6$, и нитей с разной степенью вытяжки, полученных путем многоступенчатого зонного ориентационного упрочнения исходной пленки на локальных нагревателях [4]. Перечисленные выше образцы исследовались на электронном микроскопе Zeiss SUPRA 55 VP и калориметре DSC PerkinElmer.

3. Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки исходного ксерогеля и ориентированных пленок, показывающие эволюцию НМС полимера при ориентировании. Так, на снимке исходного ксерогеля (рис. 1, а) видны типичные пластинчатые образования, представляющие собой многослойные стопки нанометровых по толщине ламелей из складчатых макромолекул. При ориентационной вытяжке происходит радикальная перестройка исходной ламеллярной структуры в новую, макро- и микрофибриллярную организацию в результате рекристаллизации при распускании складчатой структуры и формировании новой из выпрямленных молекул. Фибриллы возникают на начальных стадиях вытяжки в области „шейки“ (степень удлинения $\lambda = 10-15$, где $\lambda = x/x_0$, x_0 — исходный размер образца, x — размер образца после вытяжки), т.е. резкого скачкообразного локального сужения образца. При этом остаются еще

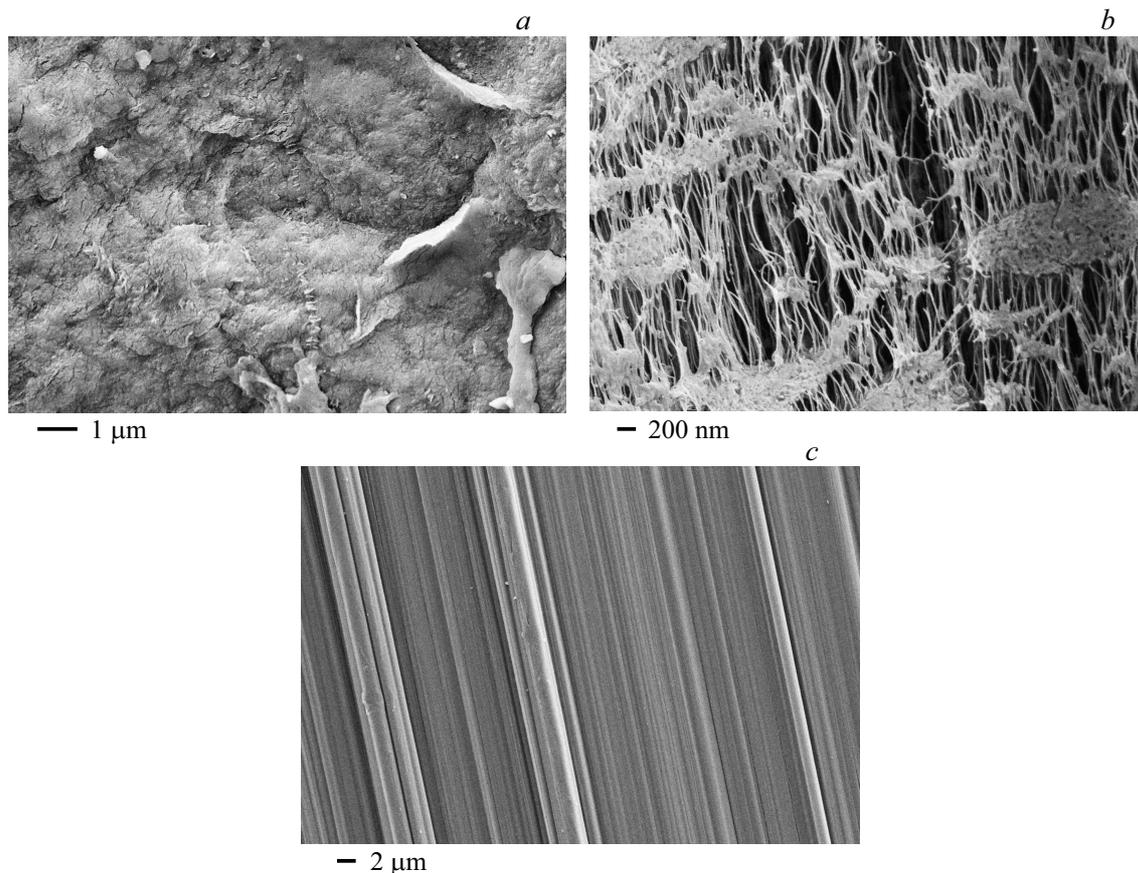


Рис. 1. Микрофотографии ксерогеля, полученного из 1.5% раствора в вазелиновом масле (*a*), ориентированной пленки в области шейкообразования ($\lambda = 15$) (*b*), ориентированной пленки ($\lambda = 77$) (*c*).

