

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин

Поскольку многие полимеры применяются в виде ориентированных пленок или волокон, исследование высокоориентированных кристаллических и аморфных полимеров представляет собой несомненный интерес.

В настоящей статье рассматриваются вопросы, связанные со структурным исследованием ориентированных полимеров.

Полимерные цепи с регулярным чередованием атомов или групп атомов вдоль цепи в результате межмолекулярного взаимодействия могут давать очень упорядоченные структуры в виде пачек цепей. Представления о пачечном строении полимеров развиты в работе Каргина, Китайгородского, Слонимского [1]. Пачка полимерных цепей — это хорошо упорядоченный агрегат, состоящий из больших и асимметричных молекул и вследствие больших времен релаксации существующий значительно дольше, чем у низкомолекулярных жидкостей. В сущности в полимерах самостоятельный структурный элементом является именно пачка, а не отдельная цепь. Недавно непосредственно показано наличие пачек в аморфных полимерах методом электронной микроскопии [2, 3]. Показано также, что пачки способны изгибаться как целое, что свидетельствует о большой упорядоченности внутри пачек. Упорядоченные пучки цепных молекул в сферолитах и в растянутых полимерных пленках удалось обнаружить при помощи электронного микроскопа Каргину и Корецкой [4].

При растяжении полимеров пачки перестрояются и выпрямляются, располагаясь по направлению вытяжки. Таким образом, в высокоориентированных полимерах создается дополнительная степень порядка ориентаций пачек вдоль направления растяжения.

В общем случае под степенью ориентации подразумевается относительное число частиц (молекул, пучков молекулярных цепей, кристаллов), оси которых лежат в интервале значений угла с направлением растяжения от ϕ до $\phi + d\phi$. Степень ориентации определяется функцией распределения частиц по углам ориентации $f(\phi) = \Delta N/N$, где $\Delta N/N$ — относительное число частиц, расположенных в интервале угла $d\phi$.

В результате регулярного строения цепных молекул в их ориентации может быть достигнута высокая упорядоченность. Однако подобная упорядоченность еще не дает возможности говорить о такой полимерной системе как кристаллической. Цепи в пачке могут быть сдвинуты как в направлении ориентации, так и азимутально. В случае такой одномерной упорядоченности полимер будет находиться в аморфном состоянии. Только при определенных условиях, когда реализуется трехмерная упорядоченность (решетка), происходит фазовое превращение — полимер из аморфного состояния переходит в кристаллическое.

Проблемы фазового состояния полимеров, исследования кристаллизации и плавления имеют большое научное и техническое значение.

Представляет интерес сопоставить элементы порядка, которые имеются в аморфном полимере, с упорядоченностью, возникающей в результате фазового превращения.

Такое сопоставление можно произвести двумя путями: сравнительным структурным исследованием изотропных полимеров, находящихся в кристаллическом и аморфном состояниях, и аналогичным исследованием ориентированных полимеров.

Электронографическое исследование изотропных полимеров, находящихся в кристаллическом и аморфном состоянии, проведенное в работе [5], показало, что возникновение упорядоченности во взаимном расположении цепей происходит уже в аморфном состоянии. В процессе кристаллизации возникают дополнительные связи без существенного изменения порядка в расположении цепей.

Учитывая, что полимеры в ориентированном состоянии дают более богатые дифракционные картины рассеяния, чем в изотропном, мы исследовали высокоориентированные полимеры, находящиеся в кристаллическом и аморфном состояниях.

Ввиду экспериментальных трудностей работы с очень тонкими ориентированными пленками, необходимыми для электронографического исследования, было проведено исследование рентгеноструктурным методом, при использовании которого возможно применить образцы достаточных толщин (порядка 0,1—1 м.м.).

Рентгеноструктурный метод дает возможность исследовать области упорядоченности линейных размеров порядка десятков — сотен ангстрем, что значительно меньше длины полимерной молекулы. Задача о взаимном расположении больших молекул им не решается. Для этого необходимо сопоставление данных ряда методов и в первую очередь двулучепреломления и электронной микроскопии. Но при помощи прямых структурных методов (рентгенографического и электронографического) можно получить надежные сведения относительно степени ориентации, числе и размерах областей упорядоченности и тем самым судить о порядке в полимерной системе.

Сопоставляя картины дифракции от ориентированных образцов, находящихся в аморфном и кристаллическом состоянии, можно установить, какая доля элементов порядка обусловлена одноосной ориентацией регулярно построенных цепей и какая часть упорядоченности является результатом протекшей кристаллизации.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили полиэтилен, полиэтилентерефталат (терилен), сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом с соотношением компонентов 1 : 4 (сополимер-42—14), гуттаперча.

Из них только полиэтилентерефталат, в зависимости от условий его получения и обработки, может при комнатной температуре существовать в аморфном и кристаллическом ориентированном состоянии. Остальные кристаллические полимеры в аморфном состоянии изучали в расплавах.

Высокоориентированные образцы получали путем предельного растяжения волокон или пленок, приготовленных из растворов полимеров, причем для каждого объекта подбирали условия наиболее полной ориентации. Степень растяжения (α) составляла для сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом-6, для полиэтилена-5,5, для гуттаперчи-4, для полиэтилентерефталата-5. Образцы готовили толщиной порядка 0,2—0,4 м.м. В случае работы с тонкими волокнами предварительно параллельно уложенные волокна склеивали в пучки раствором триацетатцеллюлозы в метиленхлориде.

