

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 4

УДК 532.199:541.64

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И РАЗРЫВЫ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

У. Г. Гафуров

Существенное упрочнение кристаллизующихся полимеров при ориентационной вытяжке достигается за счет выпрямления и уменьшения разницы в длине отрезков макромолекулярных цепей в аморфных областях [1]. Это способствует увеличению числа цепей, несущих нагрузку [2]. Чем больше степень вытяжки, тем выше упорядоченность полимерных цепей и, соответственно, выше разрывная прочность [3—6].

Согласно поворотно-изомерному механизму растяжения полимерных цепей [7, 8], выпрямление макромолекул должно сопровождаться переходом свернутых поворотных изомеров в более вытянутые. Экспериментально это было подтверждено (в случае полистирина (ПЭ)) в работах [9, 10].

Но наряду с упорядочением макромолекулярных цепей, улучшающим прочностные свойства полимера, при ориентационной вытяжке под действием ориентирующей нагрузки могут протекать и процессы разрушения. Разрушение полимеров определяется, согласно кинетической концепции прочности [11], кинетикой разрыва химических связей под действием растягивающей нагрузки и тепловых флуктуаций. Разрывы связей, по всей видимости, являются основой для образования субмикроскопических трещин, которые объединяются затем в более крупные трещины, что и ведет к разрушению полимера [12, 13].

В результате разрывов макромолекул при облучении полимера или при механическом воздействии на него образуются макрорадикалы [14, 15], гибель которых, сопровождающаяся сложными цепными химическими реакциями, приводит в основном к образованию стабильных концевых групп [14, 16—22]. Количество концевых групп удобно измерять методом ИК-спектроскопии [13, 16—20, 22].

Интересно было исследовать, сопровождается ли выпрямление цепей их разрывами и как развиваются оба эти явления в процессе ориентационной вытяжки кристаллических полимеров.

С этой целью в данной работе методом ИК-спектроскопии мы исследовали одновременно как конформационные переходы, так и разрывы макромолекул при ориентационной вытяжке линейного ПЭ при двух температурах. ПЭ является удобным объектом для исследования, поскольку в ИК-спектре поглощения этого полимера отчетливо проявляются как поворотные изомеры, так и концевые группы. Конформационные переходы контролировали по полосам поглощения, отвечающим различным свернутым поворотным изомерам. Количество же разорванных связей — по полосам поглощения, отвечающим различным стабильным концевым группам.

В качестве образцов использовали пленки линейного ПЭ с толщиной в неориентированном состоянии около 120 мк. Ориентацию пленок производили из неориентированного состояния последовательным увеличением ориентирующей нагрузки при комнатной температуре и при 85°. При повышенной температуре вытяжку производили для каждой нагрузки перемещением локальной зоны нагрева вдоль образца. Продолжительность вытяжки изменялась вариацией скорости перемещения локальной зоны нагрева и составляла секунды.

ИК-спектры снимали с помощью ИК-спектрометра DS-403-G. Все спектроскопические измерения проводили при комнатной температуре. На графиках приведены средние значения из нескольких измерений.

На рис. 1 представлен ИК-спектр поглощения в области 900—1800 см⁻¹ для исходного неориентированного и вытянутого при комнатной температуре ~ в 8 раз образца ПЭ. В этой области спектра проявляются полосы, отвечающие колебаниям как различных концевых групп, так и свернутых

Полосы поглощения, соответствующие различным концевым группам

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Концевые группы	Отнесение	Литература
910	=CH ₂	Внеплоскостные деформационные колебания CH ₂ -групп	[16—19, 22]
1070	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Валентное колебание C—O-группы	[16, 18, 20]
1379	—CH ₃	Деформационные колебания CH ₃ -групп	[16, 22]
1715	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$		
1735	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Валентные колебания C=O-групп	[16—19, 22]
1745	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OR} \\ \\ \text{O} \end{array}$		