островки с неориентированной ламеллярной морфологией (рис. 1, *b*), которые будут переходить в микрофибриллы во время последующих стадий вытяжки. Поперечные размеры микрофибрилл составляют 30–0 nm, а длины микрофибрилл могут достигать нескольких микрометров. Микрофибриллы неоднородны по длине: наблюдается периодическое чередование упорядоченных трехмерных кристаллических областей нанометровых размеров и дефектных областей (иначе называемых неупорядоченными), состоящих из так называемых „проходных“ молекул, соединяющих кристаллические области. „Проходные“ молекулы содержат большое количество конформационных дефектов различного типа, определяющих степень их изогнутости.

При дальнейшей вытяжке образцов происходит пластическая деформация (скольжение) образовавшихся микрофибрилл друг относительно друга. Под действием сдвиговых усилий, развивающихся в процессе скольжения фибрилл, изменяется строение неупорядоченных внутрифибриллярных участков. Предельные степени удлинения могут достигать очень больших значений, вплоть до нескольких сотен λ . На снимке (рис. 1, *c*) представлена микрофотография ориентированной пленки СВМПЭ со степенью удлинения $\lambda = 77$. Видны мак-

рофибриллы — пучки микрофибрилл, ориентированные вдоль оси ориентации пленки. Их поперечный размер больше, чем диаметр микрофибрилл, наблюдаемый на микрофотографии „шейки“.

На рис. 2 приведены кривые ДСК исследованных объектов, которые демонстрируют характер изменения параметров пика плавления по мере ориентации. Видно, что температура максимума эндотермического пика плавления T_{\max} повышается с увеличением λ . Существенно изменяется также форма пика: амплитуда растет, и на первом этапе ($\lambda < 50$) наблюдается низкотемпературное крыло. При больших степенях ориентации крыло исчезает, а энтальпия плавления ΔH и, соответственно, степень кристалличности возрастают при больших λ на 10–30%. Ясно, что изменения количественных характеристик пика плавления отражают радикальную перестройку НМС, которая происходит в полимере при ориентации. В первую очередь это касается кристаллических образований, температура плавления которых различна в пределах весьма широкого температурного интервала плавления. По-видимому, эти кристаллические образования отличаются друг от друга размерами, поскольку с точки зрения внутреннего строения они идентичны, так как образуются одинаковыми метилено-

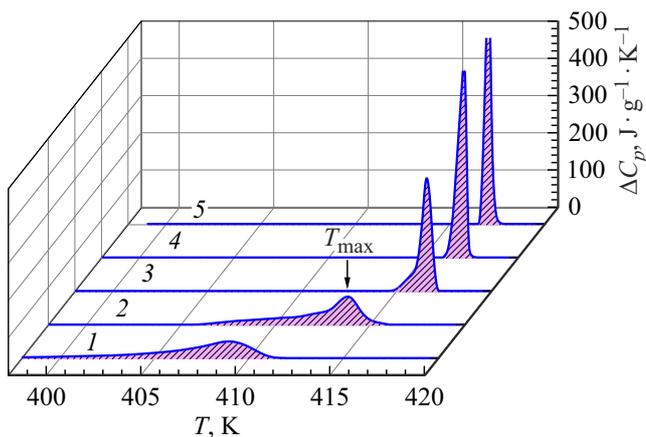


Рис. 2. Кривые ДСК образцов СВМПЭ, полученные при нагревании ($V = 5 \text{ K/min}$): кривая 1 — исходная пленка; ориентированные СВМПЭ со степенью удлинения $\lambda = 9$ (кривая 2), $\lambda = 43$ (кривая 3), $\lambda = 95$ (кривая 4), $\lambda = 170$ (кривая 5).

