

УДК 678.742:678.01:53

**ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА
ПРИ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ**

B. C. Куксенко, С. Низамидинов, А. И. Слуцкер

Изучению структурных перестроек при вытяжке кристаллизующихся полимеров уделяется все большее внимание ввиду того, что процесс ориентации интересен в научном и важен в практическом отношениях. Распространенное ранее представление о «реологическом» характере ориентации, когда элементы структуры неориентированного полимера при его вытяжке лишь перемещаются и поворачиваются, в последнее время на основе рентгенодифракционных [1—5], электронномикроскопических [6, 7], оптических [7, 8] и других исследований, подвергается пересмотру. По крайней мере, для твердых кристаллизующихся полимеров ориентацию связывают с существенным разрушением исходной структуры и формированием новой.

Обнаруживающаяся сложность надмолекулярного строения неориентированных кристаллизующихся полимеров делает желательным изучение процесса ориентации в таких условиях, когда начальная (до вытяжки) структура оказывается сравнительно простой и может быть охарактеризована небольшим числом параметров. Такому случаю и отвечает процесс переориентации, когда исходным берется полностью ориентированный полимер, и затем путем вытяжки его в направлении, перпендикулярном начальной ориентации, производится переориентация.

Как известно, если надмолекулярная структура различных кристаллизующихся полимеров или даже одного и того же полимера в неориентированном состоянии отличается большим разнообразием, то структура большинства ориентированных кристаллизующихся полимеров однотипна и сравнительно проста. Характерной особенностью этой структуры является достаточно регулярное чередование вдоль оси ориентации полимера кристаллических и аморфных областей (большие периоды). Оси цепных молекул как в кристаллических, так и в аморфных участках направлены более или менее остро вдоль оси ориентации полимера [9].

Изучение воздействия силы, перпендикулярной оси ориентации полимера и приводящей к переориентации, на такую «одномерную» структуру может привести к лучшему пониманию структурных изменений при ориентации вообще. Число работ по изучению переориентации невелико. При этом в работе [1], где изучалась переориентация дифракцией рентгеновских лучей под малыми и большими углами, степень начальной ориентации была невелика (200% вытяжки) и ось переориентации была не точно перпендикулярна оси начальной ориентации. В предшествующей работе одного из авторов [4] переориентацию изучали не постадийно, а анализировали структуру только в начальном и конечном состояниях.

В данной работе ставилась задача проследить последовательные стадии процесса переориентации.

К статье Куксенко и др.

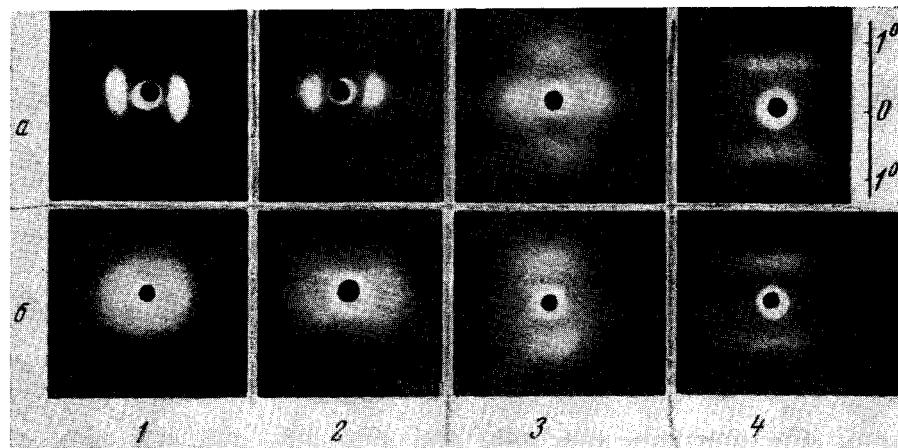


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы различных стадий переориентации:
а и б — положения образца (рис. 2); 1—4 — номера рентгенограмм (указывают приблизительно место образца, откуда получалась рентгенограмма (рис. 4)). Угловой масштаб, показанный на рентгенограмме 4,а, одинаков для всех. Ось переориентации вертикальна