поворотных изомеров в *гоп*-конформациях. Отнесение полос поглощения, отвечающих различным концевым группам, приводится в таблице. Согласно недавно опубликованной работе [23], поворотным изомерам отвечают следующие полосы поглощения: полоса 1370 cm^{-1} относится к веерным колебаниям метиленовых групп в *GTG*- или в *GTG'*-конформациях, где *G* и *G'* символизируют *гоп*-конформацию, повернутую в одну или в другую сторону примерно на 60° по отношению к *транс*-конформации *T*. Колебания метиленовых групп симметричны относительно центра *транс*-связи. Полоса поглощения 1305 cm^{-1} относится к этим же конформациям, но колебания метиленовых групп антисимметричны относительно центра *транс*-связи. Полоса 1350 cm^{-1} соответствует веерным колебаниям метиленовых групп в *GG*-конформации. Поскольку полосы поглощения 1370 и 1305 cm^{-1} относятся к одним и тем же конформациям, то измерения проводили по поглощению при 1370 cm^{-1} .

Как видно из рис. 1, в случае ориентированного образца полосы поглощения, относящиеся к колебаниям концевых групп, имеют большую интенсивность. Это свидетельствует о том, что ориентационная вытяжка сопровождается разрывами химических связей. На рисунке заметно также убывание интенсивности полос поглощения, отвечающих свернутым поворотным изомерам.

На рис. 2 приведена зависимость общего числа концевых групп от степени вытяжки $\lambda = l / l_0$, где l — длина вытянутого образца, l_0 — исходная длина. Данные приведены для случая растяжения при комнатной температуре. Отсутствие промежуточных точек до кратности вытяжки, равной примерно 5, объясняется ориентацией ПЭ при комнатной температуре с образованием «шейки».

Концентрацию концевых групп рассчитывали делением экстинкций полос поглощения, отвечающих этим группам, на соответствующие коэффициенты экстинкции. На том же рисунке приведены значения ориентирующих напряжений.

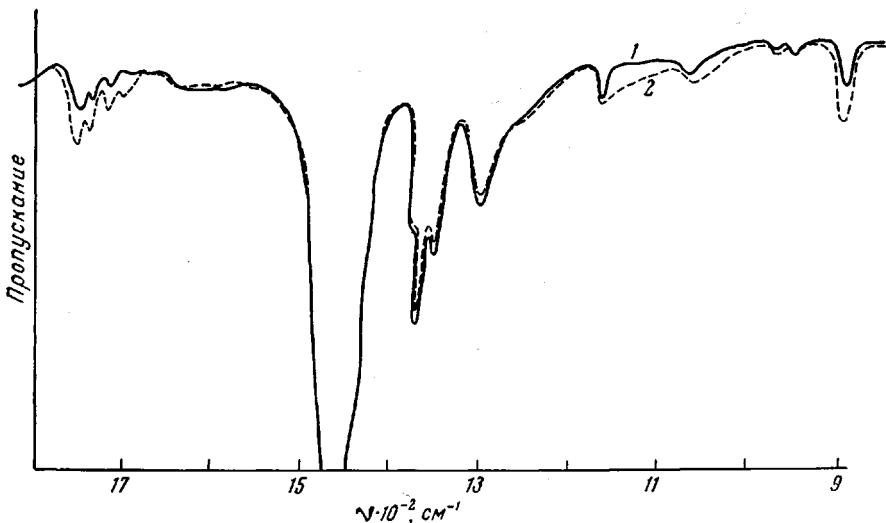


Рис. 1. ИК-спектр поглощения линейного, неориентированного образца ПЭ (1), вытянутого в восемь раз при комнатной температуре (2)