выми группами $-\text{CH}_2-$. В этом случае температурный интервал и форма эндотермического пика плавления должны быть связаны с распределением кристаллических образований по размерам.

Предложенный нами метод, позволяющий на основе анализа формы кривых ДСК получить распределение по размерам кристаллических образований в полимере, основан на том, что тепловой поток на кривых плавления ДСК пропорционален массовой доле кристаллитов, плавящихся в зависимости от размеров при определенной температуре. В этом случае тепловой поток в зависимости от температуры преобразуется в распределение теплового потока в зависимости от продольного размера кристаллита по следующему соотношению [5]:

$$dH/dl_1 = (dT/dl_1)(dH/dT), \quad (1)$$

где dH/dT — это экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры, определяемая по кривой ДСК с учетом скорости сканирования по температуре; l_1 — продольный размер кристаллита, равный $l_1 = h \times n$, где n — количество связей С–С основной цепи, h — длина проекции связи на ось макромолекулы (для полиэтилена $h = 0.124 \text{ nm}$). Зависимость dT/dl_1 определяется обобщенным уравнением Гиббса–Томсона, основанного на балансе поверхностных и объемных энергий [6,7]:

$$T(l_1) = T_0 [1 - 2/\Delta H_0 (\sigma/l_2 + \sigma/l_3 + \sigma_e/l_1)], \quad (2)$$

где l_2 и l_3 — размеры кристаллита в плоскости сечения, перпендикулярного продольной оси, совпадающей с направлением макромолекулы; σ — поверхностная энергия боковых поверхностей кристаллита; σ_e — поверхностная энергия торцевой поверхности; $\Delta H_0 = 293 \text{ J/cm}^{-3}$ и $T_0 = 415 \text{ K}$ — теплота и температура плавления идеального кристалла полиэтилена [6].

Прежде чем воспользоваться соотношениями (1) и (2) для расчета распределения по приведенным на рис. 2 экспериментальным кривым ДСК, необходимо учесть методическую погрешность ΔT в определении текущего значения T , поскольку при небольшой разнице $T_0 - T$ ошибка в определении l_1 может быть существенной. Как известно, при использовании метода ДСК методическая погрешность (смещение пиков по температуре на величину ΔT) существует вследствие термосопротивления R испытываемого образца в калориметрической ячейке. Оказалось, что величину погрешности можно определить следующим образом: поскольку величина ΔT зависит от массы образца m и скорости сканирования V по соотношению $\Delta T = R(mV)^{1/2}$ [8], необходимо по экспериментальным данным, полученным при вариации скоростей нагревания V , построить зависимость $T_{\text{max}} = f(V^{1/2})$, которая при отсутствии каких-либо структурных трансформаций в образце в процессе сканирования по температуре должна быть линейной. Тогда экстраполяция полученной в эксперименте линейной зависимости к $V \rightarrow 0$ позволяет определить методическую погрешность ΔT , которая в нашем случае составила $\Delta T = 1.6 \text{ K}$.

Уравнение Томсона–Гиббса в упрощенном виде часто используется для определения средней толщины ламелей, для которых параметры l_2 и $l_3 \gg l_1$, поэтому в выражении (2) пренебрегают членами σ/l_2 и σ/l_3 . Поскольку в исходной пленке ксерогеля надмолекулярная структура СВМПЭ состоит из стопок ламелей, упрощенным выражением

$$T(l_1) = T_0 [1 - 2\sigma_e/\Delta H_0 l_1] \quad (3)$$

можно воспользоваться для расчета распределения dH/dl_1 по соотношениям (1) и (3). Однако это распределение не является распределением количества ламелей от толщины, поскольку более толстые ламели поглощают большее количество тепла. Такое распределение нельзя сравнивать с распределением, полученным другими методами, фиксирующим количество ламелей определенной толщины. Поэтому для определения количества ламелей определенной толщины необходимо провести нормировку на l_1 , то есть сделать расчет $l_1^{-1} \cdot dH/dl_1$. На рис. 3 (кривая 1) представлен такой расчет в процентном отношении для исходного неориентированного образца. В расчетах использовалось значение поверхностной энергии $\sigma_e = 9 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^2$ [6]. Из рисунка видно, что максимальное количество ламелей находится в диапазоне 6–8 nm (18%). Отметим также, что основная масса ламелей ($\sim 80\%$) приходится на ламели толщиной от 4 до 14 nm.

