

УДК 539:541.64

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ИСЧЕЗНОВЕНИЯ  
МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РЕФЛЕКСА  
ПРИ ОРИЕНТИРОВАНИИ ВОЛОКОН И ПЛЕНОК  
ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*Л. И. Слуцкер, А. В. Савицкий, Л. Е. Утевский,  
И. М. Старк, О. С. Леликов*

По современным представлениям надмолекулярная структура ориентированных аморфно-кристаллических полимеров во многом определяет их механические, сорбционные, термические и некоторые другие свойства. Это обусловило интенсивные исследования надмолекулярной структуры и связи с нею свойств полимерных объектов (волокон, пленок и т. п.). Как известно, для многих ориентированных аморфно-кристаллических полимеров характерна надмолекулярная структура, основным элементом которой являются большие периоды [1, 2], т. е. более или менее регулярное чередование вдоль оси ориентации полимера участков с разной электронной плотностью — кристаллических и аморфных областей. При рассеянии рентгеновых лучей, направленных перпендикулярно оси ориентации полимера, наличие гетерогенности такого вида вызывает появление малоуглового меридионального рефлекса (рис. 1, a, кривая 2).

При изучении структуры некоторых ориентированных полимеров (поливинилового спирта (ПВС), полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата) было замечено, что при увеличении кратности ориентационной вытяжки интенсивность малоуглового рефлекса постепенно уменьшается [3—7]. При этом полное или почти полное исчезновение малоуглового рефлекса наблюдалось для сравнительно высокоориентированных, и, следовательно, сравнительно высокопрочных (для данного вида) полимеров. Отсутствие или очень сильное ослабление малоуглового рефлекса ставит вопрос о том, как трансформируется надмолекулярная структура при увеличении степени ориентацион-

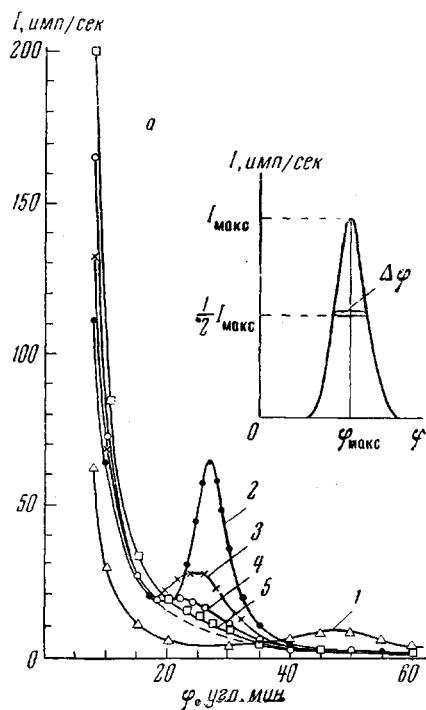


Рис. 1. Малоугловая рентгеновская дифракция от ПВС-волокон, вытянутых при  $240^\circ$  за 20 сек.:

a — кратность термовытяжки  $\lambda$ : 1 — 1 (волокно, исходное для термовытяжки, имеет трехкратную пластифициционную вытяжку); 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4; 5 — 5,9; б — схематическое изображение малоуглового рефлекса после отделения от диффузной составляющей

ной вытяжки и какова она в высокоориентированных полимерах, в которых отсутствует малоугловой рефлекс. Закономерности исчезновения малоуглового рефлекса для указанных выше полимеров изучали в работах [3—7].

Данная работа также посвящена исследованиям в этом направлении. Объектом для исследования были взяты волокна и пленки из ПВС, ориентированные при различных температурах и скоростях вытяжки.

