

УДК 678.01:53

**ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОРИЕНТАЦИИ**

*A. E. Громов, A. И. Слуцкер*

Высокоориентированное состояние линейных полимеров является интересным в научном и весьма важным в практическом отношении. Поэтому вопрос о структурных изменениях при ориентации полимеров представляется достаточно актуальным.

Существенным при ориентации является то обстоятельство, что для многих кристаллизующихся полимеров надмолекулярная структура в высокоориентированном состоянии оказывается однотипной (рис. 1) [1, 2]: полимер построен из фибрилл (поперечников порядка 100 Å), расположенных параллельно оси ориентации полимера. Фибриллы гетерогенны — вдоль их чередуются со средним периодом ( $d$ ) кристаллические и аморфные области. Полимерные молекулы в фибриллах расположены преимущественно вдоль их осей.

Имеются данные о том, что параметры надмолекулярной ориентированной структуры (величины больших периодов, размеры составляющих их элементов — кристаллических и аморфных участков) меняются с изменением условий ориентационной вытяжки, в частности температуры [3, 4]. Однако практически отсутствуют данные о связи структуры конечного — ориентированного состояния с исходной (до ориентации) структурой.

Выяснение этого вопроса должно, по нашему мнению, способствовать пониманию механизма ориентации полимеров.

Сведения о надмолекулярной структуре полимеров в данной работе получали на основе изучения дифракции рентгеновских лучей при малых углах.

Указанная выше, характерная для ориентированных кристаллизующихся полимеров фибриллярная структура с большими периодами приводит, как известно, к образованию меридианальных слоевых рефлексов в области малых углов дифракции, если первичный пучок направлен перпендикулярно оси ориентации полимера [1, 2]. При этом большой период ( $d$ ), угол ( $\Phi_m$ ), при котором наблюдается максимум интенсивности рассеяния, и длина волны рентгеновского излучения ( $\lambda$ ) связаны простым соотношением:  $d = \lambda / \Phi_m$ . Интенсивность рассеяния в максимуме ( $I_m$ ) связана с разностью плотностей чередующихся участков и их размерами [4]. Поэтому, сопоставляя значения  $\Phi_m$  и  $I_m$  для образцов полимера, полученных ориентационной вытяжкой при различных исходных состояниях, можно с достаточной полнотой судить об идентичности или отличии их структуры.

Измерение меридианального малоуглового рассеяния проводили на щелевой установке со сцинтилляционной регистрацией рентгеновского излучения, описанной в работах [5, 6]. Кроме того, был получен ряд малоугловых рентгенограмм на установке с острофокусной рентгеновской трубкой и точечной коллимацией пучка [7].

Все рентгеновские измерения проводили на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

Объектами исследования служили образцы из полиэтилена высокого давления и поликарбамида (капрона). Относительная скорость ориентационной вытяжки полимеров во всех случаях была невелика (не более  $10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ ).

Опыты по выяснению влияния начальной структуры полимеров на их структуру после ориентации проводили двумя способами: 1) при ориентационной вытяжке не-

ориентированных изотропных образцов; 2) при переориентации в перпендикулярном направлении уже ориентированных полимеров. Вариации структуры в «исходных» объектах достигали отжигом неориентированных полимеров или же ориентацией при различной температуре, а также отжигом после ориентации.

На рис. 2 приведено схематическое изображение малоугловых рентгенограмм, полученных на установке с точечной коллимацией, от «исходных» образцов из полиэтиленовой пленки (толщина 200  $\mu$ ): неориентированной (2, a, b), ориентированной (2, в, г) и отожженной после ориентации (2, д). Образец 2, a имеет радиально-симметричную надмолекулярную структуру сферолитного типа [11] с большим периодом вдоль радиусов

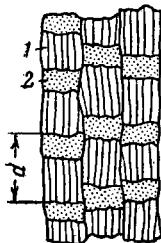


Рис. 1

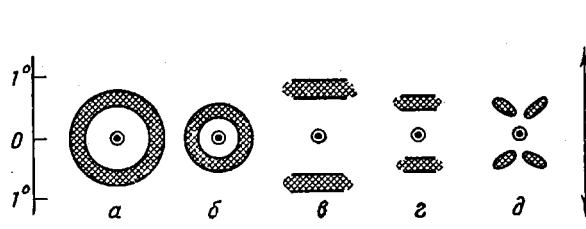


Рис. 2

Рис. 1. Схема строения ориентированного кристаллизующего полимера:  
1 — кристаллиты, 2 — аморфные области. Стрелкой указана ось ориентации полимера

Рис. 2. Схемы рентгенограмм под малыми углами в образцах полиэтилена, являющихся исходными для последующей ориентации или переориентации

Обозначения в тексте. Стрелкой указана ось ориентации полимера

сферолитов, равным  $\sim 150 \text{ \AA}$  (что следует из углового «радиуса» дифракционного кольца, равного  $\varphi_m = 35'$ ). Образец 2, a получен из образца типа 2, a путем отжига пленки при  $118^\circ$  в течение 4 час. Характер изотропной структуры не изменился, но периоды увеличились примерно до  $260 \text{ \AA}$  (радиус дифракционного кольца уменьшился). Как показали ионизационные измерения на щелевой установке, возросла также интенсивность рассеяния.

