

УДК 678.01 : 53

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ БОЛЬШОГО ПЕРИОДА  
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ. II*Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин*

Как известно, наличие максимумов на малоугловых текстуррентограммах ориентированных полимеров и связанных с ними больших периодов обусловлено неравномерным распределением электронной плотности вдоль оси полимерной фибриллы. Участки с большей плотностью (упорядоченные области, кристаллиты) чередуются с менее упорядоченными областями (аморфные промежутки).

Температурные исследования больших периодов проводились ранее в нескольких работах [1, 2]. Однако в этих работах исследовались либо неориентированные [1] образцы, либо ориентированные, но при температуре, существенно ниже температуры плавления, причем исследования проводились лишь для одного цикла нагрев — охлаждение [2]. Основная цель проделанной нами работы заключается в том, чтобы путем многократного нагревания и охлаждения одного и того же образца отделить необратимые и обратимые изменения в структуре полимера, вызванные термической обработкой. В предыдущей статье [3] были кратко изложены основные результаты, полученные при изучении волокон полиэтилена. В данной работе будут приведены и подвергнуты обсуждению результаты, полученные при изучении различных полимеров.

**Методика эксперимента**

Исследование проводили на волокнах полиэтилена низкого давления, вытянутых на 775 %, каприона и полипропилена, вытянутых соответственно на 400 и 500 %. Изучение малоуглового рассеяния проводили в щелевой камере с регистрацией рассеянного излучения счетчиком Гейгера. Образцы при съемке были внатянутом состоянии. Волокна, намотанные на небольшую рамку, помещали в печь, которую устанавливали на малоугловой камере. Один и тот же образец снимали в нескольких последовательных циклах нагревания и охлаждения. При каждой температуре перед измерением образец выдерживали в течение часа. Точность измерения и поддержания температуры на образце при помощи хромель-копелевой термопары и регулирующего потенциометра ПСР-1 составляла в большинстве случаев  $\pm 2^\circ$ . Остальные детали проведения эксперимента описаны в ранней работе [4].

**Результаты и их обсуждение**

Основные результаты, полученные при изучении полиэтиленовых волокон в 1-м цикле термической обработки (нагрев от 20 до  $113^\circ$ , охлаждение со  $113$  до  $20^\circ$ ), приведены на рис. 1, а и б в виде кривых распределе-

ния интенсивности малоуглового рассеяния вдоль меридиана текстуррентгенограммы. Кривые интенсивности для других волокон приведены на рис. 2 и 3.

Поскольку как для полиэтилена, так и для других исследованных нами волокон кривые интенсивности во 2-м и последующих циклах в пределах ошибки опыта совпадают с кривыми, полученными при понижении температуры в 1-м цикле, на графиках приведены кривые интенсивности

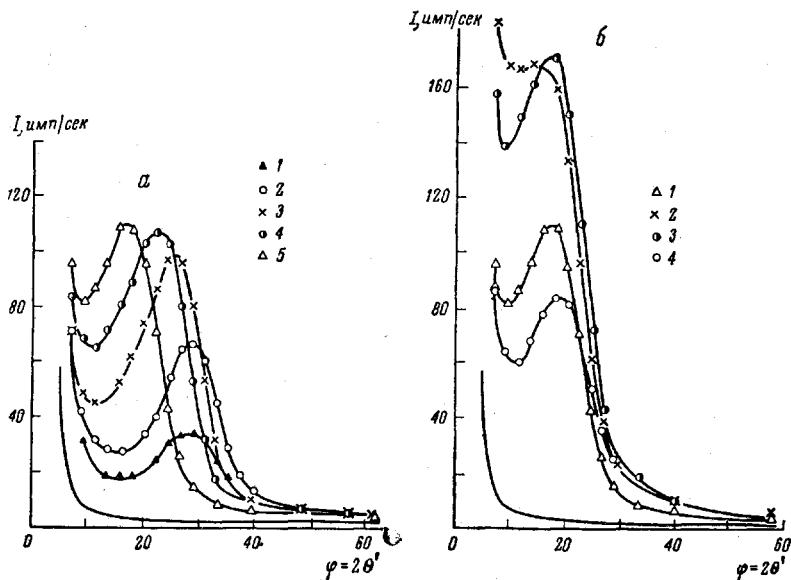


Рис. 1. Изменение положения и интенсивности меридионального малоуглового рефлекса полистиленового волокна: а — при нагреве в 1-м цикле с 20 до 113°:

1 — исходный образец при 20, 2 — при 80, 3 — при 100, 4 — при 105, 5 — при 113°;

б — при охлаждении в 1-м цикле со 113 до 20°:

1 — 113, 2 — 100, 3 — 90, 4 — 20°. Нижняя линия — линия фона

только для 1-го цикла. Далее, по положению максимума рассчитывали величину  $d = \lambda / 20$ . Затем, с помощью положения и полуширины максимума на кривой интенсивности проводили расчет средних размеров кристаллитов ( $a$ ) и аморфных областей ( $l$ ) вдоль оси волокон и степени кристалличности  $k = a / (a + l)$  по методике, предложенной ранее [5, 6]. Всю обработку экспериментальных данных вели так же, как и в работе [7]. Поэтому здесь мы не будем останавливаться на подробностях расчета и приведем только результаты определения величин  $d$ ,  $a$ ,  $l$  и  $k$ . Эти величины представлены в таблице. Отметим, что величина истинного большого периода  $c = a + l$ , как и раньше [7] несколько отличается от величины  $d$ .

Отметим вначале общие для всех исследуемых волокон закономерности, наблюдавшиеся в изменении характера дифракции под малыми углами в зависимости от температуры съемки. Как видно из рис. 1, а, 2, а и 3, а, нагрев волокон в 1-м цикле сопровождается монотонным увеличением интенсивности малоуглового рефлекса и его смещением в сторону меньших углов  $\varphi = 2\theta$  с ростом температуры.

При понижении (рис. 1, б, 2, б, 3, б) температуры в некотором температурном интервале происходит резкое увеличение интенсивности в максимуме малоуглового рассеяния. Этот интервал температур для полиэтилена составляет 90—100, для капрона 150—200, для полипропилена 130—