Ясно, что сравнительное исследование полимеров в кристаллическом и аморфном ориентированном состоянии имеет смысл лишь в том слу-

чае, когда при изменении фазового состояния длина образца сохраняется постоянной и отсутствует течение полимерных цепей. Для большинства полимеров при нагревании растянутого образца с закрепленными концами происходит разрыв вследствие развивающихся в нем напряжений. Нами были подобраны специальные оболочки, мешающие усадке и разрыву образцов при нагреве. Для тонких волокон и пленок материалом для оболочек служил триацетатцеллюлозы, для толстых моноволокон круглого сечения использовались тонкостенные стеклянные капилляры. Для предотвращения течения полимерных цепей при высоких температурах образцы подвергали вулканизации. Редкая, но устойчивая структурная сетка создавалась путем облучения полимеров в вакууме γ -лучами Co^{60} . Для «сшивавшихся» полимеров — полиэтилена, гуттаперчи, сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (1 : 4) были подобраны такие дозы облучения, которые, не вызывая разрушения полимерных кристаллов, обеспечили полное устранение текучести. Критерием этому служил возврат к исходной структуре в образце, затвердевшем из расплава. Применили следующие дозы облучения: для полиэтилена 300 млн. рентген, гуттаперчи 75 млн. рентген, сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом 65 млн. рентген.

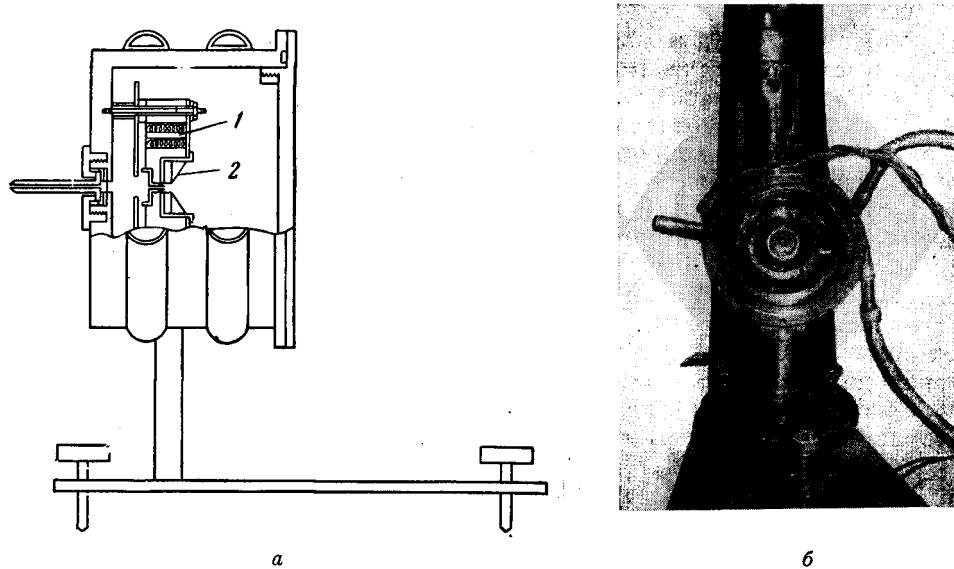


Рис. 1, а, б — температурная рентгеновская камера для исследования полимерных материалов

Для работы при повышенных температурах была сконструирована специальная рентгеновская камера для исследования полимерных материалов (рис. 1, а, б).

В камере предусмотрено:

- 1) Работа в интервале температур от комнатной до 400° с точной регулировкой и записью температуры во время съемки.
- 2) Возможность работы в вакууме или в атмосфере инертного газа.
- 3) Минимальное время экспозиции.
- 4) Съемка на плоскую кассету с захватом по возможности большей угловой области рефлексов.
- 5) Охлаждение камеры током воды.
- 6) Приставка в виде сменной вращающейся кассеты (для съемки по методу Катца [6]).

Нагреватель (рис. 1,а) 1 представляет собой электропечь с двумя секциями никромовой обмотки — одна для доведения температуры образца до заданного значения, другая — для поддержания постоянной температуры во время съемки. В корпусе нагревателя имеется сквозной канал для пучка рентгеновских лучей и гнездо для держателя образца. Вблизи образца вводятся хромель-копелевые термопары — одна для измерения температуры, другая служит датчиком для электронного потенциометра ПСР1-01, при помощи которого производится регулировка и запись температуры.

Схема обогрева камеры представлена на рис. 2. Стабилизация температуры обеспечивается с точностью до $\pm 0,5^\circ$.

Градуировка термопар проводилась по точкам плавления солей и металлов непосредственно в камере. Температурный градиент в образце был замерен микротермометром на основе полупроводникового сопротивления МТ-54. Было выяснено, что температурное поле в месте расположения образца довольно однородно, так что градиент температуры по образцу мал и им можно пренебречь.

Держатель образца 2 (рис. 1,а) сделан из двух накладывающихся латунных дисков с вырезами для рентгеновских лучей и с прокладками из слюды между ними.

Для определения областей плавления или размягчения полимеров были сняты кривые нагревания и охлаждения методом дифференциального термического анализа¹ [7], а для ряда случаев получены термомеханические кривые [8].

Для каждого образца снимали серию рентгенограмм при различных температурах от 20° до температур, превышающих температуры плавления. Определенные термо- и рентгенографически температуры плавления, при которых уже не наблюдается дискретных максимумов на рентгенограммах, составляли для гуттаперчи 64° , для полиэтилена 110° , для сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом 130° . Съемку производили на медном излучении, фильтрованном никелем, при режиме работы рентгеновской трубы 37 кв и 20 мА . В целях контроля качества снимков для каждого образца было получено по нескольку рентгенограмм на медном излучении, монохроматизированном отражением от плоского кристалла пентаэритрита.

Количественную оценку изменения дифракционной картины производили сравнением интегральных интенсивностей, формы и высот максимумов над фоном для характерных интерференций. Как интегральная интенсивность, так и высота максимумов интерференций служат мерой числа и величины участков упорядоченности. Изменение интегральной интенсивности свидетельствует об изменении числа этих участков, а размер упорядоченных участков можно оценить, исходя из радиального расширения интерференций, ибо согласно формуле для размера кристаллитов [9]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D — размер кристаллита в \AA (толщина в направлении, перпендикулярном к плоскостям, отражающим под брэгговским углом θ); β — истинная полуширина интерференции при длине волны λ и угле Брэгга θ .