### Экспериментальная часть

С помощью рентгеновской дифракции под малыми и большими углами изучали серию образцов, каждая из которых состояла из ПВС-волокон или пленок с различными кратностями вытяжки — от малых до предельных для данных условий вытяживания ( $\lambda_{\text{пред}}$ ) \*. Для каждой серии температура вытяживания  $T$  и время пребывания при этой температуре  $\tau$  (время вытягивания) были одинаковы. Для различных серий величину  $T$  варьировали от 100 до 240°, величину  $\tau$  для волокон изменяли от 2 до 60 сек. Волокна вытягивали в термокамере с постоянной по всей длине температурой. Пленки тянули на контактном нагревателе градиентного по температуре типа с очень малыми скоростями вытяжки, что обеспечивало их хороший прогрев; поэтому время вытягивания для пленок не изменяли, хотя для каждой серии оно было примерно одинаковым. Для термической вытяжки были использованы ПВС-волокна мокрого метода формирования с трехкратной пластификационной вытяжкой; ПВС-пленки, отлитые из водного раствора на стекле, вытягивали из изотропного состояния (приведенные в статье кратности вытяжки волокон и пленок относятся только к термической вытяжке). Условия вытягивания для некоторых из исследованных серий, наиболее отличающиеся температурно-временными режимами, и величины предельных кратностей вытяжки для этих серий приведены в таблице.

Для большинства серий исходные для термовытяжки волокна и пленки имели сравнительно слабый по интенсивности малоугловой рефлекс. Для волокон это видно из таблицы; пленки же, как упоминалось выше, перед термовытяжкой находились в неориентированном состоянии.

**Режимы получения и механические свойства предельновытянутых волокон и пленок из ПВС для некоторых из исследованных серий**

Образец, №	$I_{\text{макс}}$ (до термо- вытяжки)	Условия термо- вытяжки		$\lambda_{\text{пред}}$	Механические свойства	
		$T$ , °C	$\tau$ , сек.		прочность $\sigma$ , кГ/мм <sup>2</sup>	разрывное удлинение $\epsilon$ , %
1 *	8	240	2	2,3	70	4,7
2	8	240	20	5,9	128	3,5
3	8	200	20	3,3	90	4,3
4	8	150	20	2,6	72	4,7
5	8	200	60	3,5	95	4,6
6	43	220	20	3,0	82	5,0
7	—	100	—	4,2	40	—
8	—	180	—	7,7	80	—
9	—	230	—	11,0	120	—
10	34	150	—	6,5	60	—

\* Данная серия исследовалась в работе [9].

Примечание. Образцы 1—6 — волокна; 7—10 — пленки.

С целью изучения процесса вытягивания в том случае, когда исходный для термовытяжки образец имеет сравнительно большой по интенсивности малоугловой рефлекс, два образца подвергли предварительному отжигу при фиксированной длине. Образец 6 перед вытягиванием был отожжен при 220°; образец 10, предварительно вытянутый в три раза при 160°, был отожжен при 180° и после этого подвергнут вытягиванию при 150°.

\* Подразумевается, что условия вытягивания определяются температурой, скоростью или временем вытягивания, типом нагревателя, состоянием полимера до термовытяжки (наличие или отсутствие ориентации, отжига и т. п.).

Малоугловые измерения производили на установке КРМ-1, в которой использовали коллимацию по Кратки [8]. Регистрацию осуществляли сцинтилляционным счетчиком. Угловая ширина прямого пучка на половине его высоты (при интенсивности, равной половине максимальной интенсивности пучка)  $\Delta\Phi_{\text{пучка}} = 3^\circ$ . Угловой размер приемной щели составлял  $0,4^\circ$ . Большеугловые измерения проводили на установке

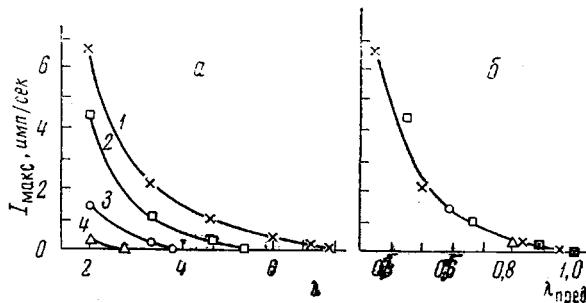


Рис. 2. Изменение интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса  $I_{\max}$  для ПВС-волосков, вытянутых при различных температурах; в зависимости от кратности термовытяжки  $\lambda$  (а) и отношения  $\lambda / \lambda_{\text{пред}}$  ( $\lambda_{\text{пред}}$  — предельная для данных условий кратность вытяжки) (б); время вытяжки  $t = 20$  сек.