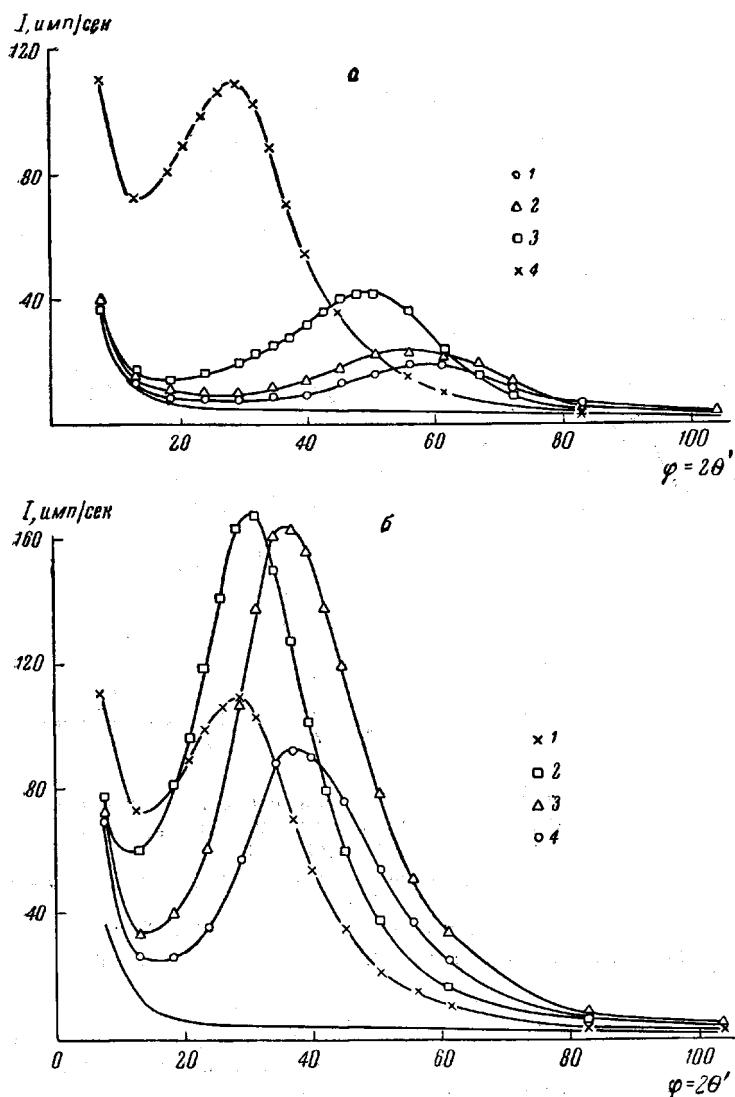


Рис. 2. Изменение положения и интенсивности меридионально-  
го малоуглового рефлекса волокон капрона: а — при нагреве в  
1-м цикле:

1 — исходный образец при 20, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 213°;

б — при охлаждении в 1-м цикле:

1 — 213, 2 — 200, 3 — 150, 4 — 20°

$150^\circ$ . При дальнейшем охлаждении образцов до комнатной температуры интенсивность максимума постепенно падает.

Таким образом, 1-й цикл обработки сопровождается необратимыми изменениями интенсивности и величины большого периода, в то время как в процессе последующих циклов происходят в основном только обратимые изменения в дифракционной картине и, следовательно, в структуре полимера. Данные, приведенные в таблице, также можно разделить на результаты, характеризующие необратимые и обратимые изменения в структуре исследуемых полимеров. При этом чтобы охарактеризовать необратимые изменения, достаточно сравнить результаты исследования исходного образца с данными, относящимися к образцу после 1-го цикла.

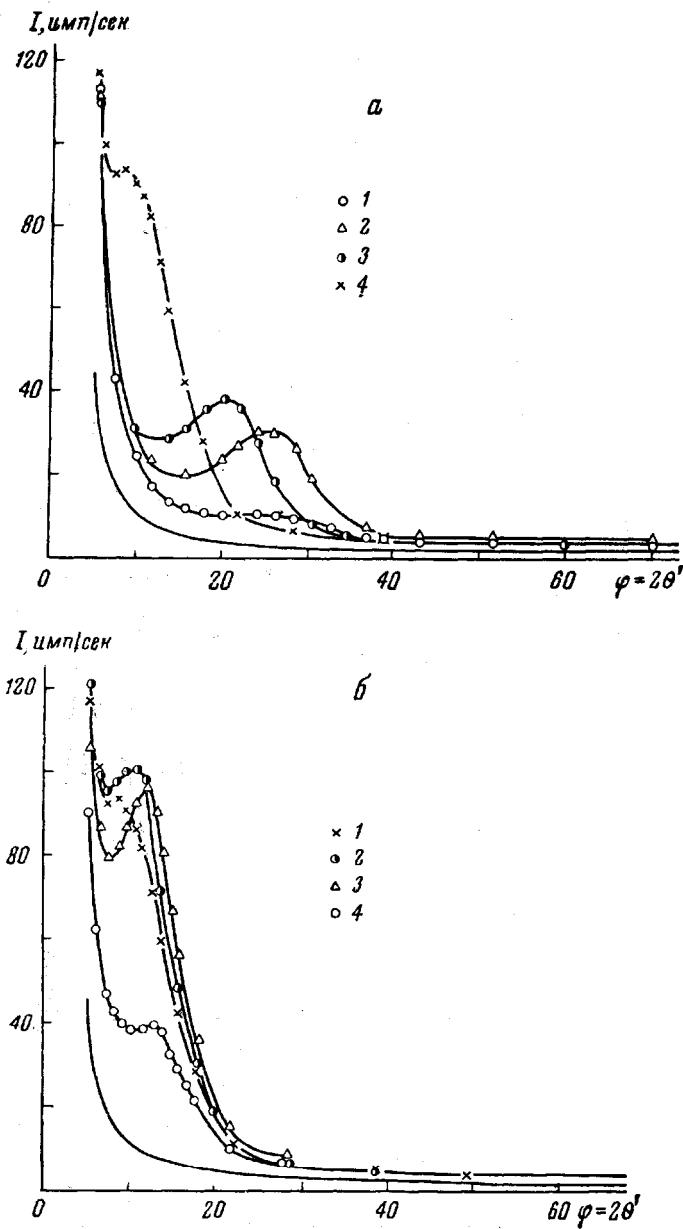


Рис. 3. Изменение положения и интенсивности меридионального малоуглового рефлекса волокон полипропилена: а — при нагреве в 1-м цикле;

