

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 2

1967

УДК 678.742.01:53

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Кагин

В настоящее время в результате многочисленных работ по структуре кристаллических полимеров достигнуты определенные успехи в исследовании структуры как неориентированных, так и ориентированных полимеров [1—7]. Установлено, что в большинстве исследованных случаев в неориентированных полимерах основной морфологической формой является кристаллическая пластина. Молекулярные цепи располагаются перпендикулярно, или под некоторым углом к поверхности пластины и сложены сами на себя. Агрегаты пластин, расположенных определенным способом, образуют более сложные надмолекулярные структуры (ленты, спонсы, сферолиты и т. д.). В сложных надмолекулярных структурах, особенно полученных кристаллизацией из расплава, пластины, вероятно, связаны проходными цепями [2, 8]. Не исключена также возможность ступенчатого роста надмолекулярных структур путем взаимной упаковки простейших структурных элементов (например, пачек цепей), при этом наличие проходных цепей не обязательно [9—11]. В ряде случаев в неориентированных кристаллических полимерах наблюдают фибриллярные образования, которые, как предполагают, состоят из пачек выпрямленных цепей, расположенных вдоль оси фибриллы [12, 13]. Кристаллические образования с выпрямленными цепными молекулами найдены в блочном полиэтилене, кристаллизованном из расплава под давлением [14—15] и в игольчатых кристаллах полиоксиметилена, полученных методом направленной полимеризации [16]. Однако, поскольку в настоящее время в большинстве случаев электронномикроскопическое изучение с применением электронной дифракции обнаруживает наличие кристаллических пластин со складчатой конформацией цепи, мы исходим при рассмотрении структуры изотропного образца из существования пластин со складчатыми цепями или агрегатов пластин, связанных проходными молекулами или пачками молекул.

Известно, что высокоориентированный материал имеет фибриллярное строение. Фибриллы расположены параллельно направлению вытяжки. Вдоль оси фибриллы, совпадающей с направлением молекулярных цепей, имеется чередование областей различной плотности — более плотных, хорошо упорядоченных, кристаллических, и менее плотных дефектных или аморфных. Суммарный размер кристаллической и дефектной областей составляет большой период [17].

Представляет большой интерес вопрос о том, каким образом осуществляется переход от структуры неориентированного полимера к структуре ориентированного при его деформации. В работах [18—20] предполагается, что этот переход происходит путем полного разрушения кристаллической структуры исходного изотропного материала и образования новой

структурой ориентированного волокна. Однако такой механизм не является единственно возможным. В последнее время часть исследователей, принимая во внимание сложное строение хорошо развитых надмолекулярных образований, в частности крупных сферолитов, считает, что процессы структурных превращений при деформации протекают по ступенчатому механизму и могут сопровождаться разрушением высших структур при сохранении более простых структурных элементов [21, 22]. По-видимому, в зависимости от условий деформации и надмолекулярной структуры полимера могут наблюдаться различные степени разрушения исходной структуры.

В работах [23, 24] установлено, что в процессе деформации полиэтилена происходит уменьшение среднего размера кристаллита в направлении, перпендикулярном направлению цепных молекул. К сожалению, в этих работах отсутствуют данные о размере кристаллита в направлении молекулярных цепей. Возможность разлома блоков сложенных цепей на части и выстраивания этих частей в фибриллы при одноосной деформации полиэтилена показана в работах [7, 25].

Цель данной работы состояла в том, чтобы проследить при помощи рентгенографических исследований под большими и малыми углами за изменением размеров кристаллитов полиэтилена при его одноосной деформации, а также оценить изменение степени порядка в кристаллических областях на различных стадиях растяжения.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран линейный полиэтилен с температурой плавления 130° и $[\eta] = 1,04$ в декалине при 135° . Образцы были приготовлены в виде пленок толщиной 2 мм путем прессования гранулированного полиэтилена в лабораторном прессе при 220° и давлении 50 атм и последующего вторичного прогрева пленок в пресс-форме при 220° без давления. Полученные таким образом пленки были полностью изотропными. Из пленок вырубали образцы в виде лопаток, с длиной рабочей части 10 мм, растягивали одноосно со скоростью движения нижнего зажима 10 мм/мин при 20° , 90° и 110° в разрывной машине FMP_y-250, снабженной термокамерой.

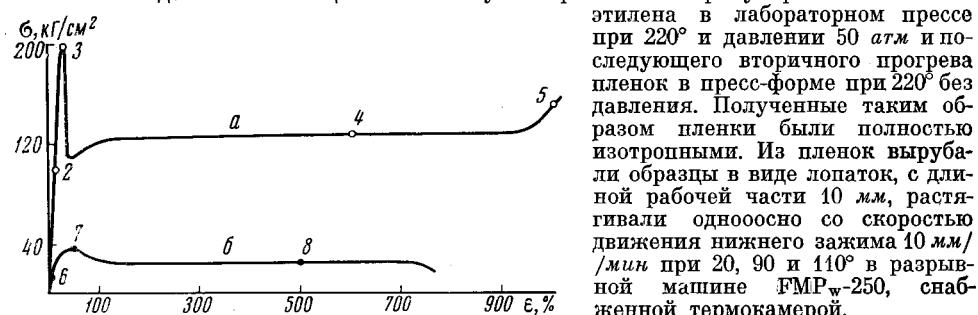


Рис. 1. Кривые условное напряжение — относительное удлинение полиэтилена; растяжение при 20° (a) и 110° (b)

ловых измерений. Растигнутые образцы вынимали из зажимов машины (при этом наблюдали усадку порядка 3—5%) и складывали стопкой для получения образца оптимальной толщины. Оптимальную толщину (t) образца выбирали из условия $t = \cos \nu / \mu$, где μ — линейный коэффициент поглощения полиэтилена.