Выше отмечалось, что надмолекулярная ламеллярная структура исходной пленки ксерогеля претерпевает радикальные изменения при механической вытяжке: происходит перестройка ламеллярной структуры в фибриллярную [1]. Как известно [3], НМС фибриллы состоит из последовательного чередования кристаллических и неупорядоченных областей, в которых большая часть

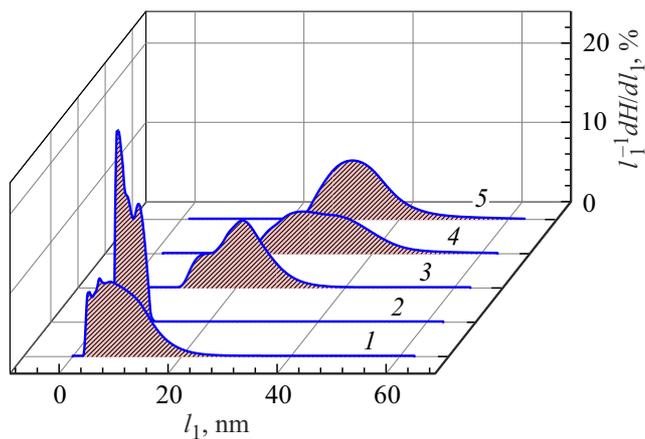


Рис. 3. Зависимости количества кристаллических образований от продольного размера этих образований, выраженные в процентном отношении. Кривая 1 — исходная пленка; ориентированные СВМПЭ со степенью удлинения $\lambda = 9$ (кривая 2), $\lambda = 43$ (кривая 3), $\lambda = 95$ (кривая 4), $\lambda = 170$ (кривая 5).

макромолекул, выходящих из предыдущего кристаллита, попадает в последующий. Для фибрилл параметры l_2 и l_3 кристаллических областей сопоставимы с l_1 , поэтому для определения зависимости $T(l_1)$ необходимо использовать обобщенное уравнение Гиббса–Томсона (2), предварительно определив значения поверхностных энергий боковых и торцевых граней, т.е. σ и σ_e . Следует отметить, что в случае орторомбической кристаллической решетки СВМПЭ боковая поверхностная энергия полностью совпадает только у двух противоположных граней, незначительно отличаясь от поверхностной энергии смежных боковых поверхностей. Поэтому можно считать в первом приближении поверхностную энергию одинаковой у всех боковых поверхностей и далее использовать только торцевую σ_e и боковую σ поверхностные энергии. В дальнейшем для простоты будут рассматриваться кристаллиты с квадратными в поперечном сечении размерами сторон $l_2 = l_3 = l$ и длиной l_1 в направлении цепи, поэтому выражение (2) приобретает следующий вид:

$$T(l_1) = T_0 [1 - 2/\Delta H_0 (2\sigma/l + \sigma_e/l_1)]. \quad (4)$$

Боковая поверхностная энергия σ в микрофибриллах связана с энергией взаимодействия микрофибрилл между собой внутри макрофибриллы. Микрофибриллы взаимодействуют между собой слабыми когезионными силами межмолекулярного взаимодействия. Это подтверждается эффектом, который можно наблюдать визуально — при приложении растягивающего напряжения перпендикулярно оси макрофибриллы она очень легко расщепляется по границам между микрофибриллами.

Для определения поверхностной энергии σ , т.е. энергии межмолекулярного взаимодействия, приходящейся на единицу площади $\sim 0.2 \text{ nm}^2$ метиленовой группы $-\text{CH}_2-$ боковой поверхности цепи, надо определить

долю энергии когезии $E_c = 3.6 \text{ kJ/mol}$ [9], которая приходится на вандерваальсово взаимодействие в неупорядоченной фазе. Известно [9], что эта доля составляет $(0.35 \pm 0.05)E_c$. Оценка по указанным выше параметрам дает значение боковой поверхностной энергии, равное $\sigma \approx 9 \text{ erg/cm}^2$.