Температура вытяжки, °С: 1 — 240; 2 — 220; 3 — 200; 4 — 150

УРС-50 ИМ. В обеих установках использовали  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение (длина волны 1,54 Å), фильтрованное никелем. Так как картина малоугловой дифракции содержит и экстремальную, и диффузную составляющие (рис. 1, а, кривая 2), то прежде, чем определять параметры малоуглового рефлекса: интенсивность  $I_{\max}$ , угловое положение  $\varphi_{\max}$ , угловую ширину на половине высоты рефлекса  $\Delta\varphi$  (рис. 1, б), — малоугловой рефлекс отделяли от диффузного рассеяния. Эта операция не является однозначной и вносит некоторую неточность в определение указанных величин. В данной работе отделение производили плавной кривой, как показано пунктиром на рис. 1, а (кривая 2). Дифракционную величину  $\Delta\varphi_{\text{диф}}$  для рефлексов в больших и малых углах определяли из соответствующей экспериментальной величины  $\Delta\varphi_{\text{эксп}}$  с поправкой на угловую ширину прямого пучка на половине его высоты  $\Delta\Phi_{\text{пучка}}$  по формуле

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = \sqrt{\Delta\varphi_{\text{эксп}}^2 - \Delta\Phi_{\text{пучка}}^2}$$

Количество полимера, «освещаемое» рентгеновским пучком, для всех изучаемых образцов использовали одно и то же.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а в качестве примера представлены зависимости интенсивности рассеянного излучения ( $I$ ) от угла дифракции  $\varphi$  для образцов одной из серий\*. Видно, что по мере роста кратности вытяжки  $\lambda$  падает  $I_{\max}$ ; при  $\lambda = 5,9$  малоугловой рефлекс полностью исчезает и остается только диффузное рассеяние (кривая 5). Для этой серии, а также для нескольких других серий волосков, вытянутых при различных температурах, на рис. 2, а приведены зависимости интенсивности малоуглового рефлекса от степени вытяжки —  $I_{\max} = f(\lambda)$ . Мы видим, что во всех случаях с ростом  $\lambda$  величина  $I_{\max}$  падает до нуля. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что падение интенсивности малоуглового рефлекса до нуля может иметь место как для волосков с большими кратностями вытяжки ( $\lambda = 5,9$ ; кривая 1), так и для волосков со сравнительно малыми кратностями вытяжки ( $\lambda = 2,6$ ; кривая 4). При этом в первом случае это сравнимо высо-

\* Для некоторых образцов пленок и волосков были сняты малоугловые фотографии, которые показали, что малоугловой рефлекс имеет обычную форму штриха на меридиане рентгенограммы. Авторы выражают благодарность Д. Я. Цванкину и Я. В. Гиндину за проделанную ими работу по получению указанных малоугловых фотографий.

копрочные волокна ( $\sigma = 128 \text{ кГ/мм}^2$ , см. таблицу), а во втором — сравнительно низкопрочные волокна ( $\sigma = 72 \text{ кГ/мм}^2$ ). Таким образом, для того чтобы малоугловой рефлекс отсутствовал, не обязательно полимер должен находиться в максимально ориентированном высокопрочном состоянии, что следует из работы [9].

Обратим теперь внимание на те значения кратностей вытяжки, при которых  $I_{\max}$  падает до нуля. Оказывается, что эти значения практически совпадают с предельновозможными (для данных условий вытягивания) кратностями вытяжки (ср. значения  $\lambda$  при  $I_{\max} = 0$  на рис. 2, а с соответствующими значениями  $\lambda_{\text{пред}}$  в таблице). При этом величины  $\lambda_{\text{пред}}$ , а также величины прочности полимера могут быть и большими, и сравнительно малыми в зависимости от условий вытягивания (рис. 2, а, таблица). Исчезновение малоуглового рефлекса именно при достижении предельных степеней вытяжки наблюдается для всех исследованных серий волокон и пленок (таблица). В том числе этот эффект наблюдается и при вытягивании волокон и пленок, предварительно отожженных (таблица, рис. 3) и имеющих в исходном для термовытяжки состоянии сравнительно большой по интенсивности рефлекс. Из рис. 3 видно, что в предельновытянутом волокне (кривая 5) малоугловой рефлекс практически отсутствует; при этом кратность вытяжки по отношению к исходному волокну сравнительно невелика ( $\lambda_{\text{пред}} = 3$ ).