Для исследования нарушения порядка в кристаллической решетке образцы, растянутые при 20 и 110° , укрепляли в напряженном состоянии в специальных зажимах, которые, спустя сутки, устанавливали на рентгеновский дифрактометр. В этом случае исследование проводили на образцах, соответствующих точкам 2—5 (рис. 1, кривая a) и 6—8 (рис. 1, кривая b) кривых напряжение — удлинение.

Следует отметить, что «шлейка» начинала формироваться после однородного удлинения всего образца на 30% при 20° и на 50% при 90° и 110° . В шейке удлинение составляло в среднем 900% для вытяжки при 20° , 800% при 90° и 700% при 110° . Образцы, растянутые через шейку при 20° , были непрозрачными вследствие большого «серебрения». Исследование срезов пленок полиэтилена при помощи поляризационного микроскопа показало, что нерастигнутые пленки состоят из сферолитов диаметром около 10 μ . Область однородного удлинения образца характеризуется равномерным удлинением сферолитов в направлении оси вытяжки, что мы наблюдали уже в случае растяжения тонких сферолитных пленок полиэтилена [21].

Рентгенографическое исследование, проведенное по способу, описанному ранее [26], показало высокую степень с-осевой ориентации кристаллов вдоль оси вытяжки для пленок с удлинениями 800 и 900%. Азимутальная полуширина рефлексов 110 в обоих случаях составляла 6°. В пленках, растянутых на 50% при 90°, имелось, согласно рентгенограммам под большими углами, предпочтительное направление молекулярных цепей под углом 25° к оси вытяжки.

Для изучения влияния отжига на структуру, часть пленок, растянутых при 20 и 90°, была прогрета в течение 2 час. при 90, 110, 120, 125° в токе азота, как в натянутом, так и в свободном состояниях. Следует отметить, что если отжиг в натянутом состоянии не давал заметного изменения ориентации кристаллитов, то после свободной усадки наблюдалось значительное рассеяние текстуры, хотя ориентация оставалась с-осевой.

Рентгенографическое исследование пленок под большими углами мы проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 с использованием СиК α -излучения (Ni-фильтр). Для устранения искажения формы рефлекса вследствие вертикальной расходности первичного пучка применяли щели Соллера. Дифрагированное излучение регистрировали при помощи сцинтилляционного счетчика с дискриминатором. Во время съемки счетчик перемещался со скоростью 0,5°/мин. Постоянная времени интегрирующего прибора (RC) была нами выбрана из условия $RC = 0,25\tau$, где τ — время прохождения счетчиком полуширины дифракционного пика [27]. Дифрактограммы были получены на «просвет», так как при съемке на «отражение» дифракционные пики получались искаженными за счет глубины проникновения первичного пучка в образец и поглощения. Профиль дифракционной линии записывали на диаграммную ленту ЭПП-09.

Для определения инструментальной ширины линии в качестве эталонов использовали крупнокристаллические порошки уротропина и фтористого лития. Во время съемки эталоны вращались со скоростью 50 об/мин для усреднения интенсивности по дебаевскому кольцу. Этalonы и пленки полиэтилена снимали в одинаковых условиях: при одном и том же режиме работы установки и при одинаковой толщине об разца и эталона.

Для определения размеров кристаллитов измеряли интегральную полуширину рефлексов полиэтилена 110, 220 и 002, а также линий эталонов, лежащих под брагговскими углами, близкими к углам указанных отражений. Интегральную полуширину рефлексов вычисляли как отношение площади дифракционного максимума к его высоте после определения рефлекса от фона. Истинную полуширину рефлекса, в предположении о гауссовом распределении интенсивности линий полиэтиленовых образцов и эталона, рассчитывали по формуле

$$B^2 = B_1^2 - B_2^2, \quad (1)$$

где B — истинная интегральная полуширина рефлекса; B_1 и B_2 — экспериментальная полуширина отражений, соответственно, образца и эталона.

Размер кристаллитов определяли по формуле, полученной на основании расчета дифракции для паракристаллической модели полимера, предложенной Хоземанном [28]:

$$g = \frac{0,34}{n} \left[-\lg \left\{ 1 - 2d \left[B^2(n) - \left(\frac{1}{L} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где g — параметр паракристаллических нарушений, дающий флуктуации паракристаллических нарушений относительно среднего межатомного расстояния; n — номер порядка отражения; $B(n)$ — интегральная полуширина рефлекса (в единицах обратного пространства); L — средний размер кристаллита в направлении, перпендикулярном к данной кристаллографической плоскости с межплоскостным расстоянием d . Из уравнения (2) по двум порядкам отражения от плоскости (110) для полиэтилена находили значения L_{110} и g_{110} . Размер кристаллита в направлении, перпендикулярном плоскости (002), L_{002} , был определен в предположении $g = 0$. Точность определения величин L и g была не менее 10%.