Образцы 2, в и г получены из образцов типа 2, a путем ориентационной вытяжки их в 5 раз при  $20$  и  $75^\circ$  соответственно. В них сформировалась ориентированная фибриллярная структура с периодами  $d = 120 \text{ \AA}$  ( $\varphi_m = 45'$ ) и  $d = 180 \text{ \AA}$  ( $\varphi_m = 30'$ ).

Образец 2, д получен из образца типа 2, в путем отжига его при  $96^\circ$  в течение 2 час. Структура осталась ориентированной, но приобрела более сложный характер по сравнению с линейной фибриллярной структурой ориентированного неотожженного образца 2, в.

У ориентированных образцов 2, в, г и д, как следует из ионизационных измерений, значительно различаются между собой и интенсивности рассеяния. Таким образом, в данном наборе образцов имеются разные по характеру надмолекулярные структуры: изотропные (2, a, б) и ориентированные (2, в, г, д), с разными величинами периодов (2, a и б; 2, в и г) и с разными параметрами компонент периодов, о чем свидетельствует различная интенсивность дифракции. Следовательно, рассматривая эти образцы, как исходные объекты для опытов с ориентацией или переориентацией, можно отметить значительную вариацию надмолекулярной структуры в них.

Все эти объекты были подвергнуты ориентации (для 2, a и б — изотропных) и переориентации в перпендикулярном направлении (для 2, в, г и д — ориентированных) при  $20^\circ$  с одинаковой скоростью до одинакового удлинения (в 5 раз).

Результаты измерения меридианального малоуглового рассеяния в полученных таким образом новых ориентированных образцах представлены

на рис. 3. При этом измерения вели на постоянных по толщине образцах, что достигалось складыванием соответствующего числа пленок.

Из рис. 3 видно, что для всех пяти образцов, полученных ориентационной вытяжкой разных по структуре объектов, малоугловое рассеяние оказалось одинаковым (одинаковы и  $\varphi_m$  и  $I_m$ ). Следовательно, несмотря на значительную разницу в начальной структуре, после ориентации (переориентации) во всех образцах полиэтилена сформировалась фибрillярная структура с одинаковым периодом в 120 Å и, как следует из постоянства  $I_m$ , с одинаковым внутренним строением периодов.

Оценочные измерения величин кристаллитов в обследованных объектах, проведенные на основе измерения рентгеновской дифракции при больших углах [8], подтвердили последний вывод, показав практическое постоянство размеров кристаллитов в ориентированном состоянии независимо от исходных размеров кристаллитов. Также постоянной оказалась и степень ориентации кристаллитов, определяемая по азимутальной ширине кристаллических рефлексов [9].

Аналогичные результаты о независимости конечной ориентированной надмолекулярной структуры от исходной были получены и на капроновой пленке.

Таким образом, при ориентации исследованных полимеров в заданных условиях (постоянная температура, скорость вытягивания) надмолекулярная структура исходного предориентационного состояния не влияет на конечную ориентированную структуру.

Для выяснения справедливости последнего вывода при ориентации при различных температурах, а также для изучения влияния температуры на параметры ориентированной структуры были проведены опыты с переориентацией полимерных пленок при разных температурах. В этих опытах полиэтиленовую и капроновую пленки ориентировали при некоторой температуре и затем переориентировали в перпендикулярном направлении при температуре, большей и меньшей температуры первоначального растяжения.

На рис. 4, а кривая 1 — малоугловой меридианальный пик рассеяния от полиэтиленовой пленки, ориентированной при 60° (период 130 Å). Кривые 2 и 3 — меридианальное малоугловое рассеяние от той же пленки, переориентированной (растяжение в 5 раз) при 75° (период 180 Å) и 20° (период 120 Å).

При этом дифракционные пики для пленок, переориентированных при 75 и 20°, совпадают по углу  $\varphi_m$  и интенсивности (при одинаковой толщине объекта) с пиками меридианального малоуглового рассеяния от ориентированных пленок, полученных растяжением в 5 раз при тех же температурах неориентированной пленки полиэтилена, что свидетельствует о справедливости выводов о независимости конечной структуры от начальной для различных температур ориентационной вытяжки. Опыты с переориентацией капроновой пленки при разных температурах дали аналогичные результаты (рис. 4, б).