Более сложно корректно определить значение торцевой поверхностной энергии σ_e , которая формируется в межкристаллитных неупорядоченных областях. Следует отметить, что именно структура межкристаллитных неупорядоченных областей контролирует механическую прочность ориентированного полимера. Существует несколько моделей [10], которые акцентируют внимание на деталях строения межкристаллитных неупорядоченных областей. На рис. 4 схематически показаны наиболее существенные из них, подробный анализ которых необходим для выяснения картины формирования торцевой поверхностной энергии кристаллитов.

Рассмотрим возможность возникновения элементов, указанных на рис. 4:

1 — кристаллические мостики или полностью распрямленные молекулы в транс-конформации между соседними кристаллитами в микрофибрилле (рис. 4, позиция 1). Наличие подобных кристаллических мостиков подтверждается рентгеновскими исследованиями, которые констатировали превышение эффективного среднего размера кристаллитов над величиной большого периода, что может быть объяснено значительным количеством проходных распрямленных молекул в неупорядоченных областях микрофибрилл [11];

2 — конформационные дефекты в выпрямленных отрезках макромолекул, образованных кинк-изомером, состоящим, в свою очередь, из комбинации простейших изомеров, имеющих транс- и гош-конформации. Принято обозначать транс-конформации с низкой энергией буквой *t*, а конформации с более высокой энергией —

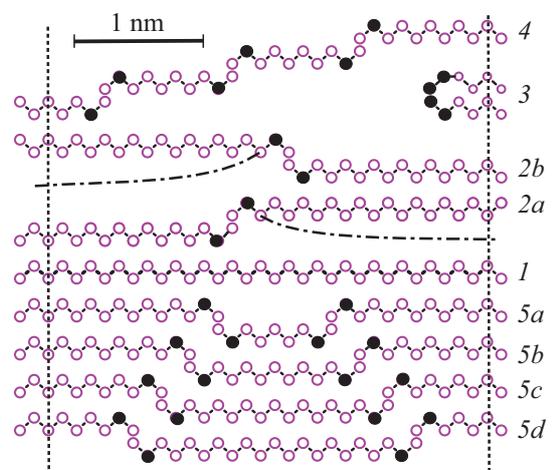


Рис. 4. Элементы структуры межкристаллитной части микрофибриллы. Пунктирные линии — границы кристаллических образований. Темными кружками помечены гош-изомеры. Обозначения 1–5 — см. текст.

g. Тогда простейший кинк-конформер с чередованием ttt-g-t-g-ttt обозначается 2g1. По так называемой крэншафтной модели [6], кинк-изомеры представляются в виде разнонаправленных ступенек на макромолекуле (рис. 4, позиции 2a и 2b). Конформеры 2g1 являются равновесными дефектами. По альтернативной модели [12], конформационный дефект в выпрямленном отрезке макромолекулы представляет собой ступеньку с подстраиванием небольшого участка цепи по мере удаления от точки поворота цепи (рис. 4, позиции 2a и 2b, штрих-пунктирные линии);

3 — нерегулярные и регулярные петли, образованные путем возврата части молекул в тот же кристаллит, из которого они вышли. Нерегулярные петли могут быть образованы в зависимости от конфигурации петли большим количеством гош-конформеров; наименьшее количество в числе 4 гош-конформеров образуют регулярные петли или складки, формирующие поверхность кристаллов в ламелях (рис. 4, позиция 3);

4 — изогнутые проходные молекулы, связывающие кристаллиты между собой (рис. 4, позиция 4). Изогнутость они приобретают благодаря наличию одного гош-изомера с каждой из сторон соседних кристаллитов. Степень изогнутости определяется количеством гош-изомеров, которые могут располагаться в промежутке между этими „поверхностными“ гош-изомерами.

5 — рассматривается возможность существования структуры, образуемой разнонаправленными ступенями или кинк-изомерами, именуемая в литературе „коленвал“ [13] (рис. 4, позиция 5a). Предполагается возможность существования комбинации таких структур (рис. 4, позиции 5b–5d). Эта возможность основывается на том обстоятельстве, что если избыточный объем одной ступеньки составляет $3/4\nu_0$, где ν_0 — объем CH_2 -группы, то избыточный объем каждой из вложенных ступенек составляет всего $1/4\nu_0$ [14], т.е. в этом случае наблюдается кооперативный эффект.