О нарушениях порядка в кристаллических областях мы судили по изменению объема и плотности элементарной ячейки на различных стадиях деформации. Для определения объема (V) мы измерили периоды a , b , c элементарной ячейки полиэтилена по положению рефлексов 200, 020 и 002. Плотность элементарной ячейки ρ_e рассчитывали по формуле $\rho_e = 2M/V$, где M — молекулярный вес мономерной единицы в граммах. Коэффициент 2 указывает на число мономерных единиц, приходящихся на элементарную ячейку. Поскольку величина периода с менялась мало для образцов высокой вытяжки по сравнению с нерастянутыми образцами и так как нам не удалось измерить ее для образцов 2, 3, 6 и 7 (рис. 1), то при расчете V для этих образцов мы использовали среднее значение $c = 2,55$ Å. Положение дифракционного максимума определяли по пересечению линий профиля максимума с линией, проведенной через середины отрезков, соединяющих точки равной интенсивности [27]. Нуль гониометра устанавливали по положению одного и того же рефлекса полиэтилена по обе стороны от первичного пучка. Для устранения влияния инерционности

интегрирующего устройства счетчик перемещали в прямом и обратном направлениях. Запись каждого дифракционного максимума проводили многократно (обычно двенадцать раз с тремя новыми установками образца). Точность установки образца на оси гoniометра ГУР-5 составляла $\pm 0,05$ м.м.

При соблюдении указанных экспериментальных условий ошибка в определении угла θ для рефлекса 200 составляла $\pm 1'$, для рефлекса 020 — $\pm 1,5'$ и для рефлекса 002 — $\pm 2,5'$. Более низкая точность в определении угла θ для рефлексов 020 и 002 обусловлена относительно небольшой их интенсивностью. В соответствии с приведенной точностью угла θ была рассчитана точность определения периодов, объема и плотности элементарной ячейки: $a = \pm 0,01$ Å, $b = \pm 0,01$ Å, $c = \pm 0,003$ Å, $v = \pm 0,3 \cdot 10^{-24}$ см³, $\rho_k = -\pm 0,003$ г/см³.

Аппаратура и методика съемки под малыми углами, применявшиеся в данной работе, описаны ранее [29].

Для ряда образцов плотность (ρ) была определена методом градиентных труб [30].

Результаты и их обсуждение

Данные по изменению размеров кристаллитов в процессе вытяжки представлены в табл. 1.

В дальнейшем направление, вдоль которого определялся размер кристаллита, мы будем указывать вектором обратной решетки \vec{H}_{hkl} , который является перпендикуляром к плоскости (hkl) .

В нерастянутом образце размер кристаллита в направлении \vec{H}_{110} составлял 233 Å. Большой период, который, как показано [32], в неориентированном материале перпендикулярен к направлению молекулярных цепей, равнялся приблизительно 270 Å. Размер кристаллита L_{002} составлял 140 Å. Заметим, что в случае неориентированных образцов, точность определения L_{002} была несколько ниже, чем для ориентированных образцов.

Рассмотрим структуру растянутого на 900% при 20° образца. По сравнению с нерастянутым образцом размер кристаллита в направлении \vec{H}_{002} практически не изменился, в то время как в направлении \vec{H}_{110} он уменьшился примерно в три раза. Из рис. 2, а видно, что для этого образца интенсивность малоуглового дифракционного максимума очень слабая. Наряду с этим образец обладает чрезвычайно сильным экваториальным рассеянием (рис. 2, б). Так как интенсивность рассеяния в экваториальном направлении существенно выше, чем в меридиональном, то это значит, что в образце имеются неоднородности асимметричной формы, больший размер которых располагается в направлении оси вытяжки. Поскольку величина интенсивности экваториального рассеяния сравнима с величиной интенсивности от заведомо пористых веществ, можно считать, что неоднородности являются порами, образующимися при вытяжке. Это заключение

Таблица 1

Результаты рентгенографического исследования и значения плотностей для образцов полиэтилена

Параметры	Нерастянутые образцы	Растянут на 50% при 20°	I. Растяжение при 20° на 900%						II. Растяжение при 90° на 800%						
			900% при 20°	температура отжига, °С		800% при 90°				температура отжига, °С		800% при 90°			
				в натянутом состоянии		в свободном состоянии		в натянутом состоянии		в свободном состоянии		в натянутом состоянии		в свободном состоянии	
				90	110	110	120	125	90	110	120	110	120	110	120
L_{110} , Å	233	171	80	106	158	146	190	233	107	142	159	139	194	220	220
L_{002} , Å	140	168	142	157	175	143	168	175	164	189	198	151	157	193	193
g_{110} , %	2,2	2,3	2,9	3,0	2,8	2,6	2,4	2,1	2,8	3,0	2,3	2,8	2,6	2,6	2,6
D , Å	270	200	174	174	210	210	270	313	185	203	250	210	270	313	313
ρ , г/см ³	0,945	—	0,860	—	0,907	—	0,921	—	0,942	—	0,952	—	0,954	—	—

Обозначения: L_{110} и L_{002} — средние размеры кристаллита в направлении, перпендикулярном плоскостям (110) и (002), т. е. в соответствии со строением элементарной ячейки полиэтилена [31], в направлении, перпендикулярном и параллельном молекулярным цепям; g_{110} — параметр паракристаллических нарушений в направлении, перпендикулярном плоскости 110; D — большой период; ρ — плотность.

