

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 12

УДК 678.742:678.01:53

## МАЛОУГЛОВЫЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ И СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

Д. Я. Цванкин

Дифракция рентгеновых лучей под малыми углами дает разнообразные сведения о морфологии надмолекулярных структур кристаллических полимеров [1, 2].

Большой интерес представляют рентгенограммы ориентированных образцов, которые можно назвать малоугловыми текстуррентгенограммами. На них обнаруживается ряд своеобразных дифракционных эффектов, которые связаны с морфологией полимеров, т. е. с размерами и взаимным расположением областей в сотни и тысячи ангстрем, отличающихся различной внутренней структурой.

В предыдущей работе [3] по изучению ориентированных пленок полиэтилентерефталата при помощи дифракции в больших и малых углах был сделан вывод, что большой период, характерный для кристаллических полимеров в ориентированном состоянии, всегда направлен вдоль направления молекулярных цепей. Это заключение относится к тем образцам, у которых направление оси макромолекулы совпадает с осью текстуры (аксиальной или плоскостной). Большой период в этом случае связан, очевидно, с внутренним строением полимерных фибрилл, вытянутых вдоль оси текстуры. Он характеризует чередование вдоль полимерной фибрillы кристаллитов и неупорядоченных областей, обладающих различной плотностью.

Такой структурой обладают пленки и волокна, полученные ориентационной вытяжкой в одном или двух направлениях. Наряду с этим существуют ориентированные образцы другого типа, у которых направление осей макромолекул не совпадает с осью текстуры. Типичным примером служат пленки полиэтилена, полученные путем экструзии. В этих пленках ось макромолекул примерно перпендикулярна оси текстуры [4]. Морфология и происхождение малоуглового рассеяния в таких пленках пока остаются неясными и изучение их структуры представляет в настоящее время значительный интерес.

Ряд структурных изменений, происходящих при растяжении такого типа пленок, описан в предыдущей работе [5]. Основная цель этого сообщения — изучение и интерпретация малоугловых текстуррентгенограмм исходных и растянутых пленок.

Все малоугловые рентгенограммы получены на медном излучении в камере, где коллиматором служили два отверстия по 0,1 мм на расстоянии 100 мм.

Исходные пленки полиэтилена высокого давления [5] имели толщину 260 и 40 мк\*. В обоих случаях на меридиане рентгенограммы, направлен-

\* Образцы пленок получены на Дорхимзаводе от Ю. Б. Зимины, которому автор выражает искреннюю благодарность.

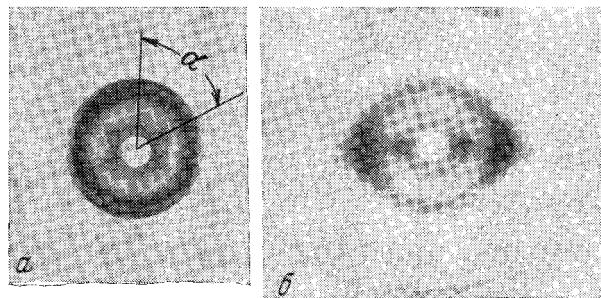


Рис. 1. Рентгенограммы в больших углах:  
а — исходная пленка; б — максимально растянутая пленка

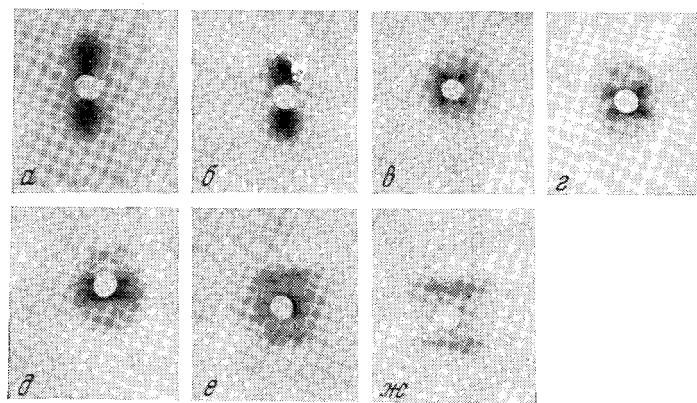


Рис. 2. Малоугловые текстуррентгенограммы  
Значения  $\lambda$ : а — 0; б — 1,1; в — 1,5; г — 1,8; д — 2,4;  
е — 3,5; ж — 4,0