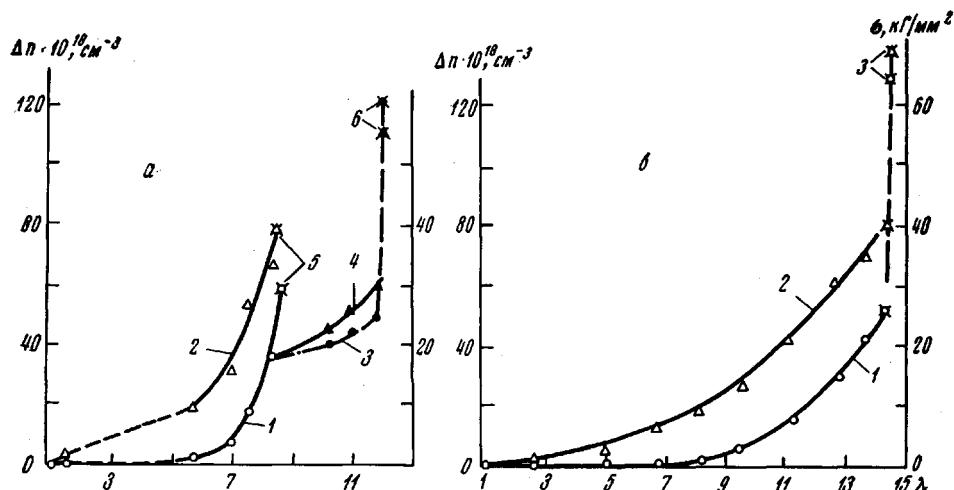


Рис. 2. Зависимость общего числа концевых групп Δn и величины σ от λ ПЭ (а); то же, вытяжка ПЭ из неориентированного состояния при 85° (б):

а: 1, 2 — рост числа концевых групп и изменение ориентирующих нагрузок, соответствующие при ориентационной вытяжке ПЭ при комнатной температуре; 3, 4 — то же при доориентации ПЭ при 85° ; 5 — разрыв образца при комнатной температуре; 6 — то же для доориентированного ПЭ при 85° ; б: 1 — рост числа концевых групп; 2 — изменение ориентирующих нагрузок; 3 — разрыв при комнатной температуре

Если до $\lambda \approx 5$ увеличение числа концевых групп не происходит, то быстрое нарастание их количества вместе с величиной ориентирующего напряжения σ проявляется при дальнейшей вытяжке ПЭ. Быстрое возрастание значения σ при $\lambda > 5$ свидетельствует о повышении жесткости полимера по мере увеличения ориентационной упорядоченности макромолекул в направлении растяжения.

При ориентационной вытяжке при комнатной температуре было достигнуто предразрывное значение $\lambda \sim 9$, а разрывное напряжение составило $\sim 40 \text{ кГ/мм}^2$. Увеличение же числа концевых групп у образца после его разрыва было $\sim 60 \cdot 10^{18} / 1 \text{ см}^3$.

Дальнейшую вытяжку можно производить, лишь повысив температуру. Образец, ориентированный при комнатной температуре до степени вытяжки

ки, близкой к разрывному значению ($\lambda \approx 8$), мы доориентировали при 85° до значения $\lambda \sim 12$ (рис 2). При этом величины ориентирующих напряжений имели меньшие значения, чем разрывная нагрузка для вытянутого в 9 раз при комнатной температуре ПЭ; рост же числа концевых групп сильно замедляется, что говорит о том, что повышение температуры позволяет производить дальнейшую ориентационную вытяжку без большого числа разрывов химических связей.