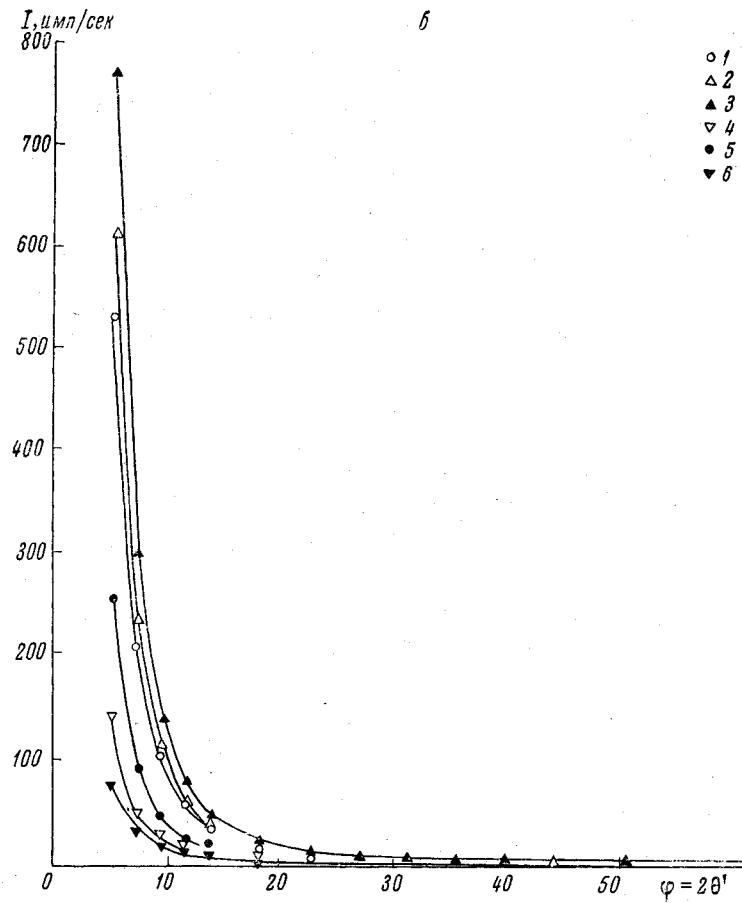
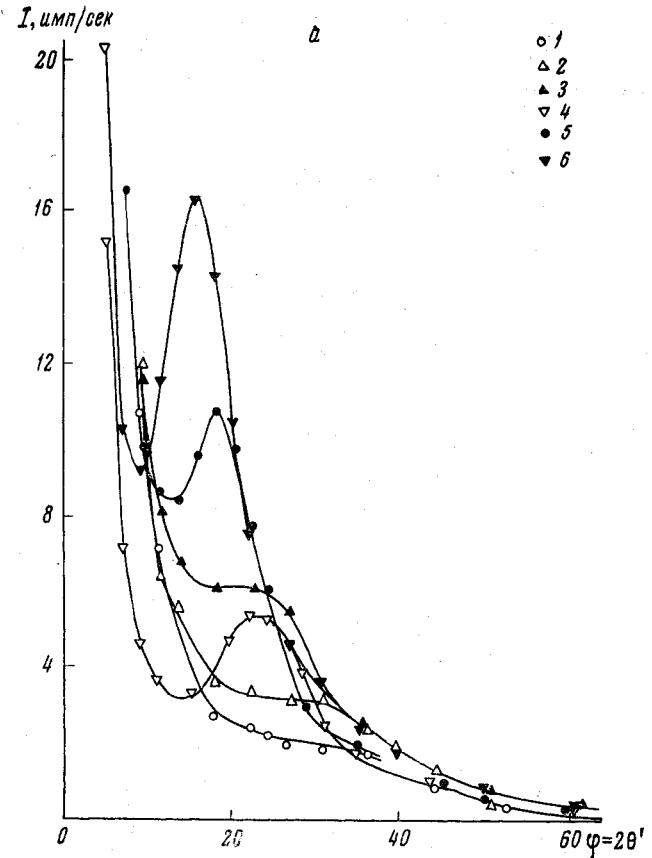


Рис. 2. Кривые рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для пленок полиэтилена, растянутых при 20° на 900% и отожженных в натянутом и свободном состояниях:

a — вдоль оси текстуры; *б* — в направлении, перпендикулярном к оси текстуры; 1 — растянутый при 20° ; 2 и 3 — отжиг 90° и 110° в натянутом состоянии; 4, 5 и 6 — отжиг 110° , 120° и 125° в свободном состоянии, соответственно

подтверждается также и данными по плотности образцов, которая очень низкая в случае образца, растянутого при 20°.

При отжиге этого образца в натянутом состоянии, наблюдалось некоторое увеличение L_{110} и L_{002} . Интенсивность малоуглового максимума (рис. 2, а) также несколько повышалась, хотя оставалась все еще довольно слабой даже при максимальной температуре отжига 110°. Интенсивность экваториального малоуглового рассеяния практически не менялась при отжиге в натянутом состоянии (рис. 2, б). При большей температуре отжига (например, 120°) образец разрывался.

Характерным отличием образцов группы I (вытяжка при 20°), отжигавшихся в свободном состоянии, является: 1) сильное увеличение размеров кристаллитов в направлении \vec{H}_{110} , причем после усадки при 125° L_{110} совпадает с L_{110} нерастянутого образца; 2) относительно слабое увеличение L_{002} по сравнению с L_{002} нерастянутого и растянутого при 20° образца; 3) значительное увеличение большого периода — примерно в два раза по сравнению с образцом, вытянутым при 20°; 4) увеличение интенсивности малоуглового максимума (рис. 2, а); 5) уменьшение экваториального малоуглового диффузного рассеяния (рис. 2, б).

В образцах группы II (растянутых на 800% при 90°), в отличие от образцов группы I, наблюдался более интенсивный малоугловой рефлекс (рис. 3, а) и более слабое экваториальное рассеяние под малыми углами (рис. 3, б). L_{110} и L_{002} для образцов группы II весьма близки к размерам кристаллитов соответствующих образцов группы I. Образец, вытянутый при 90°, не разрывался во время отжига в натянутом состоянии при 120°, в отличие от образца, вытянутого при комнатной температуре.