1 — исходный образец при 20, 2 — 130, 3 — 150, 4 — 167°;

б — при охлаждении в 1-м цикле:

1 — 167, 2 — 150, 3 — 130, 4 — 20°

Следует отметить, что описанный выше характер изменения большого периода и интенсивности малоуглового рефлекса в зависимости от температуры имеет место, если нагрев образцов происходит до высокой температуры, близкой к температуре плавления полимера. Если же исследуемый, ориентированный полимер нагревать до температуры, значительно ниже температуры плавления, то изменения дифракционной картины с

изменением температуры происходят иначе. Так, на рис. 4 приведены кривые малоуглового рассеяния при охлаждении исходных волокон полиэтилена после их нагрева до  $116^\circ$ , а на рис. 5 — кривые, соответствующие охлаждению после нагрева исходного волокна до  $100^\circ$ . Из сравнения этих кривых видно, что если нагрев проводится до более низкой температуры, то, во-первых, происходит значительно меньшее увеличение большого периода и, во-вторых, существенно меньше или вообще отсутствует обратимый максимум интенсивности.

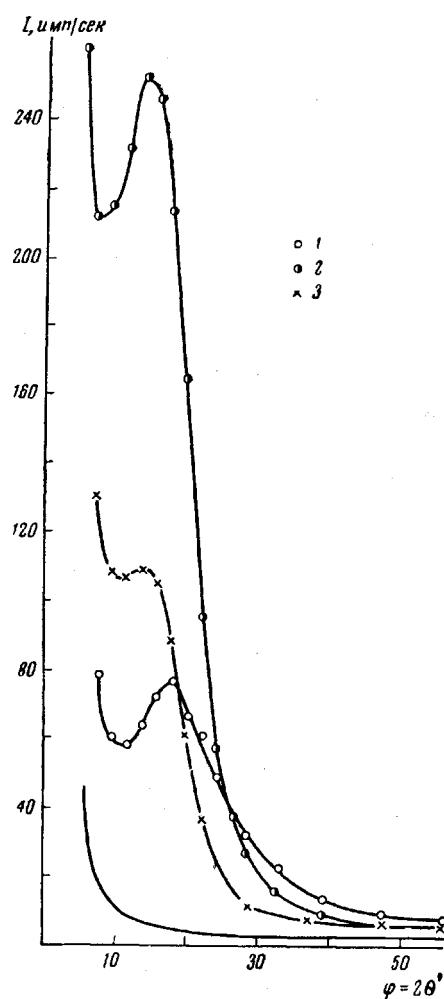


Рис. 4

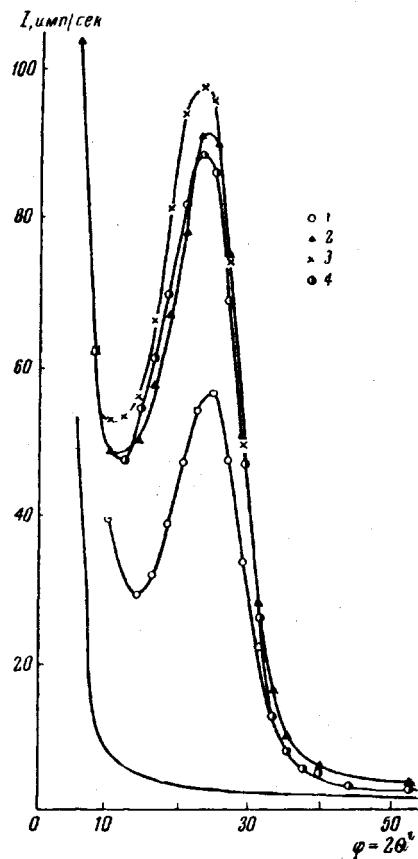


Рис. 5

Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния волокон полиэтилена при охлаждении в 1-м цикле со  $116$  до  $20^\circ$ :  
1 —  $20$ , 2 —  $90$ , 3 —  $116^\circ$