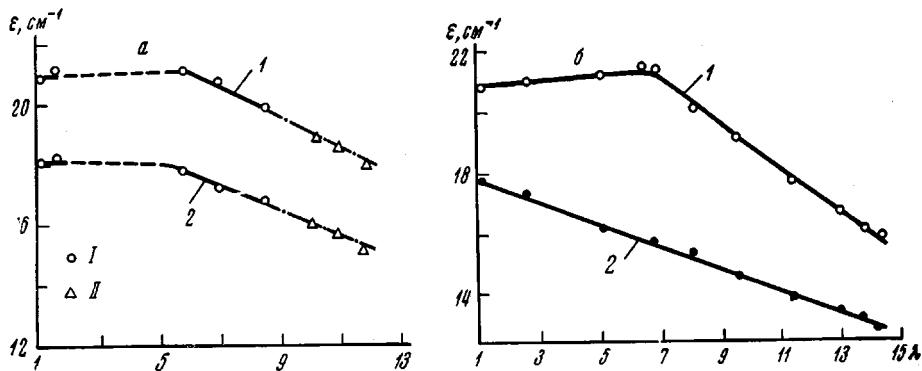


Рис. 3. Зависимость экстинкций полос поглощения 1370 (1) и 1350 см^{-1} (2), пропорциональных количеству свернутых поворотных изомеров, при ориентационной вытяжке линейного ПЭ (а); то же, вытяжка ПЭ при 85° из неориентированного состояния (б); а: 1 — ориентационная вытяжка при комнатной температуре; II — доориентация при 85°

Далее, мы разорвали этот доориентированный образец при комнатной температуре. При этом разрывное напряжение $\approx 55\text{ кГ/мм}^2$. Количество концевых групп по сравнению с неразорванным образцом возросло на $75 \cdot 10^{18}/1\text{ см}^3$.

Эти данные свидетельствуют об увеличении разрывной прочности при доориентации полимера и о том, что разрыв такого образца сопровождается большим числом разрывов цепей, чем образца, ориентированного при более низкой (комнатной) температуре с меньшим значением предельной λ , т. е. разрушение полимера с большей ориентационной упорядоченностью происходит с большим числом разрывов химических связей.

Посмотрим теперь, как растет число концевых групп, когда ориентационная вытяжка производится при 85° сразу из неориентированного состояния. Как можно видеть из рис. 2, число концевых групп вплоть до кратности вытяжки, равной примерно 8, не увеличивается. Возрастание их числа имеет место лишь при $\lambda > 8$. Зависимости величины σ и числа концевых групп от λ имеют сходный вид и более плавны, чем при растяжении при комнатной температуре.

Предразрывное значение λ , ориентированного при 85° ПЭ, достигает ~ 14 . Увеличение числа концевых групп при разрыве (при 85°) такого максимально вытянутого образца составляет, по сравнению с неориентированным образцом, $50 \cdot 10^{18}/1\text{ см}^3$, а при комнатной температуре $\sim 130 \cdot 10^{18}/1\text{ см}^3$. Эти результаты говорят о том, что процессы разрушения при повышенных температурах развиваются с меньшим числом разрывов химических связей. Разрывные напряжения при 85° и при комнатной температуре составляют соответственно 40 и 70 кГ/мм^2 , т. е. с ростом предельной λ происходит дальнейшее упрочнение полимера.

Далее, проследим за изменением концентрации свернутых поворотных изомеров в процессе ориентационной вытяжки ПЭ. Как видно из рис. 3, если вытяжка производится при комнатной температуре, убывание экстинкций полос поглощения, пропорциональных количеству свернутых поворот-

ных изомеров в *гош*-конформациях, начинаяется при $\lambda > 5$ и происходит линейно. При дальнейшей ориентации (при 85°) количество свернутых поворотных изомеров продолжает линейно убывать, и общее уменьшение поворотных изомеров в обеих измеряемых конформациях вытянутого в 12 раз ПЭ, составляет лишь 15—20% от исходного значения в неориентированном состоянии. Когда вытяжка производится из неориентированного состояния при 85° , можно видеть, что убывание количества поворотных изомеров в *GG*-конформации (рис. 3) происходит уже со значения $\lambda = 1$. Количество же поворотных изомеров в *TG*-конформации сначала (до $\lambda = 6$) почти не изменяется, а затем также линейно убывает. Это, видимо, объясняется тем, что сначала часть изомеров из *GG*-конформации переходит в *TG*-конформацию, на что требуется меньше затраты энергии, чем если переход происходит сразу в вытянутую *TT*-конформацию [23]. Падение общего количества свернутых поворотных изомеров для максимально ориентированного при 85° ПЭ ($\lambda = 14$) составляет $\sim 35\%$.