¹ Пользуемся случаем выразить свою благодарность сотрудникам физико-химической лаборатории ВНИИВ за помощь в получении термограмм и любезное предоставление микротермометра.

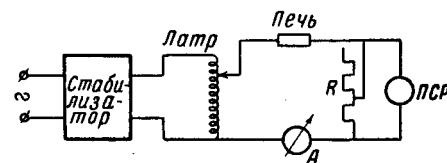


Рис. 2. Схема обогрева камеры

Обычно β определяется как

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2},$$

где B — наблюдаемая полуширина интерференции и b — инструментальная полуширина, определяемая по материалам, чьи кристаллиты достаточно велики (больше 10^{-5} см), так что не дают расширения линий; k — константа, зависящая от формы и симметрии упорядоченного участка и в большинстве случаев близкая к единице.

Для характеристики ориентации рассчитывалась кривая распределения частиц по углам ориентации. Метод получения такой кривой на основании рентгеновских данных был разработан одним из нас и Михайловым [10]. Он основывается на концепции, предварительно выведенной Вейсенбергом [11], что интенсивность дифракционных дуг при некотором угле к экватору пропорциональна числу кристаллитов в волокне при том же угле к оси волокна. Поскольку существуют определенные соотношения между распределением интенсивности интерференций по азимуту и распределением ориентации упорядоченных областей [12, 13], задача определения степени ориентации сводится к измерению интенсивностей интерференций по азимуту.

Интенсивность интерференций измеряли при помощи регистрирующего микрофотометра МФ-4 при постоянных размерах щели для каждой серии рентгенограмм. Кривые распределения интенсивности по азимуту были получены при помощи приставки к микрофотометру, синхронно вращающейся по мере поступательного движения столика микрофотометра.

Поскольку мы оценивали элементы порядка в различных фазовых состояниях, т. е. нас интересовало только когерентное рассеяние, возникающее при упорядоченном расположении рассеивающих единиц, мы определяли почернение собственно дифракционного пятна, исключая фон.

В этом случае почернение в любой точке пятна

$$E_n = \lg \frac{I_\phi}{I_{\phi+\Phi}}.$$

Здесь I — интенсивность света, прошедшего через фотометрируемую пленку; I_ϕ — в месте, где почернение вызвано только фоном; $I_{\phi+\Phi}$ — где пятно плюс фон.

Приводим схему расчета нормированных кривых распределения частиц по углам ориентации для полукольца.

На рис. 3, а $I_{\phi+\Phi}$ — кривая фотометрирования по полукругу. Азимутальный угол ϕ , отсчитываемый от точки наибольшего почернения пятна (экватор), характеризует в то же время угол отклонения участка цепи от оси волокна. Значения $I_{\phi+\Phi}$ отсчитываются от темновой метки до микрофотометрической кривой. Для определения значений I_ϕ необходимо при тех же условиях провести дополнительное фотометрирование по радиусу круга (рис. 3, б). Кривая 4 — кривая фотометрирования по меридиану, кривая 2 — по экватору. По условию фотометрирования точка C соответствует минимуму кривой $I_{\phi+\Phi}$ на рис. 3, а в точке C' , точка D соответствует точке D' .

Под кривыми радиального фотометрирования проводится линия фона. Ордината AB и соответственно $A'B'$ дает значение I_ϕ .

Из значений $I_{\phi+\Phi}$ и I_ϕ рассчитывали кривую почернения (рис. 3, в). Площадь под этой кривой дает интегральное почернение пятна. Нормировку кривых почернения производили путем приведения площадей к одному значению — площади прямоугольника с высотой, равной единице.

Для этого значения E_p для пятна относили к средней высоте \bar{E} , \bar{E} находили путем деления площади под кривой почернения на основание:

$$\bar{E} (\text{мм}) = \frac{S_{PEFO} (\text{мм}^2)}{OP (\text{мм})}.$$

Значения \bar{E} далее выражали в единицах почернения. Кривые в координатах $m = E_n / \bar{E}$ и φ , т. е. нормированные кривые почернения, позволяют судить об ориентации (рис. 3, г). Линия нормирования MM' отсекает прямоугольник, равновеликий площади под кривой фотометрирования. Он отвечает изотропной структуре, когда сегменты цепей распределены равномерно по всем углам. Ориентация волокна (или количе-

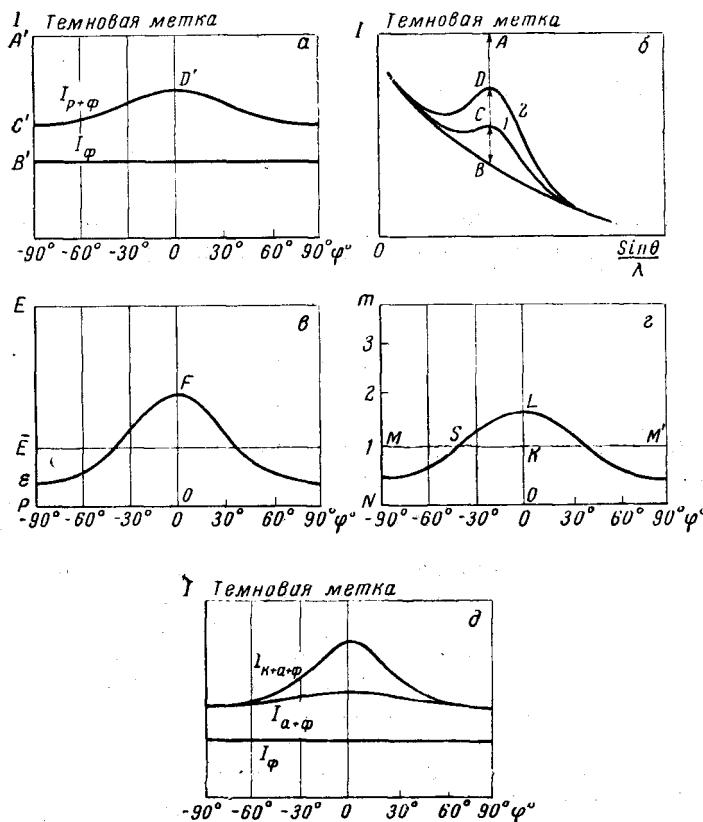


Рис. 3. Схема расчета нормированных кривых распределения частиц по углам ориентации

ственное распределение частиц по углам) выражается участками площадей, образуемыми кривой, ординатами и абсциссами выбранного интервала углов, а отношение площадей этих участков к общей площади дает процент частиц, расположенных в этом интервале углов.