Рис. 5. Кривые малоуглового рассеяния волокон полиэтилена при охлаждении со  $100$  до  $20^\circ$  после их нагрева до  $100^\circ$ :  
1 —  $20$ , 2 —  $80$ , 3 —  $90$ , 4 —  $105^\circ$

При обсуждении результатов рассмотрим вначале необратимые изменения, происходящие при 1-м цикле обработки. Если сравнить исходный образец с образцом, прошедшим 1-й цикл обработки, то можно проследить эффект отжига. Как видно из таблицы, он заключается в увеличении  $d$ , а также в росте размеров как кристаллитов ( $a$ ), так и аморфных областей ( $l$ ). При этом соотношение этих областей, характеризуемое степенью кристалличности  $k$ , меняется мало. Из этих данных можно заключить, что процесс рекристаллизации ориентированных полимеров состоит в том, что

**Изменения значений  $d$ ,  $a$ ,  $l$  и  $k$  в процессах нагревания и охлаждения ориентированных полимерных волокон**

Температура, °C	1-й цикл				2-й цикл			
	$d$ , Å	$a$ , Å	$l$ , Å	$k$	$d$ , Å	$a$ , Å	$l$ , Å	$k$
<b>Полиэтилен</b>								
20	178	134	58	0,70	266	187	106	0,64
80	178	134	58	0,70	286	201	113	0,64
100	196	145	69	0,68	286	198	122	0,62
113	286	198	122	0,62	295	219	98	0,69
100	286	201	113	0,64	286	128	122	0,62
80	286	193	113	0,63	286	203	111	0,64
20	266	187	106	0,64	270	194	105	0,65
<b>Полипропилен</b>								
20	188	143	60	0,70	363	294	87	0,77
130	188	142	61	0,70	393	291	138	0,68
150	236	176	79	0,69	428	308	158	0,66
167	428	324	138	0,70	472	369	136	0,73
150	430	300	144	0,69	471	337	181	0,65
130	410	300	147	0,67	471	349	164	0,68
20	363	294	87	0,77	410	322	113	0,74
<b>Капрон</b>								
20	84	63	29	0,68	135	90	66	0,58
150	88	65	36	0,64	135	91	65	0,58
200	99	67	37	0,64	149	104	61	0,63
212	171	117	78	0,60	171	118	75	0,61
200	163	110	76	0,59	149	105	59	0,64
150	135	92	61	0,60	135	96	58	0,62
20	135	90	66	0,58	135	93	59	0,61

увеличение одних кристаллитов сопровождается разрушением других (возможно, менее совершенных) и, следовательно, образованием новых аморфных областей, которые по своим размерам отличаются от первоначальных. Такой механизм рекристаллизации ориентированных полимеров был предложен ранее на основании увеличения величины  $d$  при отжиге [8]. В настоящей работе этот механизм рекристаллизации вытекает непосредственно из обработки кривых малоуглового рассеяния и определения величин  $a$  и  $l$  до и после отжига см. также [7].

Рост величины  $k$  у полипропилена связан также с относительно небольшой интенсивностью малоуглового рефлекса. Следовательно, рост кристалличности у полипропилена сочетается, очевидно, с тем, что при высокой температуре образуются почти однородные фибриллы с небольшой разницей в плотностях дефектных и упорядоченных участков.

Что касается увеличения интенсивности при первом отжиге, то оно может быть вызвано как увеличением размеров кристаллитов, так и увеличением  $\rho_k - \rho_a$  (где  $\rho_k$  и  $\rho_a$  — соответственно электронные плотности кристаллитов и аморфных участков), поскольку интенсивность пропорциональна  $(\rho_k - \rho_a)^2 = \Delta\rho^2$ . Увеличение  $\Delta\rho$  при отжиге может быть связано с увеличением порядка в кристаллах.