Полученные нами результаты по росту числа концевых групп и убыванию количества свернутых поворотных изомеров при ориентационной вытяжке линейного ПЭ в условиях двух различных температур можно объяснить, опираясь на результаты электронно-микроскопических и рентгенографических исследований по изменениям при ориентационной вытяжке надмолекулярной организации кристаллизующихся полимеров. В исходном неориентированном состоянии кристаллиты состоят, в основном, из регулярно сложенных полимерных цепей, и в процессе ориентационной вытяжки происходят сначала повороты, а потом и разрушение этих кристаллитов, на основе которых формируется новая ориентированная фибриллярная структура [24—26]. Распад кристаллитов происходит путем развертывания складчатых цепей в направлении приложения растягивающего усилия. Для протекания этого процесса требуются небольшие напряжения, в основном, для последовательного разрыва межмолекулярных связей. Ориентирующая нагрузка при этом, видимо, недостаточна, чтобы наиболее нагруженные цепи в аморфных частях полимера могли разорваться. С формированием же фибриллярной надмолекулярной организации ($\lambda \sim 5$ —6 для линейного ПЭ), для выпрямления свернутых макромолекул в аморфных частях необходим либо выход коротких напряженных цепей из кристаллитов, либо их разрыв. Для выхода коротких цепей из кристаллитов необходимо разорвать одновременно несколько межмолекулярных связей, на что потребуются более значительные ориентирующие напряжения, чем в первом случае для развертывания складчатых цепей. Вероятность разрыва полимерных цепей при этом значительно возрастет. С ростом λ происходит увеличение степени кристалличности [27], макромолекулы лучше упорядочиваются, суммарное межмолекулярное взаимодействие между соседними выпрямленными цепями возрастает, и для проскальзывания их будут требоваться все большие и большие нагрузки. Это поведет к тому, что число разрывов цепей будет быстро увеличиваться.

Убывание количества поворотных изомеров в свернутых *гош*-конформациях в случае растяжения при комнатной температуре (рис. 3) также происходит лишь с формированием ориентированной фибриллярной структуры. Пока имеет место развал старой и формирование новой надмолекулярной организации, небольшие ориентирующие нагрузки для протекания этого процесса недостаточны, чтобы свернутые *гош*-изомеры переходили в более вытянутые *транс*-изомеры. С формированием фибрилл дальнейшая ориентационная вытяжка, как было отмечено выше, требует уже гораздо больших напряжений. В этом случае нагрузки на полимерные цепи, содержащие в аморфной части полимера свернутые изомеры, достаточны, чтобы перевести эти изомеры в более вытянутые. Это способствует улучшению упорядоченности макромолекул, кристаллиты же выступают в качестве «зажимов», препятствуя проскальзыванию выпрямляющихся цепей.

Согласно предположениям, выдвинутым в работах [28, 29], подвижность полимерной цепи в аморфной части полимера определяется относительным содержанием поворотных изомеров в *гош*-конформациях. Уменьшение числа последних приводит к росту жесткости макромолекул. Этим объясняется уменьшение доли подвижной фракции, контролируемой методом ЯМР, при растяжении полимера [29, 30]. Кроме того, с выпрямлением цепей в отдельных аморфных прослойках (поскольку одна и та же цепь проходит через несколько аморфных и кристаллических участков) для дальнейшего выпрямления макромолекул, содержащих в себе в аморфных частях свернутые изомеры, необходимо проскальзывание более коротких цепей из большего числа кристаллитов. Для этого, естественно, потребуются еще большие значения ориентирующих напряжений. Необходимая ориентирующая нагрузка по мере улучшения упорядоченности может возрасти настолько, что вероятность разрыва выпрямленных цепей, на которые падают наибольшие нагрузки, будет выше, чем возможность ее проскальзывания.