*К статье Б. М. Гинзбург и др.,
к стр. 2387*

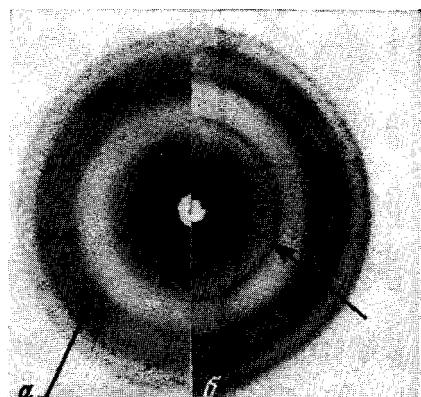


Рис. 2. Рентгенограммы ПОМБИ,
 $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр

Расстояние образец — пленка — 48,5 мм;
а — кусок полимера, набухший в уксусной кислоте; б — свежеотлитая пленка из раствора в муравьиной кислоте.
Стрелками указаны рефлексы, специфические для данного растворителя

Объектом исследования был взят полиэтилен высокого давления. Пластиинку полиэтилена толщиной в 3 мм одновсно ориентировали до предела (вытяжка примерно в 5 раз) при 100°. Из ориентированной пластиинки вырезали образец в виде двойной лопатки перпендикулярно оси начальной ориентации, который и растягивали также до предела при комнатной температуре. Выбор разных температур начальной ориентации и переориентации был обусловлен стремлением к получению более ясных картин перестройки, поскольку ориентированная структура вытянутых при разных температурах полимеров будучи однотипной, отличается численными значениями характеристик надмолекулярного строения (большие периоды, размеры кристаллитов) [9, 10, 4].

Полученный переориентированный образец, в котором была шейка, рассматривали как объект, на котором можно проследить последовательные стадии переориентации, если изучать структуру в различных участках образца, двигаясь от первично ориентированной части через переходную область к шейке.

Структуру образца изучали методом рентгеновской дифракции под малыми и большими углами. Фотографические дифракционные картины получали на установке с острофокусной трубкой и «точечной» коллимацией первичного пучка, описанной в работе [11]. Поперечное сечение первичного пучка имело диаметр 100 мк. Для получения рентгенограмм не только под малыми, но и одновременно под большими углами, на небольшом расстоянии от образца помещали плоскую пленку с отверстием для пропускания первичного пучка и излучения, рассеянного под малыми углами (рис. 1). Такая схема дифракционных исследований (а также и способ прослеживания стадий ориентационных изменений структуры по съемкам разных участков одного образца) аналогична описанной в работе [5].

Все съемки вели в вакууме; излучение $\text{CuK}\alpha$ (длина волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Образец укрепляли на скрещенных ласточкиных хвостах, что позволяло

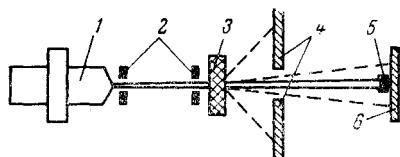


Рис. 1

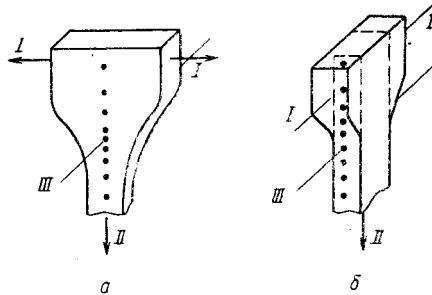


Рис. 2

Рис. 1. Схема установки с микропучком для съемки рентгенограмм под большими и малыми углами:

I — острофокусная рентгеновская трубка; II — диафрагмы; III — образец; IV — плоская фотопленка для съемки под большими углами; V — заглушка для первичного пучка; VI — фотопленка для съемки под малыми углами

Рис. 2. Схема рентгенодифракционных съемок переориентации:

I — ось начальной ориентации; II — ось переориентации; III — первичный пучок; точки на образцах — места съемок: а и б — положения образца

плавно перемещать его, «подставляя» под пучок разные участки образца. Поскольку область переходной зоны от начально ориентированной части образца к шейке имела протяженность вдоль оси ориентации $\sim 2 \text{ mm}$, то использование пучка сечением в 0,1 мм обеспечивало достаточное «разрешение» вариации структуры.

Образец устанавливали осью переориентации перпендикулярно первичному пучку и ступенчато перемещали вдоль этой оси. При этом, сохранив ось переориентации все время перпендикулярной первичному пучку, производили съемки при двух различных положениях образца: положение а — плоскость, образованная осями начальной ориентации и переориентации перпендикулярна первичному пучку (рис. 2, а) и положение б — эта же плоскость проходит через первичный пучок (рис. 2, б).

Съемка образца в положениях а и б обеспечивала определенную «объемность» представлений о структуре.