ном вдоль оси текстуры, находился рефлекс 200 и, следовательно, ось текстуры совпадала с осью  $a$  ( $a$ -текстура). Чем толще пленка, тем больше дисперсия ориентаций, и у толстой пленки (260 мк) было обнаружено почти изотропное распределение интенсивности по дебаевскому кольцу. На рис. 1, а приведена рентгенограмма исходной тонкой пленки. Если эту пленку растягивать вдоль оси текстуры, то дифракция в больших углах характеризует постепенный переход от  $a$ -текстуры к обычной  $c$ -текстуре, в которой оси макромолекул направлены вдоль оси текстуры (рис. 1, б) [4, 5]. Наша цель — рассмотрение изменения малоугловых текстуррентгенограмм в процессе перехода от  $a$ -текстуры к  $c$ -текструктуре.

На рис. 2, а приведена малоугловая текстуррентгенограмма исходной тонкой пленки, на рис. 2, б — рентгенограмма пленки после небольшого растяжения — на 10% ( $\lambda = 1,1$ ). Поскольку после этого растяжения текстура в больших углах не изменилась (рис. 1, а), эту пленку тоже можно считать исходной. Малоугловые рентгенограммы, полученные от растянутых образцов толстой и тонкой пленок, имеют в основном одинаковый характер.

На рис. 2, в — ж приведены снимки наиболее характерных малоугловых рентгенограмм образцов, полученных при последовательном растяжении исходных пленок вдоль оси текстуры. Рентгенограмма 2, ж соответствует конечному образцу, обладающему  $c$ -текструктурой (рис. 1, б).

Как видно из рис. 2, а и 2, б, малоугловые текстуррентгенограммы исходных пленок весьма своеобразны. На меридиане имеется рассеяние в виде слегка расходящегося веера (рис. 2, а) или в виде рефлекса шаровой формы (рис. 2, б). Поскольку образцы обладают  $a$ -текструктурой и оба рефлекса расположены на меридиане, следовательно, они ориентированы в направлении, перпендикулярном к молекулярным цепям. Это — основное отличие от обычных меридиональных штрихов (рис. 2, ж), соответствующих большому периоду на рентгенограммах ориентированных образцов, когда малоугловой рефлекс находится на оси текстуры, параллельной осям макромолекул.

При растяжении меридиональный рефлекс расщепляется на четыре центральных штриха, идущих под некоторым углом друг к другу. При дальнейшей вытяжке штрихи постепенно приближаются к экватору рентгенограммы (рис. 2, в, 2, г, 2, д), их интенсивность уменьшается (рис. 2, е), и при максимальной вытяжке они прошадают (рис. 2, ж). Независимо от них на меридиане рентгенограммы возникает обычный малоугловой рефлекс в виде слабо намеченной четырехточки (рис. 2, г,  $d = 130 \text{ \AA}$ ), положение которого мало меняется в процессе вытяжки (рис. 2, д, 2, е, 2, ж).

Центральные штрихи на малоугловых текстуррентгенограммах характерны для спиральных фибрилл. Так, на рентгенограммах целлюлозных образцов появляется или строго экваториальное рассеяние — в случае высокоориентированных волокон льна или рами, или несколько центральных штрихов, когда фибриллы в образце образуют спирали [6, 7]. Штрихи на рентгенограммах 2, в — е идентичны тем, которые появляются на рентгенограммах целлюлозы.

На рентгенограммах пленок полиэтилена наряду с центральными штрихами возникает обычный большой период (рис. 2, г — ж), который отсутствует у целлюлозы. Появление центральных штрихов явно свидетельствует о существовании спиральных фибрилл в полиэтиленовых пленках. Как мы уже отмечали, угол спирали, определяемый при помощи штрихов, вполне согласуется с тем, который определяется при помощи рефлексов в больших углах. Молекулярная цепь направлена вдоль спиральной фибриллы, и в процессе растяжения происходит постепенное распрямление спиральной фибриллы [5].

Вернемся теперь к исходным пленкам. Меридиональное рассеяние на рис. 2, а и 2, б непосредственно переходит в центральные штрихи, связанные со спиральными фибриллами. Отсюда следует естественное заключе-

ние, что и в исходном образце меридианальный рефлекс является «экваториальным» рассеянием от фибрилл, свернутых в спираль. В исходном образце угол между осью фибриллы (ось молекулы) и осью текстуры близок к  $90^\circ$ , поэтому центральный штрих находится на меридиане.