Из приведенного перечня следует, что простейший гош-изомер является элементарным дефектом, образующим с „правильными“ транс-изомерами возможные комбинации полимерной цепи в неупорядоченной области. Однако этот элементарный дефект, в отличие от кинк-изомера, не является равновесным дефектом и может существовать только в комбинации с транс-изомерами. Ориентационная вытяжка полимера при повышенных температурах сопровождается увеличением степени кристалличности, которая осуществляется за счет уменьшения дефектности неупорядоченной прослойки. Молекулярный механизм этого процесса связан с разнонаправленной диффузией „кинков“ или двойных перегибов вдоль полимерной цепи и аннигиляцией их на концах макромолекул или образования дефекта типа „коленвал“ и их комбинаций.

Очевидно, что каждая из приведенных комбинаций изомеров в межкристаллитной области вносит различный вклад в торцевую поверхностную энергию. Так, для кинк-дефектов (рис. 4, позиции 2a и 2b),

содержащих два гош-изомера, поверхностная энергия будет определяться одним гош-изомером, поскольку ступенька образует элементарную поверхность двух смежных кристаллов. В случае „коленвала“ (рис. 4, позиции 5a–5d), поверхностная энергия образуется уже двумя гош-изомерами; и, наконец, в случае регулярной складки (рис. 4, позиция 3) — четырьмя. Изогнутые проходные молекулы, связывающие кристаллиты между собой (рис. 4, позиция 4), благодаря диффузии кинков в процессе ориентационной вытяжки при повышенных температурах в конечном итоге распрямляются и на последней стадии превращаются в ступеньки. На этой стадии поверхностная энергия будет определяться также одним гош-изомером.

Для определения торцевой поверхностной энергии σ_e , создаваемой одним гош-изомером, надо найти долю энергии образования этого дефекта $\Delta E = 2.5 \text{ kJ/mol}$, приходящейся на единицу площади $\Delta S \approx 0.18 \text{ nm}^2$ торцевой поверхности цепи. Оценка отношения $\Delta E/\Delta S$ дает значение торцевой поверхностной энергии, равное $\sigma_{e1} \approx 11 \text{ erg/cm}^2$. В случае „коленвала“ поверхностная энергия, образуемая уже двумя гош-изомерами, будет в два раза больше ($\sigma_{e2} \approx 22 \text{ erg/cm}^2$).

Расчет распределения dH/dL по соотношениям (1) и (4) для фибриллярной структуры требует помимо известных значений торцевой и боковой поверхностных энергий также определения параметра l , т.е. размера микрофибриллы в поперечном сечении. Выше отмечалось, что, судя по микрофотографии, изображенной на рис. 1, b, поперечные размеры микрофибрилл составляют 30–40 nm. На рис. 3 (кривые 2–5) представлен расчет распределения dH/dL для ориентированных образцов ПЭ с фибриллярной НМС. В расчетах использовалось значение $l = 40 \text{ nm}$ и $\sigma_{e1} \approx 11 \text{ erg/cm}^2$.

Из рис. 3 виден достаточно сложный характер изменения распределения по размерам кристаллитов по мере ориентации. На первом этапе ориентации в области формирования „шейки“ (кривая 2) наблюдается очень резкое уменьшение диапазона распределения по размерам и сдвиг этого распределения в сторону низких значений размеров по сравнению с исходным образцом (кривая 1). Этот процесс связан с переходом ламеллярной НМС, характерной для исходного образца, в фибриллярную с мелкими кристаллическими областями и большой долей неупорядоченной части. Дальнейшая ориентация сопровождается ростом размеров кристаллических областей, увеличением размытия распределений и уменьшением доли неупорядоченной части (рис. 3, кривые 3–5).

Для сравнения полученных распределений с рентгеновскими данными, опубликованными в работе [11] и полученными, в свою очередь, на тех же образцах, необходимо определить средневзвешенное значение l_m в распределении dH/dl_1 . Величина l_m определялась по соотношению

$$l_m = \sum_i l_i (dH/dl_1)_i / \sum_i (dH/dl_1)_i,$$

где l_i — текущее значение l_1 в распределении; $(dH/dl_1)_i$ — текущее значение dH/dl_1 при $l_1 = l_i$.