Экспериментальные результаты

На рис. 3, а представлены малоугловые рентгенограммы, снятые в положении *a* (рис. 2) в последовательности от начально ориентированной части образца к переориентированной. На рис. 3, б представлена такая же последовательность для положения *b* (рис. 2).

На рис. 4 схематически изображены эти же малоугловые рефлексы, показаны приблизительно места на образце, откуда они были сняты, и приведены схемы большеугловых рефлексов, полученных одновременно с соответствующими малоугловыми рентгенограммами. Из большеугловой дифракции показаны лишь самые интенсивные рефлексы (отражение [110] под углом 21°40').

Как следует из представленных рентгенограмм и их схем, изменения в дифракционных картинах по мере развития переориентации следующие:

Положение *a*. Малые углы: слоевые рефлексы, лежащие по оси начальной ориентации с максимумом интенсивности при угле $\Phi_m \approx 26'$ (что согласно известной формуле $d = \lambda / \Phi_m$, где d — величина большого периода, отвечает значению $d \approx 205 \text{ \AA}$) начинают трансформироваться, уменьшаясь по длине вдоль слоевой линии и приобретая в некоторой степени «крышечный» вид. Наряду с трансформацией и ослаблением этих рефлексов появляются новые рефлексы, лежащие уже по оси переориентации с максимумом под углом $\Phi_m \approx 45'$ ($d \approx 120 \text{ \AA}$). К концу переориентации начальные рефлексы исчезают, а новые усиливаются и приобретают вид обычных слоевых меридианальных рефлексов, характерных для ориентированного полиэтилена и качественно однотипных с начальными (до переориентации) рефлексами, но развернутых относительно них на 90°.

Большие углы: экваториальные для начальной ориентации рефлексы (достаточно узкие по азимутальному размытию, что свидетельствует о высокой степени ориентации) расщепляются и начинают постепенно двигаться к «новому экватору», соответствующему переориентированному состоянию. Под конец они стягиваются на новом экваторе также в достаточно узкие по азимуту, что указывает на высокую степень ориентации в переориентированной части.

Рис. 4. Схемы рентгенограмм различных стадий переориентации:
a и *b* — положения образца (рис. 2); I—4 — номера рентгенограмм; I — ось начальной ориентации; II — ось переориентации; M — малоугловые рефлексы; Б — большеугловые рефлексы (отражение [110])

тированному состоянию. Под конец они стягиваются на новом экваторе также в достаточно узкие по азимуту, что указывает на высокую степень ориентации в переориентированной части.

Положение *b*. Малые углы: в начально ориентированной части образца наблюдается почти равномерное дифракционное кольцо с максимумом интенсивности под углом в 32'. Происхождение этой кольцевой дифракции пока неясно. Некоторые соображения о ней будут приведены в обсуждении. По мере переориентации это кольцо расщепляется, трансформируется, ослабевает по интенсивности и к концу исчезает. Наряду с этим по оси переориентации появляются слоевые рефлексы с максимумом под углом $\Phi_m \approx 45'$ ($d \approx 120 \text{ \AA}$), развитие и окончательный вид и положение которых хорошо соответствуют конечным рефлексам в положении *a*.

Большие углы: имеющееся в начально ориентированной части образца практически равномерное по интенсивности кольцо свидетельствует о практически изотропном азимутальном распределении кристаллитов вокруг оси начальной ориентации (оси С кристаллитов, т. е. оси цепных

молекул в них при этом направлены приблизительно вдоль оси начальной ориентации). Затем кольцо распадается на «крестовидную» систему рефлексов, которые начинают стягиваться к экватору, соответствующему переориентированному состоянию. Этот ход и конечный вид рефлексов (узкие по азимуту дуги на экваторе) хорошо соответствует конечным большеугловым рефлексам в положении *a*.

Общий характер изменений большеугловой дифракции по мере развития переориентации заключается в переходе от начально ориентированного (одноосно) состояния к такому же состоянию после переориентации.

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют, как нам кажется, сделать некоторые заключения о структурных перестройках при переориентации полиэтилена.

В начально ориентированном состоянии, как следует из малоугловых и большеугловых рентгенограмм, имеет место обычная «одномерная» надмолекулярная структура, характерная для ориентированных кристаллизующихся полимеров. Начальные малоугловые слоевые рефлексы вызваны, очевидно, собранными в «стопки» вдоль оси ориентации кристаллитами и аморфными прослойками между ними со средней величиной периода чередования (большой период) в 205 Å. Эти стопки, дающие одномерную слоевую малоугловую дифракцию, образуют фибрillоподобные элементы надмолекулярной структуры.