Спадание интенсивности малоуглового рефлекса вплоть до нуля при приближении к предельной кратности вытяжки хорошо видно из рис. 2, б, где данные рис. 2, а ( $I_{\max} = f(\lambda)$ ) перестроены в координатах  $I_{\max} = f(\lambda / \lambda_{\text{пред}})$ . Видно, что нулевые значения  $I_{\max}$  достигаются вблизи  $\lambda / \lambda_{\text{пред}} = 1,0$ . Любопытным оказалось то обстоятельство, что все точки хорошо ложатся на одну кривую (рис. 2, б).

С целью изучения структурных превращений, сопровождающих уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса при увеличении  $\lambda$  рассмотрим некоторые данные рентгеновской дифракции. Для всех исследованных серий волокон и пленок при увеличении  $\lambda$  наблюдаются принципиально одни и те же эффекты, которые можно рассмотреть на примере серии волокон, вытянутых при  $240^\circ$  за 20 сек. (рис. 1, таблица). На рис. 4 для этой серии приведены данные рентгеновской дифракции под малыми и большими углами. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что одновременно с увеличением  $\lambda$ , а следовательно, с уменьшением величины  $I_{\max}$ , происходит увеличение дифракционной ширины малоуглового рефлекса (точнее, отношения дифракционной ширины рефлекса на половине его высоты к его угловому расположению  $\Delta\Phi_{\text{дифр}} / \Phi_{\max}$ ). Этот эффект уширения малоуглового рефлекса представлен на рис. 4, а, где приведены рефлексы для волокон с кратностями 2; 3; 4 в относительных координатах. Мы наблюдаем рост (более, чем в 2 раза) величины  $\Delta\Phi_{\text{дифр}} / \Phi_{\max}$  при уве-

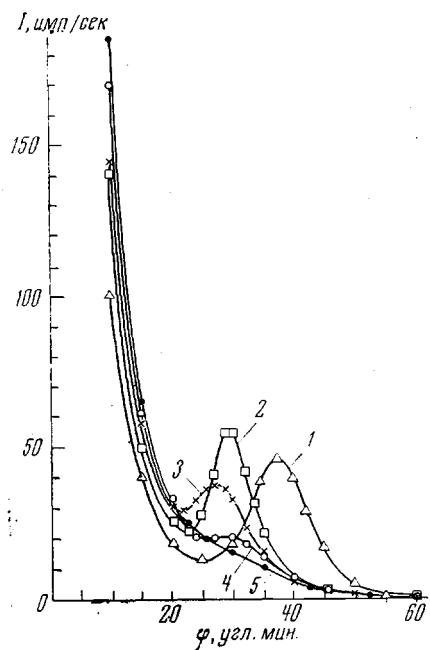


Рис. 3. Малоугловая рентгеновская дифракция от ПВС-волокон, отожженных ( $220^\circ$ , 20 сек.), а затем вытянутых при  $220^\circ$  С за 20 сек.

Кратность термовытяжки 1 — 1 (волокно, исходное для термовытяжки, имеет трехкратную пластифициационную вытяжку, подвергнуто отжигу); 2 — 1,5; 3 — 2,0; 4 — 2,5; 5 — 3,0

2, б, где данные рис. 2, а ( $I_{\max} = f(\lambda)$ ) перестроены в координатах  $I_{\max} = f(\lambda / \lambda_{\text{пред}})$ . Видно, что нулевые значения  $I_{\max}$  достигаются вблизи  $\lambda / \lambda_{\text{пред}} = 1,0$ . Любопытным оказалось то обстоятельство, что все точки хорошо ложатся на одну кривую (рис. 2, б).

С целью изучения структурных превращений, сопровождающих уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса при увеличении  $\lambda$  рассмотрим некоторые данные рентгеновской дифракции. Для всех исследованных серий волокон и пленок при увеличении  $\lambda$  наблюдаются принципиально одни и те же эффекты, которые можно рассмотреть на примере серии волокон, вытянутых при  $240^\circ$  за 20 сек. (рис. 1, таблица). На рис. 4 для этой серии приведены данные рентгеновской дифракции под малыми и большими углами. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что одновременно с увеличением  $\lambda$ , а следовательно, с уменьшением величины  $I_{\max}$ , происходит увеличение дифракционной ширины малоуглового рефлекса (точнее, отношения дифракционной ширины рефлекса на половине его высоты к его угловому расположению  $\Delta\Phi_{\text{дифр}} / \Phi_{\max}$ ). Этот эффект уширения малоуглового рефлекса представлен на рис. 4, а, где приведены рефлексы для волокон с кратностями 2; 3; 4 в относительных координатах. Мы наблюдаем рост (более, чем в 2 раза) величины  $\Delta\Phi_{\text{дифр}} / \Phi_{\max}$  при уве-