Рассмотрим вопрос о параクリсталлических нарушениях в кристаллической структуре полистилена. Как видно из табл. 1, параметр g_{110} является довольно близким по величине для всех образцов. Он немного больше в растянутых образцах по сравнению с невытянутыми. После отжига образцов в свободном состоянии g_{110} несколько уменьшается, а после отжига образцов в натянутом состоянии остается неизменным (в пределах ошибки опыта) за исключением отжига при 120°, когда он тоже уменьшается.

К сожалению мы не смогли вычислить параметр g в направлении \vec{H}_{002} , так как не удалось выделить более высокие порядки отражения для плоскости (002) при съемке на Mo K α -излучении. Однако, поскольку размер кристаллита L_{002} , вычисленный в предположении $g = 0$, для ориентированных образцов находится в соответствии с большим периодом (L_{002} близко или несколько меньше D), а при всяком сколько-нибудь значительном g (например, $g = 1\%$) L_{002} , даже в случае усадки при 125°, будет превосходить D , можно предположить, что параметр g_{002} действительно значительно меньше, чем g_{110} , и близок к нулю.

Чтобы проследить за начальным этапом деформации пленок полистилена, рассмотрим экспериментальные данные для образца, растянутого на 50% при 90°. Размер кристаллита L_{110} и величина D (в экваториальном направлении) уменьшились всего на 25% по сравнению с нерастянутым образцом, а L_{002} и параметр g_{110} близки к соответствующим величинам нерастянутого образца. Поэтому мы считаем, что начальный этап деформации — однородное растяжение — связан в основном с поворотами кристаллитов в направлении \vec{H}_{002} , параллельном оси вытяжки, и в значительно меньшей степени с уменьшением размеров кристаллитов.

Процесс деформации до высоких степеней удлинения, как мы показали, сопровождается значительным уменьшением размера кристаллита по \vec{H}_{110} при практически неизменном размере по \vec{H}_{002} . Можно предположить, что на этой стадии растяжения преобладает деформация кристаллитов путем скольжения их частей вдоль кристаллографического направления [001]. Складчатая форма цепей в скользящих частях кристаллита, по-видимому, в большой степени сохраняется.

В ряде работ поведение полимеров при вытяжке было сопоставлено с деформационным поведением металлов [33—35]. Сравнивая поведение полимера при вытяжке с поведением металлической проволоки, попытаемся объяснить различия в структуре образцов, вытянутых при комнатной

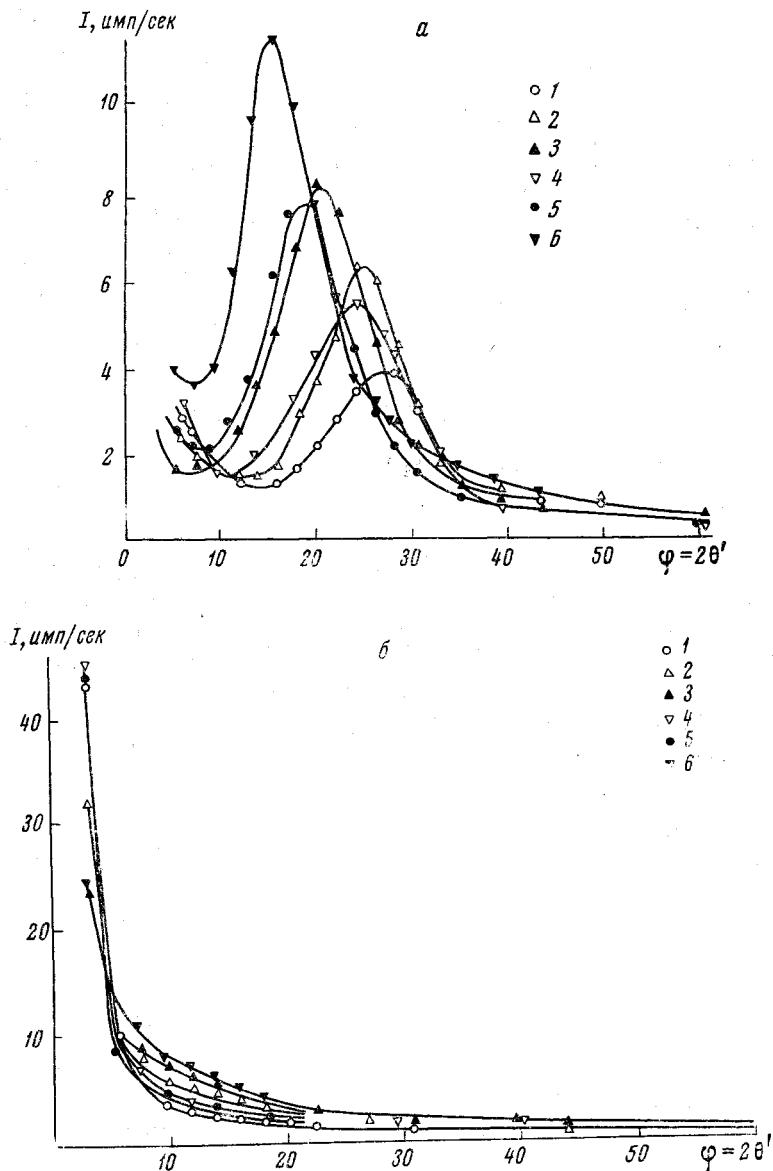


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для пленок полиэтилена, растянутых при 90° на 800% и отожженных в натянутом и свободном состояниях:

a — вдоль оси текстуры; *б* — в направлении, перпендикулярном к оси текстуры; 1 — растянутый при 90° ; 2 и 3 — отжиг 110 и 120° в натянутом состоянии; 4, 5 и 6 — отжиг 110 , 120 и 125° в свободном состоянии, соответственно