Наличие малоуглового дифракционного кольца при пропускании первичного пучка по оси начальной ориентации (рис. 3, б и рис. 4) свидетельствует о более или менее регулярной гетерогенности плотности образца в направлении, перпендикулярном оси ориентации. Возможно, что эта гетерогенность обусловлена разделенностью стопок — фибрill аморфноподобными промежутками.

Тогда появилась бы возможность оценки диаметра фибрill. Однако надежной интерпретации данной дифракции пока нет, что диктует необходимость специального исследования. Подобная «торцевая» дифракция под малыми углами наблюдалась для ориентированного полиэтилентерефталата в работе [12], но анализа ее дано не было.

Во всяком случае вся совокупность дифракционных наблюдений начально ориентированного полиэтилена в нашем случае достаточно хорошо согласуется со структурой, состоящей из фибрillоподобных элементов, направленных по оси ориентации. Эти элементы внутренне неоднородны за счет чередования вдоль их длины кристаллитов и аморфных участков. Величина периода чередования (большого периода) определяется, как указывается в ряде работ [13, 2, 4], температурой ориентационной вытяжки.

При ориентационной вытяжке полимеров, находящихся вначале в неориентированном состоянии, происходит переход от структуры неориентированного к структуре ориентированного состояния, существенно отличающейся от первой, поскольку в неориентированном состоянии имеют место такие надмолекулярные образования, как сферолиты или ламели, а в ориентированном практически всегда фибрillоподобные образования, то вывод о разрушении первых при ориентировании и формировании новых надмолекулярных элементов достаточно очевиден, и, кроме того, непосредственно подтвержден прямыми методами [6, 7].

В случае же переориентации положение иное. Здесь уже перед второй ориентацией (переориентацией) имеются «готовые» элементы ориентированной структуры — фибрillоподобные «стопки» из кристаллитов. Поэтому можно было ожидать и такого хода переориентации, когда эти элементы просто поворачиваются и «выстраиваются» вдоль новой оси ориентации.

О том, что переориентация не может рассматриваться как реологическое перемещение готовых и неизменных фибрillоподобных элементов

надмолекулярной структуры было показано в работе [4], где приведены данные об изменении величины больших периодов (и увеличении, и уменьшении) при переориентации полиэтилена и капрона в однозначной зависимости от температуры переориентации по сравнению с температурой начальной ориентации.

Результаты постадийного изучения изменений надмолекулярной структуры методом малоугловой дифракции при переориентации, представленные в настоящей работе, как нам кажется, хорошо подтверждают представление о нереологическом характере изменения структуры на надмолекулярном уровне.

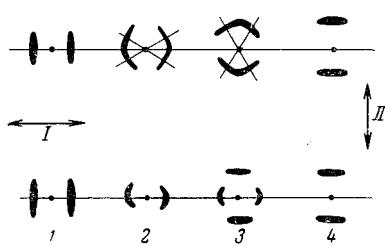


Рис. 5. Схемы рентгенограмм различных стадий переориентации соответствуют положению *a* на рис. 4

1—4 — номера рентгенограмм; *I* — ось начальной ориентации; *II* — ось переориентации. Верхний ряд — гипотетическое изменение малоугловой дифракционной картины для случая поворота стопок — фибрил без их распада при переориентации. Нижний ряд — реально наблюдаемое изменение малоугловой дифракционной картины

Действительно, если бы «готовые» стопки кристаллитов просто поворачивались, то ход изменения малоугловой дифракционной картины должен был бы быть примерно таким, как показано на рис. 5 (верхний ряд). Однако этот ход существенно иной (рис. 5, нижний ряд). Вначале наблюдается некоторый излом слоевых рефлексов и появление «крышеобразности» рефлексов, что говорит о том, что некоторые повороты стопок имеются. Однако этот процесс не развивается. Несколько трансформированные исходные рефлексы затем слабеют, что свидетельствует о распаде исходных фибриллонодобных элементов. Развивающиеся новые меридиональные слоевые рефлексы (вдоль новой оси — оси переориентации) показывают, что формируется новая ориентированная фибриллонодобная структура с периодами меньшими, чем исходные ($d \approx 120 \text{ \AA}$), так как температура переориентации (комнатная) ниже температуры начальной ориентации (100°). При этом создается впечатление, что эта новая структура сразу «закладывается» ориентированной вдоль оси переориентации, так как новые рефлексы уже на сравнительно ранних стадиях переориентации имеют слоевой, а не «крышеобразный» вид.