С разрывом коротких цепей нагрузка будет передаваться на другие цепи, которые в свою очередь также будут разрываться. Это поведет к быстрому развитию процессов разрушения, и дальнейшая вытяжка полимера станет невозможной при данной температуре. Повышение температуры способствует ослаблению межмолекулярных взаимодействий и увеличению подвижности макромолекул. Об ослаблении межмолекулярных сил в кристаллитах при повышении температуры можно судить по сближению полос поглощения 720 и 730 см^{-1} , отвечающих маятниковым колебаниям метilenовых групп [22, 31, 32]. За величину расщепления этих полос ответственны межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия в кристаллитах. Случайные тепловые движения участков цепей в кристаллических частях [32, 33] способствуют увеличению расстояния между соседними цепями в кристаллитах, что и вызывает ослабление взаимодействия между ними.

Об увеличении подвижности полимерных цепей в аморфных частях с повышением температуры можно судить по росту интенсивностей полос поглощения, пропорциональных количеству изомеров в свернутых *гош*-конформациях [31]. Об этом свидетельствует также увеличение с ростом температуры интенсивности узкой компоненты в спектре ЯМР [29, 33, 34], пропорциональной доле подвижной части макромолекул.

Ослабление межмолекулярного взаимодействия и случайные тепловые движения участков макромолекул в кристаллитах, которые повышают подвижность цепей в них, облегчают выход полимерных цепей из этих кристаллитов при действии растягивающей нагрузки. Повышение же подвижности макромолекул в аморфных частях способствует снижению нагрузки, необходимой для выпрямления и упорядоченной их упаковки. Эти изменения в молекулярной структуре ПЭ с повышением температуры и позволяют, по нашему мнению, без значительного числа разрывов полимерных цепей производить доориентацию полимера и получать более высокие предразрывные значения λ .

Увеличение подвижности макромолекул с повышением температуры ведет к тому, что σ уже в начале ориентационной вытяжки в условиях высоких температур достаточно, чтобы могли происходить конформационные переходы в сторону уменьшения *гош*-изомеров. Поэтому, как видно из рис. 3, когда ориентационная вытяжка производится при 85° , линейное убывание свернутых изомеров в *GG*-конформации имеет место во всем интервале растяжения.

Хотелось бы отметить, что в исследуемом нами ПЭ, вытянутом в 14 раз, количество поворотных изомеров в свернутых конформациях уменьшается лишь на 35 %. Это говорит о том, что еще далеко не все полимерные цепи выпрямлены и, следовательно, ориентационное упрочнение себя не исчерпало.

В заключение выражаю благодарность С. Н. Журкову и И. И. Новаку за предложение темы данного исследования и полезные советы и В. Е. Корсукову за помощь в проведении экспериментов.

Выводы

1. При ориентационной вытяжке линейного полиэтилена (ПЭ) в условиях комнатной температуры и 85° исследованы одновременно убывание количества свернутых поворотных изомеров в *гош*-конформациях, свидетельствующее о выпрямлении полимерных цепей, и разрывы макромолекул, контролируемые по увеличению числа различных концевых групп.

2. Показано, что при комнатной температуре нарастание числа концевых групп и уменьшение содержания свернутых изомеров с ростом степени вытяжки полимера происходит со значениями степени вытяжки λ выше 5, т. е. с формированием ориентированной фибрillярной надмолекулярной структуры. Это явление объясняется различными значениями ориентирующих нагрузок на полимерные цепи в процессе формирования и после формирования фибрилл.

3. В условиях высокотемпературной вытяжки увеличение концентрации концевых групп значительно замедляется и удается достичнуть больших предельных (предразрывных) значений λ . Убывание содержания поворотных изомеров в *GG*-конформации с ростом степени вытяжки при повышенной температуре происходит с самого начала ориентационной вытяжки. Эти результаты объясняются уменьшением межмолекулярного взаимодействия и ростом подвижности полимерных цепей.