личении  $\lambda$ . Наши данные об уширении малоуглового рефлекса хорошо согласуются с данными для ПВС-волокон сухого формования, приведенными в работе [3]. Увеличение относительной ширины рефлекса  $\Delta\Phi_{\text{дифр}}/\Phi_{\text{макс}}$  свидетельствует об ухудшении регулярности надмолекулярной структуры вдоль оси ориентации полимера (увеличение дисперсии размеров больших периодов, кристаллитов и аморфных прослоек) [10—14]. При увеличении нерегулярности структуры должна возрастать интенсивность

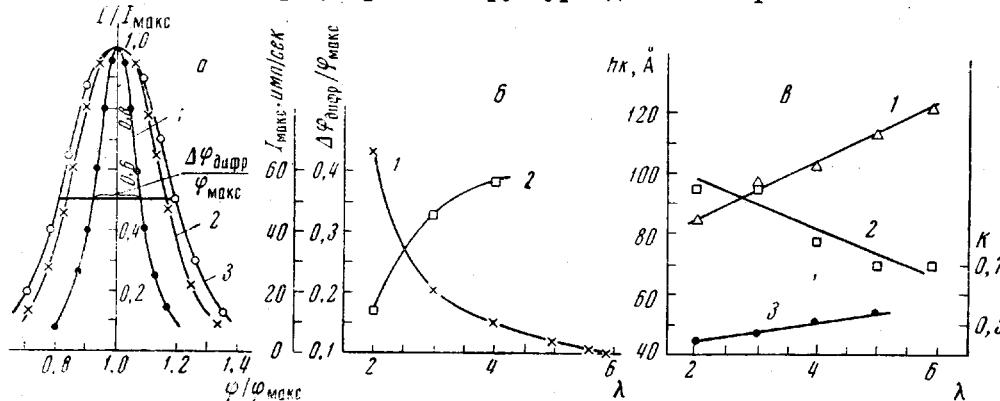


Рис. 4. Некоторые данные рентгеновской дифракции от ПВС-волокон, вытянутых при  $240^\circ$  за 20 сек., в зависимости от  $\lambda$ :

а — малоугловой рефлекс в относительных координатах для  $\lambda = 2(1)$ ;  $3(2)$  и  $4(3)$  (обозначения см. на рис. 1, б); б — данные малоугловой дифракции: 1 —  $I_{\text{макс}}$ ; 2 —  $\Delta\Phi_{\text{дифр}}/\Phi_{\text{макс}}$ ; в — данные большеугловой дифракции: 1 — продольный; 2 — поперечный размер кристаллита ( $h\bar{a}$ ); 3 — отношение продольного размера кристаллита к величине большого периода  $h$

ность диффузного рассеяния. Действительно, одновременно с уменьшением интенсивности малоуглового рефлекса и его уширением при увеличении степени вытяжки наблюдается увеличение интенсивности диффузного рассеяния в малых углах дифракции (рис. 1, а, рис. 3). Происходит как бы перераспределение интенсивности между экстремальной и диффузной составляющими. При этом оказывается, что нарастание относительной ширины малоуглового рефлекса ( $\Delta\Phi_{\text{дифр}}/\Phi_{\text{макс}}$ ) находится в зеркальной корреляции со спаданием интенсивности этого рефлекса (рис. 4, б). Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при увеличении кратности вытяжки ПВС-волокон и пленок одновременно с уменьшением интенсивности малоуглового рефлекса наблюдается увеличение нерегулярности структуры вдоль оси ориентации (рис. 4, б, кривая 2).