Представленная здесь схема расчета предполагает, что данное пятно целиком обусловлено либо рассеянием рентгеновских лучей на кристаллических областях, либо на аморфных. В том случае, когда почернение вызвано рассеянием как на кристаллических, так и на аморфных областях, необходимо произвести расщепление общего рассеяния на компоненты, соответствующие рассеянию на кристаллических и аморфных областях. Такое разделение можно выполнить сравнительно надежно, когда наряду с кристаллическим известен и аморфный образец или когда макси-

мумы рассеяния аморфной и кристаллической частей не совпадают, так что их можно разрешить [14].

Осложняющим фактором является ориентация в аморфных областях. О наличии или отсутствии ее можно судить в ряде случаев по кривым радиального фотометрирования по разным азимутам [15].

На рис. 3, б представлен случай, когда пятно обусловлено рассеянием на кристаллических и аморфных областях.

$I_{\text{к}+\text{а}+\Phi}$ — кривая фотометрирования по полукругу.

На основании данных радиального фотометрирования по нескольким азимутам проводится кривая $I_{\text{а}+\Phi}$, соответствующая рассеянию на аморфных участках, и кривая фона I_Φ .

Почернение в любой точке пятна определяется как

$$E_n = \lg \frac{I_\Phi}{I_{\text{к}+\text{а}+\Phi}}.$$

Почернение, соответствующее рассеянию на аморфных областях, вычисляется как

$$E''_n = \lg \frac{I_\Phi}{I_{\text{а}+\Phi}}.$$

Почернение, обусловленное рассеянием на кристаллических областях E'_n , можно получить вычитанием E''_n из общего почернения E_n

$$E'_n = E_n - E''_n$$

или

$$E'_n = \ln \frac{I_{\text{а}+\Phi}}{I_{\text{к}+\text{а}+\Phi}}.$$

Расчет нормированных кривых почернения ведется по описанному выше пути.

Результаты и их обсуждение

На примере полиэтилентерефталата изучено возникновение дополнительной степени порядка при переходе от ориентированного аморфного к ориентированному кристаллическому состоянию. Согласно данным для полиэтилентерефталата в случае холодной вытяжки исходного аморфного волокна протекают только ориентационные процессы, фазовое состояние волокна остается неизменным [16]. Известно также, что при растяжении на холода кристаллического образца происходит его аморфизация [17]. Следовательно, растянутый при комнатной температуре образец полиэтилентерефталата будет находиться в аморфном состоянии. Для кристаллизации такие образцы, жестко закрепленные, необходимо прогреть выше температуры стеклования (80°). Хотя трехмерная упорядоченность появляется уже при $80-90^\circ$, наиболее полная кристаллизация происходит при температурах порядка $210-220^\circ$.

На рис. 4 приводятся рентгенограммы волокон полиэтилентерефталата в различных фазовых состояниях.

Рис. 4, а — образец в аморфном ориентированном состоянии. Наблюдаются широкие максимумы в области экватора и отчетливые линии одномерной дифракции, соответствующие периоду идентичности вдоль цепи $10,8 \text{ \AA}$.

Рентгенограммы кристаллического полиэтилентерефталата (б, в) показывают отчетливо выраженный трехмерный порядок. Рефлексы хорошо индицируются по триклинической ячейке с параметрами $a = 4,54 \text{ \AA}$, $b = 5,94 \text{ \AA}$, $c = 10,75 \text{ \AA}$, $\alpha = 98,5^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$ [18].

Рис. 5 дает распределение интенсивности экваториальных интерференций (010), (110) и (100) в зависимости от угла рассеяния для образцов полиэтилентерефталата различной степени упорядоченности.