температуре и при 90° . Для металлов известно [36—38], что холодное вытягивание проволоки сопровождается ее упрочнением, которое тормозит развитие пластической деформации. В случае вытягивания при повышенной температуре упрочнение снимается, и протекание процесса пластиче-

ской деформации облегчается. В связи с изложенным можно предположить, что при вытяжке полиэтилена при 20° в кристаллитах возникает явление, аналогичное упрочнению в металлах. Так как деформация кристаллитов при этом затруднена, скальваются, по-видимому, очень небольшие (возможно краевые) части кристаллита. Поскольку эти части кристаллита остаются связанными проходными цепями с большей частью, в полимере возникают фибриллы, неоднородные по сечению. Неоднородность сечения фибрилл, с одной стороны, приводит к сильному уменьшению среднего размера кристаллита в направлении \vec{H}_{110} и к уменьшению интенсивности малоуглового рефлекса, с другой стороны,— к появлению микропор между фибриллами, обуславливающих интенсивное экваториальное рассеяние под малыми углами (рис. 2, а, б). Вытяжка при 90° , когда влияние упрочнения уменьшается, сопровождается скольжением по плоскостям, параллельным направлению \vec{H}_{002} . Процесс скольжения приводит к более однородному сечению фибрилл и, следовательно, к уменьшению интенсивности малоуглового экваториального рассеяния, а также к большей толщине фибрилл. Разумеется, что большая однородность фибрилл по сечению в этом случае обусловлена также процессом рекристаллизации, о котором будет сказано ниже.

Известно также, что упрочнение при холодной деформации металлов связано с искажением элементарной ячейки. В связи с вышеупомянутой аналогией между деформационным поведением металлов и полимеров интересно проследить за изменением периодов элементарной ячейки полиэтилена на различных стадиях растяжения при 20 и 110° . Значения периодов a , b , c , объема (V) и плотности ρ_h элементарной ячейки нерастянутого (образец 1) и растянутых образцов (образцы 2—8), соответствующих точкам 2—8 кривых напряжение — удлинение (рис. 1), представлены в табл. 2. Значения периодов, определенные нами, хорошо согласуются с данными работ [39, 40]. Для суждения об изменении размеров кристаллитов в процессе растяжения в табл. 2 приведены величины интегральной полуширины рефлексов 200, 020 и 002 (в радианах) с поправкой на инструментальную полуширину. Вычисление среднего размера кристаллита мы не могли провести в данном случае, так как нельзя было сложить несколько пленок для получения оптимальной толщины образца, и вследствие этого интенсивность дифракционных максимумов более высоких порядков отражения была слишком слабой.

Рассмотрим прежде всего начальную стадию растяжения. Поскольку для образцов 2 и 6 периоды элементарной ячейки и ширина линий, а значит и средний размер кристаллитов, совпадают (в пределах ошибки опыта) с соответствующими характеристиками нерастянутого образца, можно предположить, что деформация полимера на этой стадии растяжения сосредоточена в дефектных (аморфных) областях между кристаллитами. В этом, по-видимому, состоит различие упругой деформации полимеров и низкомолекулярных кристаллических тел, в которых упругая деформация обусловлена изменением межатомных расстояний в кристаллах.

На участках 3 и 7 кривых рис. 1 указанные выше структурные параметры также практически не изменяются. Однако рентгенограммы этих образцов показывают наличие слабой текстуры, свидетельствующей о преимущественной ориентации кристаллитов осью c в направлении, близком к оси вытяжки. Следовательно, на этом участке процесс деформации сопровождается ориентацией кристаллитов без существенного изменения их размеров и без искажения кристаллической решетки.

Рассмотрим структурные изменения, происходящие в результате образования шейки (образцы 4 и 8). Как видно из табл. 2, в этом случае наблюдается заметная разница в структурных параметрах образцов, вытянутых при 20 и 110° . Деформация образцов при 20° приводит к увеличению как периода a , так и объема элементарной ячейки, и, следовательно, к пони-

Таблица 2

Значения периодов (a , b , c), объема (V), плотности (ρ_h) элементарной ячейки и интегральная полуширина рефлексов 200, 020 и 002 полиэтилена (Δ)

Параметры	Образцы пленок из полиэтилена							
	нерастянут		растянут при 20°				растянут при 110°	
	1	2	3	4	5	6	7	8
a , Å	7,44	7,44	7,44	7,52	7,53	7,45	7,44	7,45
e , Å	4,97	4,96	4,96	4,97	4,97	4,97	4,96	4,96
c , Å	2,552	—	—	2,550	2,548	—	—	2,548
$V \cdot 10^{24}$, см ³	94,4	94,1	94,1	95,3	95,3	94,4	94,1	94,2
ρ_h , г/см ³	0,987	0,990	0,990	0,978	0,978	0,987	0,990	0,989
Δ_{200} , рад	0,0120	0,0108	0,0116	0,0273	0,0267	0,0115	0,0123	0,0170
Δ_{c20} , рад	0,0105	0,0105	0,0130	0,0232	0,0243	0,0105	0,0121	0,0162
Δ_{002} , рад	0,0142	—	—	0,0138	0,0140	—	—	0,0129

жению плотности кристаллитов. Значения полуширины линий 200 и 020 резко увеличиваются, что свидетельствует о значительном уменьшении среднего размера кристаллита в направлении, перпендикулярном оси вытяжки. После растяжения при 110° периоды и объем элементарной ячейки в пределах ошибки опыта остаются неизменными по сравнению с нерастянутым образцом. Плотность кристаллитов практически не отличается от плотности кристаллитов в исходном образце, уменьшается лишь их средний размер. Таким образом на основании сравнения структурных параметров в образцах полиэтилена, вытянутых через шейку при 20 и 110°, установлено, что в первом случае происходит существенное уменьшение плотности кристаллитов, что свидетельствует об ухудшении порядка в кристаллатах, в то время как во втором — этот порядок остается таким же, как в кристаллатах нерастянутого образца.