Рассмотрим теперь обратимые изменения в малоугловом рассеянии, происходящие во 2-м и последующих циклах термической обработки. Как уже отмечалось, наиболее интересный факт заключается в том, что в определенном интервале температур наблюдается значительное увеличение интенсивности максимума, соответствующего большому периоду. Интерпретация этого явления не вызывает затруднений. Рассмотрим,

например, процессы, происходящие в волокнах полиэтилена. При нагреве до  $90$ — $100^\circ$  молекулярная подвижность в аморфных областях растет значительно быстрее, чем в кристаллитах. При этом быстрее увеличивается их объем и, следовательно, падает плотность, а значит,  $\Delta\rho$  возрастает. Росту  $\Delta\rho$  соответствует и увеличение интенсивности. Когда температура волокна превышает  $100$ — $110^\circ$ , начинаются, очевидно, интенсивные молекулярные движения в кристаллических областях, их плотность тоже падает, а это приводит к уменьшению  $\Delta\rho$ , т. е. к уменьшению интенсивности дифракции. При охлаждении идет обратный процесс. Такой же характер имеют обратимые изменения интенсивности и большого периода в последующих циклах обработки для волокон капрона и полипропилена, как это следует из рис. 2, б и 3, б.

Характерный максимум интенсивности наблюдается лишь у отожженных образцов волокон. Монотонный рост интенсивности в 1-м цикле при нагревании говорит о том, что в неотожженном волокне подвижность сегментов с ростом температуры значительно увеличивается не только в аморфных областях, но и в кристаллитах. В дефектных областях движение и падение плотности происходят более быстро и поэтому интенсивность непрерывно растет. Как видно из рис. 1, а и б, максимум интенсивности для полиэтилена при последующих циклах значительно больше, чем при  $113^\circ$  в 1-м нагреве, т. е.  $\Delta\rho$  в точке максимума больше, чем та разность плотностей, которая достигается в 1-м отжиге при  $113^\circ$ . Это можно объяснить тем, что до отжига в структуре были значительные нарушения, а после отжига структура кристаллитов стала гораздо более совершенной, что подтверждается рентгенограммами в больших углах, которые после отжига содержат большое количество более резких рефлексов. В более совершенной структуре молекулярные движения начинают развиваться при более высокой температуре. Подтверждение такой точки зрения можно найти в работе Слихтера по изучению спектров ЯМР образцов полиэтилена [9]. Данные, приведенные в этой работе, показывают, что ширина узкой линии меняется одинаково при 1-м и последующих отжигах. Что касается широкой компоненты, ширина которой зависит от движений в кристаллитах, то при 1-м нагревании ее ширина уменьшается, начиная с комнатной температуры, а при последующих отжигах заметное уменьшение ширины начинается лишь при  $90$ — $100^\circ$ , что соответствует максимуму интенсивности малоуглового рефлекса в нашей работе.

Помимо обратимого изменения интенсивности в процессе последующих обработок, изменения большого периода и величин  $d$ ,  $a$ ,  $l$ ,  $c$  и  $k$  также носят обратимый характер. Прежде всего необходимо обсудить изменения величины большого периода (таблица). Вообще говоря, если представить себе фибриллу, состоящую из областей, с различной плотностью, то изменения  $d$  могут быть вызваны или рекристаллизацией, или изменением длины всей фибриллы. Поскольку при нагревании волокно не удлиняется, а наоборот, стремится сократиться, то, очевидно, что удлинения всей фибриллы в целом не происходит. Поэтому обратимые изменения большого периода свидетельствуют о рекристаллизации, которая также протекает обратимо. Обратимая рекристаллизация сводится к тому, что при высокой температуре размеры кристаллитов становятся больше, а при уменьшении температуры они опять уменьшаются до первоначальной величины. Такое своеобразное явление может быть объяснено, скорее всего, конкуренцией между напряжениями и тепловыми движениями в структуре. При высокой температуре тепловые движения ослабляют напряжение и кристаллиты увеличиваются в размерах. При понижении температуры ослабление молекулярных движений связано с ростом напряжений, которые как бы разрывают кристаллиты, вызывая дробление их на более мелкие части.

Изменения  $a$  и  $l$ , приведенные в таблице, в общем подтверждают те изменения в структуре, о которых мы только что писали на основании

изменения величины большого периода. Основная сложность в интерпретации этих величин состоит в том, что они характеризуют общее изменение длины, связанное, вероятно, и с тепловым расширением, и с рекристаллизацией.