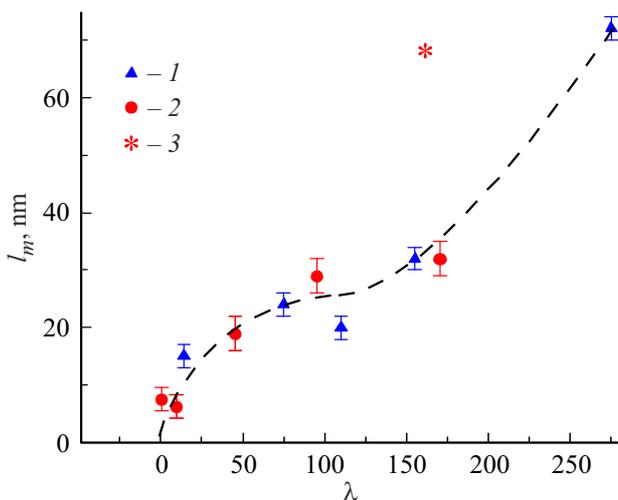


Рис. 5. Зависимости от степени ориентации средневзвешенных значений продольных размеров кристаллитов по рентгеновским данным (1) и вычисленных l_m при σ_{e1} (2) и σ_{e2} (3).

На рис. 5 представлены зависимости средневзвешенных значений продольных размеров кристаллитов l_m от степени ориентации исходной пленки ксерогеля, полученных по рентгеновским данным (1) и вычисленным величинам l_m (2,3). Следует заметить, что в оценке продольных размеров кристаллитов по данным большуголовой рентгеновской дифракции существуют некоторые разногласия из-за разной интерпретации причин уширения рефлекса D002, по которому рассчитывается размер кристаллита. Одни авторы считают, что полуширина рефлекса D002 зависит исключительно от размера кристаллитов в направлении цепи [15], и в предельно ориентированных образцах продольные размеры кристаллитов могут достигать 60–80 нм. Другие считают, что при достижении предельных значений вытяжки в ориентированных пленках может возникать текстура, при которой кристаллиты располагаются вдоль оси фибрилл когерентным образом, что и приводит к резкому уменьшению полуширины рефлекса. В таком случае размеры кристаллитов не должны существенно превышать размеры кристаллитов, образовавшихся на стадии шейкообразования при перестроении складчатых кристаллитов в кристаллиты из распрямленных цепей [16,17]. Из рисунка видно, что рентгеновские (1) и полученные на основе калориметрических данных расчетные распределения продольных размеров кристаллитов (2) практически укладываются на одну зависимость, что указывает на правильность первой интерпретации рентгеновских данных. При этом в расчетах в качестве торцевой поверхностной энергии использовалось σ_{e1} , т.е. значение торцевой поверхностной энергии, создаваемой одним гош-изомером. Из рисунка видно, что эта зависимость резко возрастает на начальном этапе, а затем, в интервале $\lambda \approx 50-150$, плавно переходит к насыщению и становится почти горизонтальной. Повидимому, этот процесс связан с диффузией кинков

или двойных перегибов, формирующих поверхностную энергию σ_{e1} , поскольку они либо аннигилируют при достижении конца цепи, либо встречаются с двойным перегибом противоположного направления и образуют структуру типа „коленвал“. При достаточно большом количестве этих элементов в ограниченном пространстве межкристаллитной области может происходить их кооперация в структуру, подобную изображенной на рис. 4 (позиции 5a–5d). В такой структуре кооперативный избыточный объем будет меньше суммы избыточных объемов независимых элементов этой структуры.

Для сверхвысокого ориентационного удлинения ($\lambda \approx 270$) наблюдается резкое увеличение $l_m(\lambda)$ (рис. 5). Исходя из соотношения (4), такой подъем может быть обусловлен двумя причинами. Во-первых, „подключением“ в процесс ориентационного упорядочения кристаллических образований с повышенной торцевой поверхностной энергии. Расчет с использованием значения торцевой поверхностной энергии σ_{e2} , формируемой элементами структуры типа „коленвал“, действительно показывает (рис. 5, позиция 3) значительное увеличение l_m . Участие в упорядочении кристаллических образований с еще большей торцевой поверхностной энергией зависит от условий ориентационной вытяжки. Увеличение температуры вытяжки, которая уже может превосходить температуру плавления равновесного кристалла ПЭ [18], приводит к ускорению диффузии и аннигиляции сложных комбинаций дефектов на поверхности кристаллических образований, определяющих их высокую поверхностную торцевую энергию.