В общем анализ изменения малоугловой дифракции при переориентации показывает, по нашему мнению, что исходные стопки кристаллитов распадаются и формируются новые стопки — фибриллы.

Интересным в этом процессе является вопрос о самих кристаллитах. Здесь можно заметить существенную разницу в изменениях большеугловой дифракции по сравнению с малоугловой. Как следует из рис. 4, наблюдается определенная плавность в переходе большеугловых рефлексов от исходной экваториальной линии к новой (положение *a*) или же плавное стягивание рефлексов к новой экваториальной линии (положение *b*). Такое поведение большеугловых рефлексов при переориентации согласуется с представлением о том, что кристаллиты поворачиваются при переориентации на 90° . Наблюданное радиальное уширение рефлексов показывает, что происходит дробление кристаллитов, но на части, по-видимому, без распада их на отдельные молекулы.

Последнее заключение подлежит дальнейшему тщательному исследованию ввиду его большой важности для выяснения сущности процесса ориентации кристаллизующихся полимеров. Действительно, если кристаллиты при ориентации сохраняют известную стабильность, то они могут переносить в новое ориентированное состояние некоторые черты своего строения, присущие им до ориентации. Так, если и при ориентации вначале изотропного (неориентированного) полимера происходит более или менее плавный поворот кристаллитов (а на это указывают многие рентгеновские данные [14, 5, 3]), то тогда и в ориентированном состоянии кристаллиты

окажутся в значительной мере «складчатыми», что в настоящее время считается установленным для кристаллитов в неориентированных полимерах [15].

Возникает также вопрос о связях между кристаллитами, позволяющих им поворачиваться при ориентации.

Дальнейшее изучение структурных изменений при ориентации с возможно большим использованием информативности рентгенодифракционных методов, и привлечением данных других методов несомненно приведет к более детальному пониманию процесса ориентации.

Авторы выражают искреннюю признательность С. Н. Журкову за внимание и интерес к работе и Д. Я. Цванкину и Ю. А. Зубову за советы и дискуссию.

Выводы

1. Методами дифракции рентгеновских лучей под малыми и большими углами изучены структурные изменения при переориентации полиэтилена.

2. На основе малоугловых данных сделано заключение о том, что фибрillоподобная структура с большими периодами в процессе переориентации разрушается и формируется новая однотипная структура вдоль оси переориентации.

3. Плавные перемещения большеугловых рефлексов при переориентации позволяют сделать предположение о том, что кристаллиты при распаде «стопок» из них (большие периоды) более постепенно трансформируются, устанавливаясь вдоль оси переориентации.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
25 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hendus, Kolloid-Z., **165**, 32, 1959.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. I, изд-во «Химия», 1965, стр. 426.
3. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.
4. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., **7**, 546, 1965.
5. N. Kasai, M. Kakudo, J. Polymer Sci., A2, 1955, 1964.
6. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., **7**, 1041, 1965.
7. I. L. Hay, A. Keller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **204**, 43, 1965.
8. K. Sasaguri, S. Hoschino, R. S. Stein, J. Appl. Phys., **35**, 47, 1964.
9. R. Hosemann, Polymer, **3**, 349, 1962.
10. B. Belbeoch, A. Guinier, Makromolek. Chem., **31**, 1, 1959.
11. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Приборы и техника эксперимента, 1964, № 3, 165.
12. W. Statton, G. Godard, J. Appl. Phys., **28**, 1111, 1957.
13. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chem., **74**, 551, 1962.
14. A. Brown, J. Appl. Phys., **20**, 552, 1949.
15. P. H. Geil, Polymer Single Crystals, Interscience, Publish., 1963.

CHANGING OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYETHYLENE AT ORIENTATION

V. S. Kuksenko, S. Nizamidinov, A. I. Slutsker

Summary

Structural changes at reorientation (diametrical elongation of uniaxially oriented sample) of polyethylene have been studied by X-ray diffraction at wide and low angles. Basing on different character of changes of diffraction patterns (jump-like for low angle and gentle for wide angle) it has been inferred different behaviour at reorientation of crystallites and their bunches (long periods). The initial bunches are destroyed the new ones are formed but crystallites are more gradually transformed.