Следовательно, температура ориентационной вытяжки оказывает определяющее влияние на параметры конечной ориентированной надмолекулярной структуры. При этом вариацией температуры можно получить периоды как большие, так и меньшие, чем в начальном состоянии.

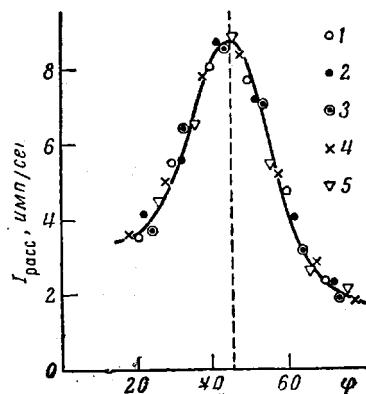


Рис. 3. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами в ориентированных образцах полиэтилена, полученных из образцов с различной структурой:

1 — из исходного образца типа а (рис. 2); 2 — из б; 3 — из в; 4 — из г; 5 — из д; φ — угол, мин.

дены опыты с переориентацией полимерных пленок при разных температурах. В этих опытах полиэтиленовую и капроновую пленки ориентировали при некоторой температуре и затем переориентировали в перпендикулярном направлении при температуре, большей и меньшей температуры первоначального растяжения.

На рис. 4, а кривая 1 — малоугловой меридианальный пик рассеяния от полиэтиленовой пленки, ориентированной при 60° (период 130 Å). Кривые 2 и 3 — меридианальное малоугловое рассеяние от той же пленки, переориентированной (растяжение в 5 раз) при 75° (период 180 Å) и 20° (период 120 Å).

При этом дифракционные пики для пленок, переориентированных при 75 и 20°, совпадают по углу  $\varphi_m$  и интенсивности (при одинаковой толщине объекта) с пиками меридианального малоуглового рассеяния от ориентированных пленок, полученных растяжением в 5 раз при тех же температурах неориентированной пленки полиэтилена, что свидетельствует о справедливости выводов о независимости конечной структуры от начальной для различных температур ориентационной вытяжки. Опыты с переориентацией капроновой пленки при разных температурах дали аналогичные результаты (рис. 4, б).

Следовательно, температура ориентационной вытяжки оказывает определяющее влияние на параметры конечной ориентированной надмолекулярной структуры. При этом вариацией температуры можно получить периоды как большие, так и меньшие, чем в начальном состоянии.

## Обсуждение результатов

Результаты настоящей работы, по нашему мнению, согласуются с заключением о том, что при ориентации полимеров может происходить разрушение исходной надмолекулярной структуры и формирование новой, характерной для ориентированного состояния структуры [10–14].

Действительно, независимость фибриллярной структуры в ориентированном состоянии от исходной структуры указывает, по-видимому, на то,

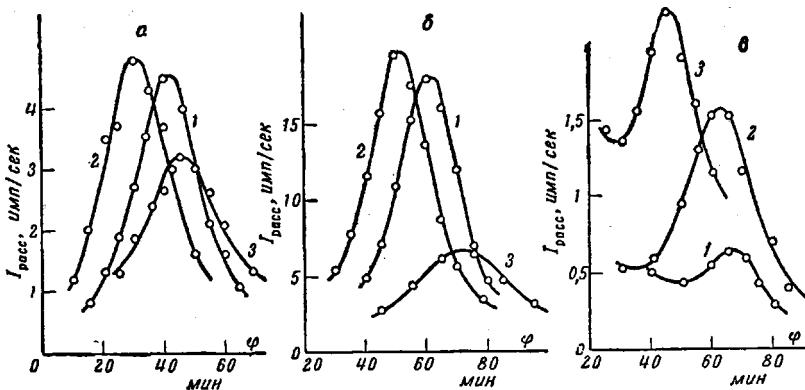


Рис. 4. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами:

а — в ориентированном полистилене: 1 — ориентированный при  $60^\circ$ , 2 — переориентированный 1 при  $75^\circ$ , 3 — переориентированный 1 при  $20^\circ$ ;  
б — в ориентированном капроне: 1 — ориентированный при  $120^\circ$ , 2 — переориентированный 1 при  $170^\circ$ , 3 — переориентированный 1 при  $20^\circ$ ;  
в — в ориентированном волокне из капрона: 1 — ориентированный при  $20^\circ$ , 2 — он же, прогретый при  $200^\circ$  в течение 1,5 часа, 3 — ориентированный при  $200^\circ$

что растяжение (ориентация изотропного или переориентация) вызывает сначала разрушение исходной структуры — перевод ее в некоторое промежуточное, неустойчивое состояние, из которого формируется конечная ориентированная структура, определяемая уже лишь условиями ориентации, среди которых важную роль играет температура.