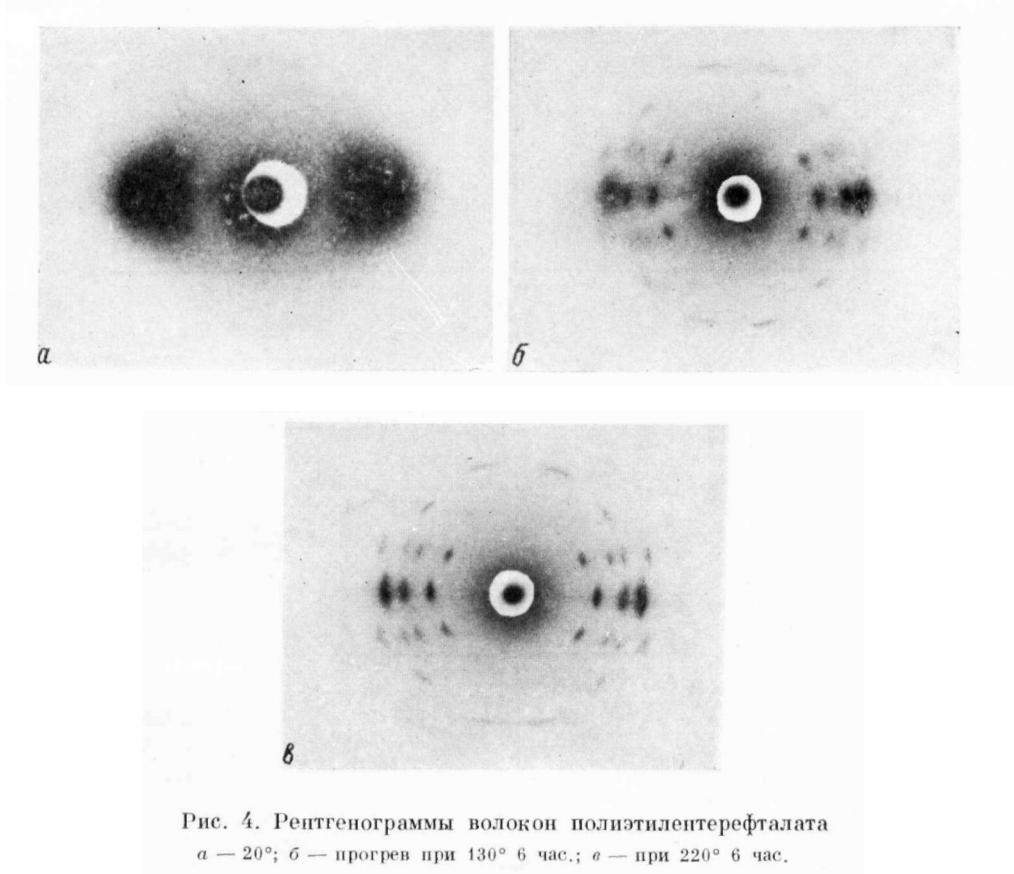


Рис. 4. Рентгенограммы волокон полиэтилентерефталата
a — 20°; б — прогрев при 130° 6 час.; в — при 220° 6 час.

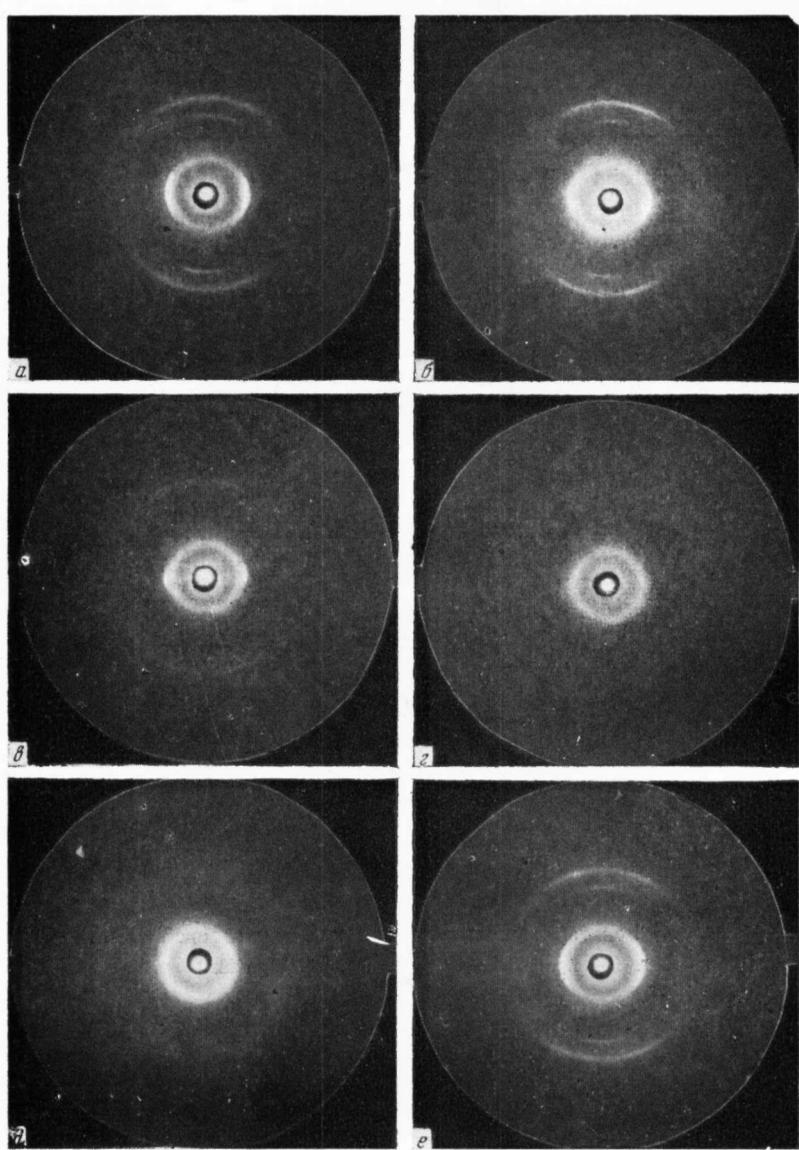


Рис. 6. Рентгенограммы сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (1 : 4)

a — 20° (исходный); *b* — 90°; *c* — 105°; *d* — 120°; *e* — 135°; *f* — 20° (охлаждение после расплава)

Переход от аморфного состояния к кристаллическому сопровождается возникновением дискретных максимумов. По мере повышения температуры кристаллизации вплоть до 220° происходит сужение максимумов и возрастание их высот.