Второй причиной резкого подъема может быть зависимость величины l_m от поперечного размера кристаллита, т.е. от параметра l в соотношении (4). Такой процесс должен происходить по мере убывания плотности дефектов в неупорядоченной прослойке и увеличения числа кристаллических мостиков или распрямленных молекул в транс-конформации между соседними кристаллитами в микрофибрилле. В предельном случае (при $l_m \rightarrow \infty$) из соотношения (4) следует, что параметр l стремится к величине 0.1–0.2 нм, т.е. поперечный размер кристаллита становится сопоставимым с поперечным размером одиночной цепи полиэтилена.

4. Заключение

Предложенный в настоящей работе метод расчета распределения по размерам нанокристаллических элементов ламеллярной и фибриллярной надмолекулярных структур полимера позволил выявить ряд особенностей процесса ориентационной вытяжки сверхвысокомолекулярного полиэтилена. На основе анализа этих особенностей предложена модель, описывающая эволюцию неупорядоченной части надмолекулярной структуры полимера. Результаты расчета по средневзвешенным значениям в распределении, полученном на основе

калориметрических данных, согласуются с данными, полученными рентгеновским методом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Marikhin, L. Myasnikova, Y. Boiko, E. Ivan'kova, E. Radovanova, P. Yakushev. Role of Reactor Powder Morphology in Producing High-strength High-modulus UHMWPE Fibres. In: Reactor Powder Morphology / Eds L. Myasnikova, P. Lemstra. Nova Publishers, Hauppauge, N.Y. (2011). Ch. 10. P. 235–294.
- [2] Ю.М. Бойко, В.А. Марихин, О.А. Москалюк, Л.П. Мясникова. ФТТ **61**, 1, 182 (2019).
- [3] V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. Structural basis of high-strength high-modulus polymers. In: Oriented Polymer Materials / Ed. S. Fakirov. Huthig & Wepf Verlag-Zug, Heidelberg (1996). P. 38–98.
- [4] V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. Macromol. Chem. Macromol. Symp. B **41**, 209 (1991).
- [5] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, Е.М. Иванькова. ПЖТФ **48**, 8, 43 (2022).
- [6] B. Wunderlich. Macromolecular Physics. Academic Press, London (1980). 363 p.
- [7] J.D. Hoffman. In: Treatise on Solid State Chemistry / Ed. N.B. Hannay. Plenum Press, N.Y. (1976). V. 3. P. 497–605.
- [8] K. Illers. Eur. Polym. J. **10**, 10, 911 (1974).
- [9] D.W. Van Krevelen. Properties of polymers correlations with chemical structure. Elsevier, N.Y. (1972). 480 p.
- [10] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, Л. (1977). 238 с.
- [11] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, М.Д. Успенский. ВМС А **35**, 6, 686 (1993).
- [12] Ю.А. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. Физическая кинетика макромолекул. Химия, Л. (1986). 272 с.
- [13] В.А. Марихин. ФТТ **19**, 4, 1036 (1977).
- [14] Г. Кауш. Разрушение полимеров. Мир, М. (1981). 440 с.
- [15] В.А. Марихин, В.А. Берштейн, В.М. Егоров, Л.П. Мясникова. ВМС А **28**, 9, 1983 (1986).
- [16] А.Е. Азриэль, В.А. Васильева, Л.Г. Казарян. ВМС А **28**, 4, 809 (1986).
- [17] С.Н. Чвалун, Ю.А. Зубов, Н.Ф. Бакеев. Матер. Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин **1**, 26 (1990).
- [18] В.А. Берштейн, В.М. Егоров, А.В. Савицкий, В.П. Демичева. ВМС **27**, 2, 113 (1985).

Редактор Е.В. Толстякова