Значительное искажение элементарной ячейки полиэтилена в случае вытяжки при 20° может затруднить процесс деформации подобно тому, как это происходит при пластической деформации металлов. В связи с этим можно предположить, что возникновение упрочненных мест в образце полиэтилена при его растяжении приводит к тому, что в этих областях материал больше не деформируется до тех пор, пока весь образец не перейдет в шейку.

Растяжение пленок полиэтилена при 110°, на наш взгляд, протекает по существу так же, как и при 20°. Однако ввиду значительного повышения температуры при вытяжке ускоряются релаксационные и рекристаллизационные процессы. В результате устраняются искажения элементарной ячейки и увеличивается средний размер кристаллитов по сравнению с образцами, вытянутыми при 20°.

На участке 5 кривой растяжения (рис. 1) мы не обнаружили изменений в структуре и размерах кристаллитов по сравнению с участком 4. Эта стадия деформации сопровождается дальнейшей ориентацией кристаллитов, о чем свидетельствует уменьшение рассеяния текстуры на рентгенограммах по сравнению с рентгенограммами участка 4. Возможно также, что происходят изменения в дефектных (аморфных) межкристаллитных областях [41].

Процесс отжига растянутых образцов как в натянутом, так и в свободном состояниях (табл. 1) мы, как и другие исследователи [42, 43], рассматриваем по-прежнему [26] с точки зрения рекристаллизации путем распада мелких кристаллитов. Распадающиеся мелкие кристаллиты, связанные проходными цепями с большими, а возможно и более совершенными, устойчивыми кристаллитами, кристаллизуясь на них при охлаждении, увеличивают размеры крупных кристаллитов. После свободной усадки при 125° размер кристаллита в направлении \vec{H}_{110} возвращается к L_{110} исходного образца, т. е. кристаллит в этом направлении как бы восстанавливается. Ясно, что сильное увеличение размеров кристаллитов вдоль \vec{H}_{110} при от-

жиге в свободном состоянии должно приводить к уменьшению и исчезновению пор между фибрillами, а, следовательно, и к уменьшению интенсивности экваториального малоуглового рассеяния (рис. 2, б). Следует заметить, что при повышении температуры отжига начинают распадаться более крупные и более совершенные кристаллиты. Это подтверждается фактом резкого увеличения подвижности молекулярных цепей в кристаллических областях вблизи температуры плавления, установленного в работах [44, 45]. Следовательно, при повышенных температурах процесс рекристаллизации протекает более полно и затрагивает большее число кристаллитов. В связи с этим после отжига L_{002} несколько увеличивается.

С точки зрения анализируемых в данной работе процессов деформации и рекристаллизации при отжиге можно объяснить обратимый характер деформации сферолитов полиэтилена [21]. По-видимому, центральная часть сферолита является наиболее устойчивым местом, как при деформации, так и при плавлении. После вытяжки здесь сохраняются наиболее крупные и совершенные кристаллиты, которые оказываются устойчивыми и при нагреве. К тому же центр растянутого сферолита остается связанным проходными цепями с остальными частями. Поэтому при нагреве деформированного сферолита его центр служит ядром, на котором происходит восстановление прежнего сферолита.

Итак, в результате процесса деформации фибрillы сферолитов, из которых в большинстве случаев состоят нерастянутые образцы, дают новую фибрillярную структуру с периодом, отличным от большого периода нерастянутого образца, и совпадающего по направлению с направлением молекулярных цепей. Тот факт, что в процессе деформации средний размер кристаллита в направлении молекулярных цепей практически не меняется, вероятно, указывает на то, что новая фибрillярная структура возникла из фибрillярной структуры неориентированных образцов путем поворота кристаллитов осью с в направлении вытяжки и их деформации путем скольжения одной части кристаллита относительно другой вдоль направления молекулярных цепей. Поскольку в полиэтилене, особенно полученном кристаллизацией из расплава, как мы предполагаем, имеются цепи, проходящие из одного складчатого слоя кристаллита в другой и от кристаллита к кристаллиту, и пока при деформации эти связи сохраняются, деформация носит термообратимый характер в отличие от металлов, пластическая деформация в которых необратима. Обратимость деформации проявляется лишь при нагреве до достаточно высоких температур (всего на 3—5° ниже температуры плавления), так как обратимость связана с процессом рекристаллизации.

Выражаем искреннюю благодарность Ю. М. Малинскому, Д. Я. Цванкину, Г. С. Марковой и Ю. К. Овчинникову за участие в обсуждении результатов работы и ряд ценных советов и замечаний, а также Т. Ф. Костиной за определение плотности образцов и измерение характеристической вязкости полиэтилена.

Выводы

1. Показано, что первая стадия деформации (до образования «шейки») характеризуется в основном стремлением кристаллитов ориентироваться осью молекулярных цепей вдоль направления силового поля. На второй стадии деформации, связанной с развитием шейки, преобладает процесс деформации кристаллитов, вероятно, путем скольжения одной части кристаллита относительно другой вдоль направления молекулярных цепей.

2. Сделано предположение, что вытяжка при 20° приводит к возникновению более неоднородных по сечению фибрill, чем вытяжка при 90°.

3. Измерены периоды и рассчитаны значения объема и плотности элементарной ячейки полиэтилена высокой плотности на различных стадиях одноосной деформации, проведенной при комнатной температуре и при 110°.