4. С ростом предельной степени вытяжки вместе с повышением разрывной нагрузки увеличивается и число разрывов химических связей при разрыве полимера.

5. Разрушение ПЭ при более высокой температуре сопровождается меньшим числом разрывов связей, чем при комнатной температуре.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
1 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
- С. Н. Журков, Б. Я. Левин, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
- С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
- Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Механика полимеров, 1967, 591.
- Hirochi Hattori, Yasuo Tokagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 675, 1969.
- А. И. Губанов, Высокомолек. соед., 7, 1192, 1965.
- М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, 91, 1313, 1953; Ж. техн. физики, 25, 662, 649, 1955.
- М. В. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 26, 1072, 1952.
- В. Н. Никитин, В. М. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1955.
- И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, С. П. Петрова, Высокомолек. соед., Б9, 403, 1967.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
- С. Н. Журков, В. С. Куксенко, А. И. Слудкер, Физика твердого тела, 11, 296, 1969.
- С. Н. Журков, И. И. Новак, А. И. Слудкер, В. И. Веттегренъ, В. С. Куксенко, С. И. Велиев, М. А. Гезалов, М. П. Вершинина, Международная конференция по деформации и разрушению полимеров, Кембридж, 1970, стр. 3.
- П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 4, 1969.
- С. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Докл. АН СССР, 159, 3036, 1964.
- А. Л. Гольденберг, Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Л. И. Тарутина, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 13.

17. D. L. Wood, J. P. Luong, *Mod. Plast.*, **38**, 7, 66, 1961.
 18. J. P. Luong, R. Selovey, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2307, 1963.
 19. Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, В. А. Каргин, Н. Я. Бубен, З. Ф. Ильинцева, Высокомолек. соед., **5**, 575, 1963.
 20. W. C. Sears, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2455, 1964.
 21. С. Н. Журков, И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Докл. АН СССР, **157**, 6, 1964.
 22. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 43.
 23. R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1316, 1967.
 24. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. Н. Слуцкер, Высокомолек. соед., **7**, 1041, 1965.
 25. R. Hosemann, *Polymer*, **3**, 349, 1962.
 26. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., **7**, 546, 1965.
 27. В. А. Сучков, И. И. Новак, Высокомолек. соед., **A11**, 12, 1969.
 28. А. И. Губанов, Механика полимеров, 1966, 143.
 29. Е. А. Егоров, В. В. Жижеников, Высокомолек. соед., **A10**, 451, 1968.
 30. W. P. Slichter, *Growth and Perfection of Crystals*, N. Y., 1958, p. 558.
 31. И. И. Новак, Ж. техн. физики, **24**, 18, 1954; **25**, 1854, 1955; Диссертация, 1956.
 32. N. F. Brockmeier, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2129, 1968.
 33. W. P. Slichter, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1099, 1955.
 34. W. O. Statton, *J. Polymer Sci.*, **56**, 648, 1960.
-

CONFORMATIONAL TRANSITIONS AND RUPTURES OF POLYMER CHAINS DURING ORIENTATIONAL DRAWING OF LINEAR POLYETHYLENE

U. G. Gafurov

Summary

It has been shown by IR-spectroscopy that during the orientational drawing of linear polyethylene at room temperature both the decrease in the coiled rotational isomers content due to chain straightening, and the rupture of macromolecules, which is evidenced by the appearance of increased number of end groups, occur at the draw ratios (λ) higher than 5, i. e. after formation of an oriented fibrillar supermolecular structure. This fact can be explained by the polymer chains being subjected to different orientational stresses during formation of fibrils and after its completion. In the case of high-temperature drawing (85°) the rate of appearance of end groups decreases sharply. The number of coiled isomers decreases already at $\lambda = 1$. In this case it is possible to attain much higher draw ratios and, accordingly, to increase the polymer strength. This is accounted for by rising mobility of macromolecules and diminishing intermolecular interaction with rising temperature.