Если рассмотреть данные, относящиеся к волокнам полиэтилена (таблица), то видно, что при повышении температуры до 100° увеличивается в основном размер аморфных участков —  $l$ . Так, во 2-м цикле, сравнивая в среднем  $a$  и  $l$  для 100° и для комнатной температуры, получим, что  $l$  увеличивается на 17%, а  $a$  на 5%. Это увеличение  $l$  может происходить как за счет теплового расширения (и тогда оно понижает плотность аморфных участков и является причиной увеличения интенсивности), так и за счет рекристаллизации. После этого при температуре выше 100° происходит увеличение  $a$ , связанное, очевидно, с обратимой рекристаллизацией. В результате этого процесса  $k$  меняется таким образом, что принимает минимальное значение при 100°,— как раз там, где интенсивность достигает максимума. Затем, ближе к плавлению,  $k$  опять увеличивается. Для полипропилена описанные изменения  $a$  и  $l$  также хорошо отмечаются (таблица). А именно (2-й цикл — нагревание), сначала до 150°  $l$  растет от 87 до 158 Å,  $k$  уменьшается от 0,77 до 0,66, затем при дальнейшем повышении температуры до 167°  $k$  увеличивается до 0,73. Что касается капрона, то у него изменения  $a$  и  $l$  происходят иначе. При последующих циклах обработки резкое увеличение интенсивности не связано вообще с изменением величины  $d$  до 150°. Очевидно, что в этом случае мы имеем дело с уменьшением плотности дефектных участков за счет расширения в направлении, перпендикулярном к оси фибриллы. Затем уже при более высоких температурах увеличиваются  $d$ ,  $a$  и  $l$ , но  $k$  не растет. Это может быть связано с относительно малой усадкой капрона при нагревании, в отличие от полиэтилена и полипропилена.

Надо отметить при этом, что все процессы связаны с относительно небольшими изменениями  $a$  и  $l$ . Возможно, обсуждение, которое мы проводили выше, связано с тем, что эти изменения наблюдались много-кратно с разными образцами волокон.

Авторы выражают благодарность А. И. Китайгородскому за обсуждение результатов и ряд ценных советов.

### Выводы

1. При помощи температурного изучения рентгеновской малоугловой дифракции показано, что при отжиге в натянутом состоянии ориентированных волокон полиэтилена, полипропилена и капрона происходят как необратимые, так и обратимые изменения в структуре.

2. Необратимые изменения объясняются увеличением размеров кристаллитов и аморфных областей при отжиге.

3. Обратимые изменения выражаются в максимуме интенсивности малоуглового рефлекса в определенном температурном интервале и в обратимом изменении большого порядка. Эти явления объясняются различной молекулярной подвижностью и различным тепловым расширением в кристаллитах и аморфных областях, а также явлением обратимой рекристаллизации, которое происходит в процессе повышения и понижения температуры.

4. Отмечено различие в изменениях в структуре волокон полиэтилена, полипропилена, с одной стороны, и капрона, с другой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. Belboch, A. Guinier, Makromolek. Chem., 31, 1, 1959.
  2. H. Tsukiyama, J. Hiroshima University, 25, 261, 1961.
  3. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 157, 948, 1964.
  4. Г. Х. Разиков, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 760, 1963.
  5. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 1964.
  6. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2083, 1964.
  7. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2131.
  8. A. S. Posner, L. Mandelkern, C. R. Worthington, A. F. Diorio, J. Appl. Phys., 31, 114, 1960.
  9. W. P. Slichter, J. Appl. Phys., 32, 2339, 1961.
- 

## TEMPERATURE INDUCED CHANGES IN THE LONG PERIOD OF ORIENTED POLYMERS. II

*Yu. A. Zubov, D. Ya. Tsvankin*

### Summary

Temperature studies of the long periods in oriented polyethylene, polypropylene and caprone fibers have been carried out. The reversible and irreversible changes in the structure have been investigated by performing several heating-cooling cycles. Irreversible changes consist in the sizes increase of both crystallites and the amorphous regions in the structure. The reversible changes involve an increase in the large period with increase in temperature and also a maximum intensity of the long period within a given temperature range. These phenomena have been ascribed to the differences in the molecular mobilities in the amorphous and crystalline regions and also to reversible recrystallization, wherein the crystallite dimensions increase and decrease with the temperature of the specimen.

---