Деформация полиэтилена через шейку при комнатной температуре приводит к существенному увеличению периода a и объема элементарной ячейки. Эти изменения связаны с ухудшением порядка в кристаллических областях при вытяжке.

В образцах полиэтилена, растянутых через шейку при 110° , периоды и объем элементарной ячейки не меняются по сравнению с нерастянутыми образцами. Вероятно, в этом случае более полно протекают процессы релаксации и рекристаллизации, что приводит к устраниению нарушений в кристаллитах.

4. Ввиду неизменности структурных параметров элементарной ячейки и среднего размера кристаллитов в области упругой деформации, высказано предположение, что деформация образцов на этой стадии растяжения происходит за счет дефектных межкристаллитных участков.

5. Рассмотрен процесс отжига растянутых образцов полиэтилена внатянутом и свободном состояниях с точки зрения рекристаллизации путем распада мелких кристаллитов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, 1962.
2. P. H. Geil, Polymer Single Crystals. Intersci. Jubl, N. Y.—L., 1963.
3. L. Mandelkern, Crystallization of Polymers, McGraw—Hill Publ., N. Y., 1964.
4. A. Keller, S. Sawada, Makromolek. Chem., 74, 190, 1964.
5. A. Peterlin, Makromolek. Chem., 74, 107, 1964.
6. В. А. Каргин, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
7. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C3, 61, 1965.
8. A. Keller, Polymer, 3, 393, 1962.
9. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1721, 1959.
10. В. А. Каргин, Вестник АН СССР, 1961, № 4, 19.
11. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 151, 1108, 1963; Высокомолек. соед., 7, 420, 1965.
12. В. А. Каргин, И. И. Горина, Высокомолек. соед., 7, 220, 1273, 1323, 1965; Докл. АН СССР, 165, 1108, 1965.
13. М. Б. Константинопольская, Т. А. Корецкая, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 4927, 1965.
14. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3697, 1964.
15. P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3707, 1964.
16. А. И. Слуцкер, А. Е. Громов, В. С. Пшежецкий, Физика твердого тела, 6, 456, 1964.
17. K. Hess, H. Kiessig, Naturwissenschaften, Z. Phys. Chem., 193, 196, 1944.
18. F. H. Müller, K. Jäckel, Makromolek. Chem., 9, 97, 1953.
19. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.
20. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 7, 1041, 1965.
21. В. А. Каргин, В. И. Селихова, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 7, 1495, 1965.
22. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 1562, 1964.
23. K. Katayama, J. Phys. Soc. Japan, 16, 462, 1961.
24. N. Kasai, M. Kakudo, J. Polymer Sci., A2, 1955, 1964.
25. P. Ingram, H. Kihio, A. Peterlin, International Symposium on Macromolecular chemistry, Prague, 1965.
26. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 6, 2131, 1964.
27. Д. М. Хейкер, А. С. Зевин, Рентгеновская дифрактометрия, Физматгиз, 1963.
28. R. Bonart, R. Hoseman, R. L. McCullough, Polymer, 4, 199, 1963.
29. К. Х. Разиков, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 760, 1963.
30. Н. В. Михайлов, В. О. Горбачева, Н. Н. Завьялова, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.
31. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
32. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 247.

33. J. Kauffmann, W. George, *J. Appl. Phys.*, **21**, 431, 1950.
 34. P. I. Vincent, *Polymer*, **1**, 7, 1960.
 35. D. A. Zaukelies, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2797, 1962.
 36. С. С. Штейнберг, *Металловедение, ГИТЛ по черной и цветной металлургии*,
 Свердловск — Москва, 1952.
 37. А. Х. Коттрелл, *Дислокации и пластическое течение в кристаллах*, Металлургиздат, 1958.
 38. Д. Мак Лин, *Механические свойства металлов*, Изд. «Металлургия», 1965.
 39. P. R. Swan, *J. Polymer Sci.*, **56**, 403, 1962.
 40. N. Kasai, M. Kakudo, *International Symposium on Macromolecular chemistry*, Prague, 1965.
 41. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, *Физика твердого тела*, **6**, 3601, 1964.
 42. W. O. Stattton, P. H. Geil, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 357, 1960.
 43. M. B. Rhodes, R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2344, 1961.
 44. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цвянкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, *Докл. АН СССР*, **157**, 948, 1964.
 45. У. Слихтер, Сб. *Физика полимеров*, Изд. иностр. лит., 1960.
-

X-RAY STUDY OF DEFORMATION OF POLYETHYLENE

Yu. A. Zubov, V. I. Selikhova, V. A. Kargin

Summary

Uniaxial elongation of polyethylene films have been studied by X-ray at small and wide angles at 20 and 90°C. The dimensions of crystallites are determined in directions parallel and perpendicular to the chains. The first deformation stage (before «neck» formation, elongation about 50%) is characterized by tendency of crystallites to orientate molecular axes along the power field. On the second deformation stage (arising of «neck») crystallites deformation by sliting of their parts along the chains is predominant. Elongation at 90°C results in more homogeneous fibrillae than at 20°C.

From the wide angle X-ray study it have been measured degree of order of the crystalline regions at different deformation stages at 20 and 110°C arising of «neck» at 20°C increases a period and volume of elementary unit due to worse order in crystalline regions. At 110°C periods and volume of the elementary unit remain unchanged probably due to higher extent of relaxation and recrystallization. Owing to constancy of parameters of the elementary unit and crystallites size at elastic deformation it have been supposed that it is achieved on account of defect (amorphous) intercrystalline regions.