Это свидетельствует о двух возможных путях кристаллизации полиэтилентерефталата: увеличение размеров областей трехмерной упорядоченности и улучшение порядка в пачках. Различить эти возможности в данном случае затруднительно. Вероятно, что повышение температуры

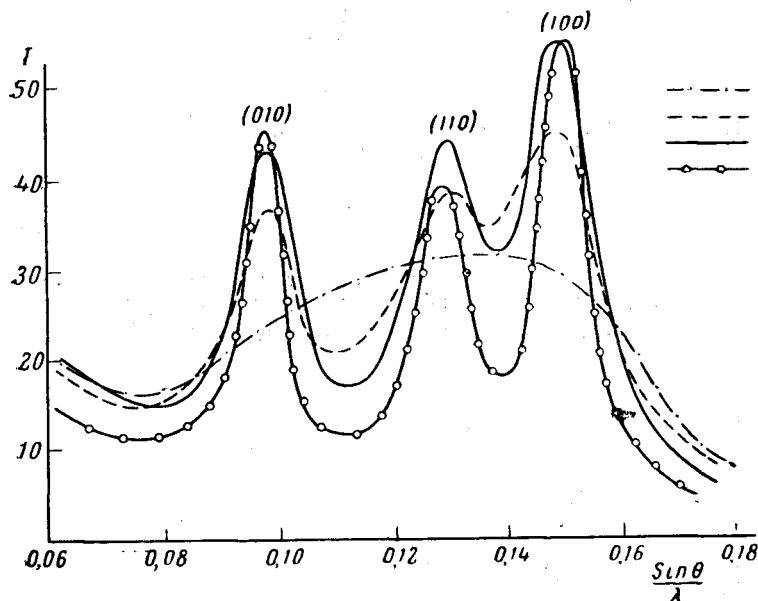
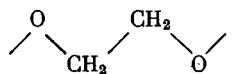


Рис. 5. Кривые распределения интенсивности экваториальных интерференций волокон полиэтилентерефталата.

1 — при 20° ; 2 — прогрев при 130° ; 3 — при 180° ; 4 — при 220° .

благоприятствует совершенствованию порядка в пачках цепей — трехмерная упорядоченность достигается путем азимутальных поворотов. Аналогичные выводы сделаны Граймом и Уордом [19]. Различие в инфракрасных спектрах кристаллического и аморфного полиэтилентерефталата они объясняют поворотной изомерией группы



Для кристаллических полимеров гуттаперчи, полиэтилена, сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом с соотношением компонентов 1 : 4 аморфное состояние изучали на расплавах.

Получены рентгенограммы γ -облученных ориентированных образцов при различных температурах — от комнатной до превышающих температуры плавления.

На рис. 6 приведена серия рентгенограмм сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (1 : 4), полученных при различных температурах. Из сравнения рентгенограмм видно, что при нагревании полимера постепенно снижается интенсивность дискретных максимумов, ответственных за рассеяние в областях трехмерной упорядоченности, возрастает интенсивность аморфного гало.

На рис. 7 сопоставлены микрофотометрические кривые для экваториального участка рентгенограмм сополимера (рефлекс с $d = 4,44 \text{ \AA}$ и основной аморфный максимум с $d = 5,30 \text{ \AA}$). После плавления пики от

криSTALLических областей исчезают, остаются размытые максимумы, характерные для аморфного состояния. При дальнейшем нагревании расплава картина не меняется. Интенсивность в аморфном гало распределена неравномерно — для максимума с $d = 5,30 \text{ \AA}$ происходит концентрация рассеяния по экватору и для $d = 2,20 \text{ \AA}$ по меридиану (рис. 8).

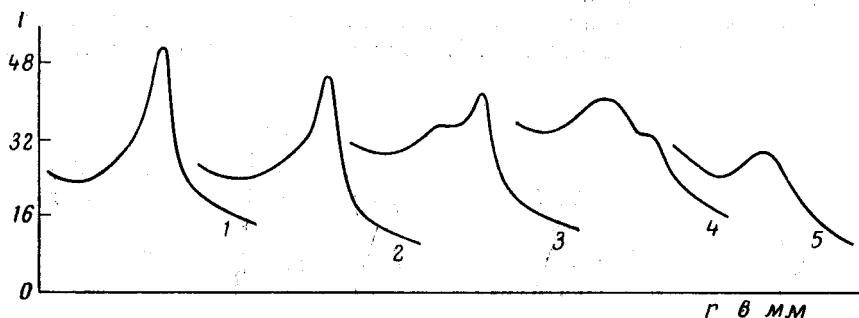


Рис. 7. Микрофотометрические кривые сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (1 : 4) при различных температурах
1 — 20°; 2 — 90°; 3 — 105°; 4 — 120°; 5 — 135°

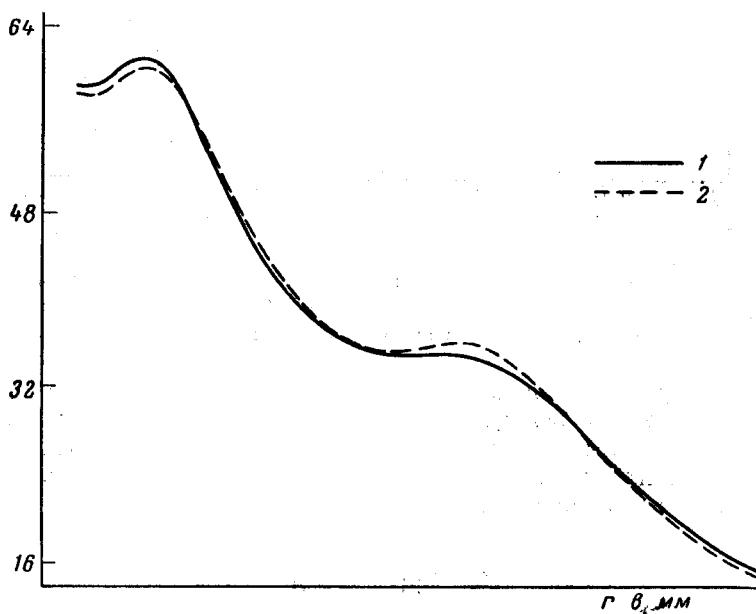


Рис. 8. Микрофотометрические кривые радиального фотометрирования для расплава сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (1: 4)
1 — по экватору; 2 — по меридиану

Образец, полученный охлаждением расплава и снимаемый при температуре 20°, дает рентгенограмму, идентичную с исходной б, а (рис. 6, е).