При этом существенно именно совместное действие ориентационного нагружения как фактора, разрушающего начальную структуру, а затем определяющего направленность дальнейшего структурообразования, и температуры, определяющей параметры ориентированной надмолекулярной структуры. Сама по себе температура без приложения усилий действует иначе. На рис. 4, в представлены результаты измерения малоуглового меридианального рассеяния на ориентированных капроновых волокнах. Видно, что выдерживание при повышенной температуре в течение длительного времени ориентированного при низкой температуре волокна (кривая 1) вызывает незначительное увеличение большого периода (от 79 до 84 Å) (кривая 2), в то время как ориентационная вытяжка при той же повышенной температуре приводит к образованию периодов, существенно больших (118 Å) (кривая 3), чем при низкотемпературной ориентации.

Сопоставление рентгенограмм для полистиленовой пленки (рис. 2, а, г и д) подтверждает различие в воздействии на структуру полимера растяжения и температуры совместно и одной лишь температурой.

Таким образом, можно сделать предположение о двоякой роли прикладываемых при ориентировании усилий: они разрушают исходную структуру и определяют направленность формирующейся фибриллярной структуры, характерной для ориентированного состояния.

Естественно, что усилия при ориентационной вытяжке способны разрушать исходную структуру тогда, когда она неустойчива по отношению к этим силам. Такое положение, по-видимому, создается, если произво-

дится ориентационная вытяжка изотропного неориентированного полимера, где, по современным представлениям, оси макромолекул расположены преимущественно перпендикулярно осям фибрилл в сферолитах [15] или плоскостям ламеллярных образований [16]. В случаях переориентации усилия прикладываются к фибрillам, в которых цепные молекулы расположены перпендикулярно действию силы. Во всех этих случаях элементы надмолекулярной структуры, очевидно, оказываются неустойчивыми к действию силы, которая направлена перпендикулярно осям полимерных молекул в них, и эти элементы разрушаются. После этого формируется фибрillлярная структура, уже устойчивая к приложенной силе, с макромолекулами, направленными вдоль оси ориентации [1, 2, 11].

Вероятно, во многих случаях реологическая перестройка надмолекулярной структуры при ориентации, т. е. изменение лишь взаиморасположения элементов структуры (например кристаллитов), затруднена из-за их сильной связи друг с другом (за счет молекул, переходящих из одного элемента структуры в другой), поэтому ориентация происходит с разрушением этих элементов.

Авторы выражают искреннюю признательность С. Н. Журкову за постоянное внимание и интерес к работе.

### Выводы

1. Надмолекулярное строение в исследованных ориентированных кристаллизующихся полимерах, полученных ориентацией или переориентацией, в заданных условиях не зависит от исходного строения.
2. Количественные характеристики надмолекулярной структуры однозначно определяются температурой ориентационной вытяжки (при малых скоростях ее).
3. Ориентационные перестройки в полимерах могут заключаться в разрушении исходной структуры и формировании устойчивой фибрillлярной структуры, характерной для ориентированного состояния.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VI 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess, H. Kiessig, *Kolloid-Z.*, 130, 10, 1953.
2. R. Hosemann, *Polymer*, 3, 349, 1962.
3. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, *Angew. Chem.*, 1962, 551.
4. B. Belbeoch, A. Guinier, *Makromolek. Chem.*, 31, 1, 1959.
5. А. И. Слуцкер, Е. А. Егоров, *Приборы и техника эксперимента*, 1959, № 5, 89.
6. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, *Физика твердого тела*, 4, 2534, 1962.
7. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, *Приборы и техника эксперимента*, 1964, № 3, 165.
8. Р. Джеймс, *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей*, Изд. ин. лит., 1950.
9. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, *Физика твердого тела*, 5, 2186, 1963.
10. Г. Л. Берестнева, В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, П. В. Козлов, *Высокомолек. соед.*, 3, 801, 1961.
11. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, *Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения*, Изд. АН СССР, 1963, стр. 247.
12. K. Sasaguri, S. Hoshino, R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, 35, 47, 1964.
13. S. Strella, S. Newman, *Polymer*, 5, 107, 1964.
14. Г. Л. Слонимский, Т. А. Дикарева, *Высокомолек. соед.*, 6, 153, 1964.
15. J. T. Judge, R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, 32, 2357, 1961.
16. R. Erpe, E. W. Fischer, H. A. Stuart, *J. Polymer Sci.*, 34, 721, 1959.

### THE CHANGE IN THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF CRYSTALLIZING POLYMERS ON ORIENTATION

A. E. Gromov, A. I. Slutsker

#### Summary

The relation between the initial supramolecular structure and the structure resulting from orientation or reorientation has been investigated on the example of polyethylene and caprone. Data on the supramolecular structure have been determined by low angle X-ray diffraction. The orientation and reorientation of the polymers were carried out at various temperatures.