Точное направление оси текстуры в исходной пленке определить трудно. Вследствие дисперсии ориентаций для этой цели не удается использовать рефлекс 200. Поэтому для приближенного определения положения оси текстуры был использован рефлекс 110. Измерения рентгенограмм ряда пленок показали, что  $\alpha \approx 58^\circ$  (рис. 1, а). Отсюда угол вектора  $H_{110}$  с осью текстуры —  $\beta \approx 58,5^\circ$ . Если бы осью текстуры была ось  $a$ , то  $\beta = 56,5^\circ$ . Разница невелика, однако, если ось текстуры находится в плоскости  $ac$ , то угол между осью молекулы (ось  $c$ ) и осью текстуры для  $\beta = 58,5^\circ$  будет равен  $70^\circ$ . Если ось текстуры не лежит в плоскости  $ac$ , то этот угол будет другим, но также меньше  $90^\circ$ . Следовательно, исходная пленка не представляет собой, строго говоря  $a$ -текстуру. Ось текстуры проходит под некоторым, небольшим углом к оси  $a$  и спиральная фибрилла, вдоль которой направлена ось макромолекулы (ось  $c$ ), может быть направлена под углом  $70—80^\circ$  к оси текстуры.

Таким образом, в исходной экструдированной пленке полиэтилена, вероятно, имеются спиральные фибриллы, вдоль оси которых направлены оси макромолекул. Меридиональное малоугловое рассеяние в этом случае является «экваториальным» рассеянием от одной фибриллы или от системы спиральных фибрилл. Оно отличается от обычного большого периода, связанного с чередованием плотности внутри фибриллы. Обычный большой период появляется в том случае, когда спирали в достаточной мере распрямлены в результате растяжения пленки. Трудно представить себе, что спиральные фибриллы в процессе растяжения возникают из других морфологических образований. Скорее они находятся в исходной пленке в свернутом состоянии аналогично тому, как они могут быть уложены в радиусе сферолита. Такая аналогия естественно возникает, поскольку радиус сферолита всегда представляет собой текстуру, в которой ось макромолекулы направлена под некоторым углом к радиусу, являющемуся осью текстуры.

### Выводы

1. Изучение малоугловых текстуррентгенограмм пленок полиэтилена, обладающих  $a$ -текстурой, показывает, что в результате растяжения вдоль оси текстуры меридиональное рассеяние в исходных пленках переходит в центральные штрихи, характерные для спиральных фибрилл. При растяжении появляется также обычный большой период.

2. Эти изменения можно объяснить, если предположить, что исходная пленка состоит из сильно свернутых фибрилл, которые постепенно распрямляются при растяжении пленки.

3. Малоугловое рассеяние пленок с  $a$ -текстурой объясняется экваториальным рассеянием спиральных фибрилл.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 I 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966.
2. Small Angle Scattering from Fibrous and Partially Ordered Systems. Edited by R. H. Marchessault, J. Polymer Sci., C13, 1966.
3. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин, Ю. М. Петров, Высокомолек. соед., 5, 1062, 1963.
4. S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, O. I. Sweeting, J. Polymer Sci., 51, 551, 1961.
5. М. В. Пантелеев, Д. Я. Цванкин, О. Ф. Шленский, Высокомолек. соед., 8, 2060, 1966.
6. A. N. J. Heyn, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3138, 1948; 72, 2284, 1950.
7. M. Kantola, Faserforsch. und Textiltechnik, 15, 587, 1964.

**LOW ANGLE X-RAY DIAGRAMMS AND STRUCTURE  
OF ORIENTED FILMS OF POLYETHYLENE**

**D. Ya. Tsvankin**

**S u m m a r y**

Low angle X-ray patterns of extruded polyethylene films and of the ones obtained by drawing along the texture axis have been studied. In starting film the texture axis is close to  $a$  axis of the cell. At drawing it approaches  $c$  axis (axis of the macromolecule). Meridional scattering (along the texture axis) in the starting films at drawing comes into central hatchures characteristic to spiral fibrills and usial big period occures. In order to explain the changes the initial films proposed to consist of highly helical fibrills directed along the axes of macromolecules. At drawing they gradually straighten. Low angle scattering in initial films with  $a$ -texture differs from usial big period related to alternation of density along the fibrill. It can be explained by «equatorial» scattering from the system of helical fibrills.