Для оценки упорядоченности в кристаллическом и аморфном состоянии рассчитывали нормированные кривые распределения частиц по углам ориентации.

Для полимера в кристаллическом состоянии вычислены кривые распределения участков трехмерной упорядоченности относительно оси ориентации для разных температур. Такие кривые для гуттаперчи, полиэтилена и сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (1 : 4) представлены на рис. 9, 10, 11.

Кривые распределения свидетельствуют о достаточно хорошей ориентации кристаллических участков относительно оси растяжения. Около 55% всех кристаллических областей для гуттаперчи, 42% для полиэтилена и 30% для сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом лежат в интервале углов отклонения от оси волокна 0—5°. Для каждого образца ориентация участков трехмерной упорядоченности фактически мало зависит от температуры.

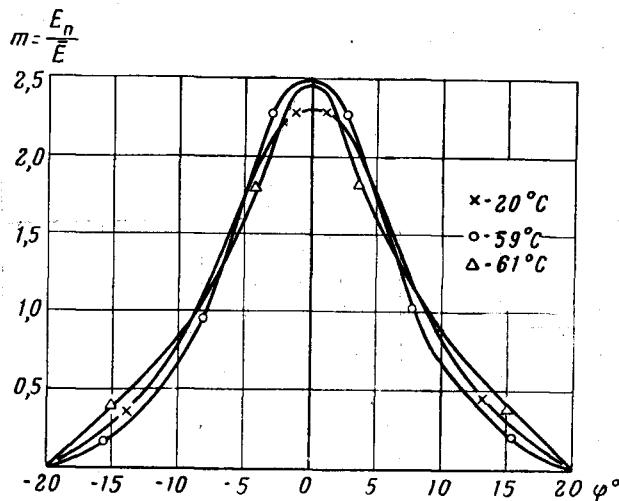


Рис. 9. Нормированные кривые распределения кристаллических участков по углам ориентации для гуттаперчи

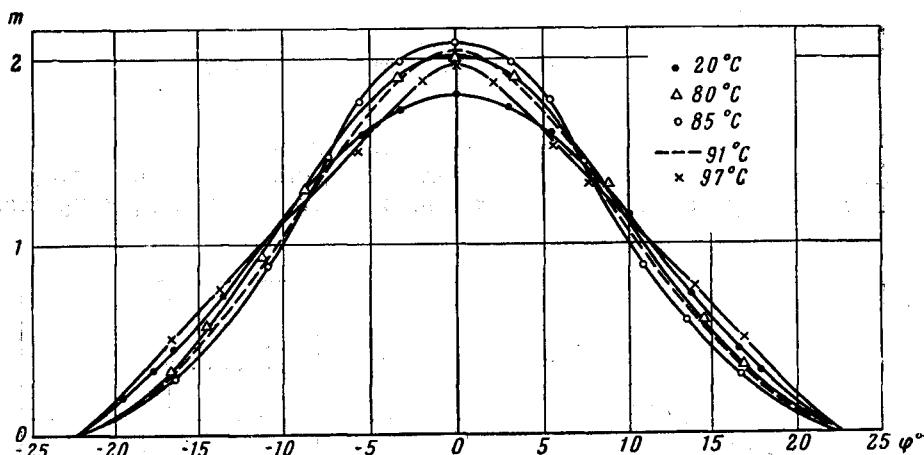


Рис. 10. Нормированные кривые распределения кристаллических участков по углам ориентации для полиэтилена

жит в интервале углов отклонения от оси волокна 0—5°. Для каждого образца ориентация участков трехмерной упорядоченности фактически мало зависит от температуры.

Кривые распределения участков трехмерной упорядоченности по углам ориентации вместе с данными по ширине кристаллических рефлексов (кристаллические рефлексы существенно не расширяются при повышении температуры, см. рис. 7) позволяют составить представление о процессе плавления кристаллических полимеров.

Плавление не сопровождается изменением размеров кристаллических областей; по мере повышения температуры уменьшается их число. Плавятся с приблизительно одинаковой вероятностью все кристаллические участки независимо от их степени ориентации с очень небольшим преимуществом к плавлению для участков, более отклоненных от оси волокна.

Для тех же образцов в аморфном состоянии вычислены кривые ориентации сегментов цепей, изучаемых рентгенографически (рис. 12).

Такие кривые могут служить характеристикой чистой одноосной ориентации цепей. Кривые свидетельствуют о предпочтительной ориентации цепей в расплаве, причем преимущественным направлением цепей является направление вытяжки.

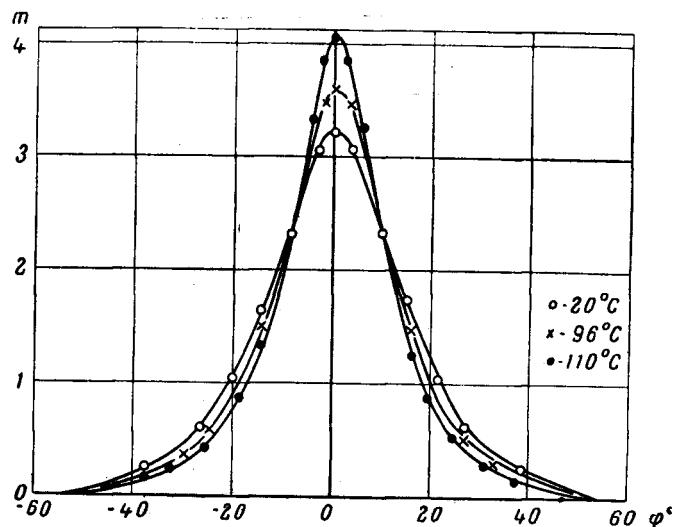


Рис. 11. Нормированные кривые распределения кристаллических участков по углам ориентации для сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (1 : 4)