Вышеописанные изменения картины малоугловой дифракции при увеличении кратности вытяжки сопровождаются изменением размеров кристаллитов (рис. 4, в). Поперечные размеры (размеры в направлении, перпендикулярном оси ориентации) кристаллитов определяли по экваториальным рефлексам первого и второго порядка отражения — (100) и (200); продольные — по одному порядку отражения меридионального рефлекса (002), т. е. без учета влияния на ширину рефлекса искажений кристаллической решетки (ось с элементарной ячейкой совпадает с осью ориентации образца). Из рис. 4, в видно, что при малых кратностях вытяжки продольные и поперечные размеры кристаллитов примерно одинаковы. Однако при увеличении  $\lambda$  они изменяются по-разному: продольные размеры растут, а поперечные — уменьшаются. Наблюданное уменьшение поперечных размеров кристаллитов дает возможность предположить, что при вытяживании происходит раскалывание некоторых кристаллитов вдоль их  $c$ -осей. Эти данные согласуются с данными большеугловой рентгеновской дифракции в работах [3, 15, 16]. Можно также предположить, что ухудшение порядка во взаиморасположении кристаллитов, о котором говорилось ранее, связано с их продольным раскалыванием.

Так как одновременно с увеличением продольного размера кристалли-

тов происходит увеличение размера больших периодов, то отношение продольного размера кристаллита к величине большого периода меняется слабо с ростом  $\lambda$  (рис. 4, в, кривая 3). Следует однако помнить, что при определении истинного продольного размера кристаллита по рефлексам первого и второго порядков отражения, величина этого отношения и его ход с ростом  $\lambda$  могут претерпеть некоторые уточнения.

Полученные данные о структурных изменениях при увеличении кратности вытяжки позволяют сделать некоторые выводы о причинах уменьшения интенсивности малоуглового рефлекса. Известно, что величина  $I_{\max}$  зависит от степени регулярности надмолекулярной структуры вдоль оси ориентации, поперечного размера кристаллитов, доли продольного размера кристаллита в большом периоде, а также пропорциональна квадрату разности плотностей кристаллических и аморфных участков [10—14]. Из рис. 4, в видно, что поперечный размер кристаллитов и доля кристаллита в большом периоде мало меняются с увеличением  $\lambda$  и поэтому вряд ли могут являться решающими факторами в процессе исчезновения малоуглового рефлекса. При увеличении  $\lambda$  может также происходить сближение плотностей аморфных и кристаллических участков за счет роста плотности аморфных участков  $\rho_a$  и некоторого снижения плотности кристаллитов  $\rho_c$ . Вопрос о том, насколько величины  $\rho_a$  и  $\rho_c$  в ориентированных полимерах близки между собой, до сих пор в литературе остается дискуссионным. В последнее время появились данные [17, 18], которые дают возможность предположить, что в высокоориентированных, «безмаксимумных» образцах из полиэтилена и ПВС величина  $\rho_a$  может отличаться от величины  $\rho_c$ . Тогда одного лишь уменьшения разности между  $\rho_c$  и  $\rho_a$  недостаточно для объяснения исчезновения малоуглового рефлекса при вытягивании ПВС-волокон и пленок. В пользу того, что падение до нуля интенсивности малоуглового рефлекса не обязательно связано с выравниванием значений плотностей  $\rho_c$  и  $\rho_a$ , и, следовательно, с образованием однородной структуры вдоль по фибрилле, свидетельствует тот факт, что по мере вытягивания полимера происходит нарастание интенсивности диффузной составляющей (рис. 1, а, рис. 3).

Таким образом, нам представляется, что исчезновение малоуглового рефлекса в ПВС-волокнах и пленках может происходить в результате действия ряда факторов, среди которых существенную роль играет увеличение нерегулярности надмолекулярной структуры вдоль оси ориентации.

Изучение природы явления исчезновения малоуглового рефлекса позволяет высказать соображения, важные для понимания процесса ориентационного упрочнения. Исчезновение малоуглового рефлекса, сопровождающееся увеличением нерегулярности структуры, именно при достижении предельных кратностей вытяжки для различных режимов ориентирования позволяет предположить, что невозможность дальнейшего вытягивания при данных условиях может быть связана с достижением значительной нерегулярности надмолекулярной структуры вдоль оси ориентации полимера. Можно представить такую гипотетическую картину: при достижении предельных кратностей вытяжки вследствие увеличения дисперсии размеров межкристаллитных аморфных прослоек вдоль оси ориентации появляются прослойки с сильно напряженными «проходными» молекулами; появление таких локальных перенапряжений вызывает разрушение образца при попытке увеличения кратности вытяжки. Таким образом, рост нерегулярности надмолекулярной структуры при вытягивании полимера может быть важным фактором, затрудняющим процесс дальнейшего ориентационного упрочнения.