Из рассмотрения кривых ориентации для кристаллических участков и сегментов цепей в расплаве следует отметить, что фазовые превращения ведут к резкому изменению ориентации сегментов цепей. Для кристал-

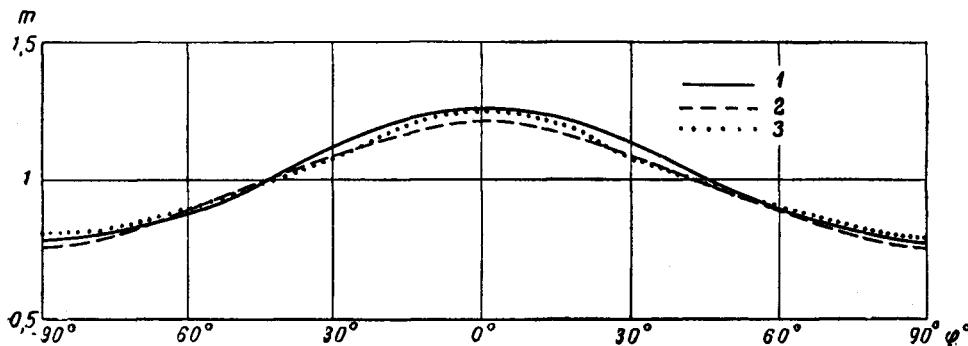


Рис. 12. Нормированные кривые распределения сегментов цепей в расплаве полимеров

1 — сополимер 42—14, $\alpha = 6,0$; 2 — гуттаперча $\alpha = 4,0$; 3 — полиэтилен $\alpha = 5,5$

лических полимеров дифракционная картина в области плавления резко меняется: снимается та высокая упорядоченность, которая достигалась кристаллизацией. Особо следует подчеркнуть тот факт, что после охлаждения самопроизвольно возникает высокая упорядоченность.

Для исходного образца до плавления и охлажденного после расплава получаются совершенно идентичные кривые ориентации кристалличес-

ских участков (на рис. 9, 10, 11 построена одна общая кривая для 20°). Следовательно, процесс фазового превращения (кристаллизация) приводит к самопроизвольному возникновению высокой упорядоченности.

Выводы

1. Разработана методика рентгеноструктурного исследования кристаллических полимеров выше и ниже температур плавления кристаллов. Жесткие оболочки и облучение образцов γ -лучами Co^{60} обеспечили устранение усадки и течения полимерных цепей при повышенных температурах.

2. Создана температурная рентгеновская камера для исследования полимерных материалов.

3. Получены рентгенограммы высокоориентированных γ -облученных полимеров (полиэтилена, гуттаперчи, сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом с соотношением компонентов 1 : 4) в интервале температур от 20° до температур, значительно превышающих их температуры плавления.

4. Получены рентгенограммы волокон полиэтилентерефталата в различных фазовых состояниях.

5. Дан рентгенографический метод оценки упорядоченности высоко ориентированных полимеров в кристаллическом и аморфном состояниях.

Для полимеров в кристаллическом состоянии рассчитаны кривые распределения кристаллических участков по углам ориентации. Для тех же полимеров в аморфном состоянии рассчитаны кривые распределения участков цепей по углам ориентации, что может служить характеристикой одноосной ориентации цепей.

6. Установлено, что фазовые превращения ведут к изменению упорядоченности в полимерной системе. Высокая упорядоченность в процессе фазового перехода (кристаллизация) возникает самопроизвольно.

7. Сделаны предположения относительно процессов кристаллизации и плавления полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22 V 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Карагин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
3. В. А. Карагин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
4. В. А. Карагин, Т. А. Корецкая, Докл. АН СССР, 110, 1015, 1957.
5. А. В. Ермолина, Г. С. Маркова, В. А. Карагин, Кристаллография 2, 623, 1957.
6. Katz J. R., Naturwiss., 13, 411, 1925.
7. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Коллоидн. ж., 4, 272, 1954.
8. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
9. Н. Я. Селяков, Z. Physik, 31, 439, 1924.
10. В. А. Карагин, Н. В. Михайлов, Ж. физ. химии, 14, 195, 1940.
11. K. Weissenberg, Z. Physik, 8, 20, 1921.
12. M. Polanyi, Z. Physik, 7, 149, 1921.
13. P. H. Негманн, Physics and chemistry of cellulose fibres, Elsevier Publ. Comp. Ins., 1949.
14. S. Krimm, A. Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 57, 1951.
15. J. Sakurada, V. Nicushina, V. Sonc, International Symposium on macromolec. chemistry Milano—Torino, 1954, стр. 715.
16. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Коллоидн. ж., 20, 38, 1958.
17. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, 125, 118, 1959.
18. R. Daubeny, C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc., 226, 531, 1954.
19. D. Grimme, J. Ward, Trans. Faraday Soc., 54, 959, 1958.

COMPARATIVE STUDY OF HIGHLY ORIENTED CRYSTALLINE AND AMORPHOUS POLYMERS***V. I. Selikhova, G. S. Markova, V. A. Kargin*****S u m m a r y**

A comparative x-ray study has been made of the ordering of polymers in the crystalline and amorphous states, as exemplified by highly oriented specimens of polyethylene, gutta percha, tetrafluoroethylene vinylidenefluoride copolymer with 1 : 4 component ratio, and polyethyleneterephthalate. The amorphous state of the polymers (excepting polyethyleneterephthalate) was studied on the melts. Contraction and flow of the polymer chains at elevated temperatures was obviated by the use of rigid sheathes and irradiation of the specimens with γ -rays from a Co⁶⁰ source. An x-ray method for evaluating the degree of order of highly oriented films in the crystalline and amorphous states has been given. Calculations have been made of the distribution curves of tri-dimensional ordering sites with respect to the orientation angles and distribution curves of amorphous regions in the chains as determined from the x-ray data. High ordering has been shown to arise spontaneously in the process of phase transition.