### Выводы

1. Исчезновение малоуглового рефлекса в волокнах и пленках из поливинилового спирта (ПВС) наблюдается как для образцов с большими кратностями вытяжки (и большими прочностями), так и для образцов со срав-

нительно малыми кратностями вытяжки (и сравнительно малыми прочностями).

2. Для всех рассмотренных в работе режимов термовытяжки ПВС-волокон и пленок исчезновение малоуглового рефлекса наступает при достижении предельных (для данного режима вытягивания) кратностей вытяжки.

3. При увеличении кратности вытяжки волокон и пленок из ПВС одновременно с уменьшением интенсивности малоуглового рефлекса и ростом интенсивности диффузного рассеяния происходит увеличение дифракционной ширины малоуглового рефлекса (с учетом его углового положения), что свидетельствует об увеличении нерегулярности надмолекулярной структуры вдоль оси ориентации (увеличении дисперсии размеров больших периодов, кристаллитов и аморфных прослоек).

4. Полученные данные позволяют предположить, что исчезновение малоуглового рефлекса в волокнах и пленках из ПВС (и с большими, и с малыми кратностями вытяжки) в определенной мере связано с увеличением нерегулярности надмолекулярной структуры вдоль оси ориентации образцов.

Ленинградский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского института  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
28 V 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess, H. Kiessig, *Kolloid-Z.*, **130**, 10, 1953.
2. R. Hosemann, *Polymer*, **3**, 349, 1962.
3. T. Mochizuki, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **81**, 44, 1960.
4. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цвакин, Г. С. Маркова, А. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 406, 1964.
5. Ю. А. Андриченко, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цвакин, Высокомолек. соед., **7**, 2427, 1965.
6. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещенко, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., **A10**, 1191, 1968.
7. A. Peterlin, R. Sogeliussen, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 1273, 1968.
8. Л. И. Слуцкер, В. С. Куксенко, Сб. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, Л., 1969, вып. 5, стр. 73.
9. Л. И. Слуцкер, О. С. Леликов, Л. Е. Утевский, З. Ю. Черейский, И. М. Старк, К. Е. Перепелкин, Высокомолек. соед., **B12**, 532, 1970.
10. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
11. A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, London, 1955.
12. Д. Я. Цвакин, Высокомолек. соед., **6**, 2078, 2083, 1964.
13. Д. Я. Цвакин, Диссертация, 1970.
14. R. Hosemann, S. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by matter*, Amsterdam, 1962.
15. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 353, 1967.
16. S. Watanabe, Y. Nibongi, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **73**, 1387, 1970.
17. A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 1151, 1969.
18. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, *Механика полимеров*, 1969, 1002.

---

#### SOME PECULIARITIES OF THE DISAPPEARANCE OF SMALL ANGLE X-RAY REFLECTION DURING ORIENTATION OF POLY (VINYL ALCOHOL) FIBERS AND FILMS

*L. I. Slutsker, A. V. Savitskii, L. E. Utevskii, I. M. Stark,  
O. S. Letinkov*

#### Summary

The disappearance of small angle x-ray reflection in fibers and films from polyvinyl alcohol (PVA) with increase of draw ratio has been studied in a wide range of temperatures and drawing rates. It is shown that the disappearance of the small angle

reflection takes place when the limiting (for given drawing conditions) draw ratio is reached. The values of the limiting ratios and of polymer strength can be large or relatively small, depending on the drawing conditions (temperature and rate of drawing, kind of heater, presence or absence of pre-annealing and preliminary orientation). With increase of the draw ratio simultaneously with decrease of the small angle reflection intensity and increase of the intensity of diffuse scattering, the diffraction width of the small angle reflection (with allowance for its angular position)  $\Delta\varphi_{\text{diff}} / \varphi_{\text{max}}$  increases. This points to greater disorder of the supramolecular structure along the orientation axis of the polymer (increase in the size dispersion of long periods, crystallites and intercrystallite amorphous interlayers). It is suggested that along with the possible effect of other factors, the disappearance of the small angle reflection in PVA is essentially due to increased disorder of the supramolecular structure along the orientation axis of the sample.

---