

УДК 539.26:541.64

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА  
ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Я. В. Генин, В. И. Герасимов, Б. М. Гинзбург  
Н. Султанов, Д. Я. Цванкин,

Переориентация полимерных образцов представляет большой интерес, поскольку она дает возможность последовательно изучить процесс образования ориентированной структуры. Этот процесс изучался в ряде работ с помощью различных методов [1–5]. Комплексные исследования с помощью рентгеновской дифракции в больших и малых углах [2, 4, 5] выявили ряд особенностей этих структурных преобразований и показали, что процесс переориентации может протекать различно, в зависимости от исходной структуры и условий деформации. Цель настоящей работы — подробно изучить структурные изменения при переориентации отожженных образцов. Исследовали преобразования структуры, происходящие в том случае, когда деформация происходила при комнатной температуре, а исходный образец подвергался предварительно длительному отжигу.

Экспериментальная часть

Как и в предыдущих работах [2, 4, 5] исследовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Изотропную пленку толщиной 2 мм растягивали при комнатной температуре на 600%, после чего отжигали в фиксированном состоянии при 100° в течение 2 час. Отожженные образцы переориентировали при комнатной температуре поперек направления первичного растяжения. После переориентации образцы вынимали из растягивающего приспособления и выдерживали в течение суток для релаксации напряжений. Рентгенограммы в больших и малых углах получали с участков одного и того же образца с различной степенью деформации. Рентгеновскую съемку одновременно в больших и малых углах производили на малоугловых камерах [6] при комнатной температуре, расстояние образец — пленка 200 и 15 мм для малых и больших углов соответственно.

Результаты и их обсуждение

Две фибрillярные подсистемы. На рис. 1 показаны рентгенограммы в больших и малых углах, характеризующие структурные переходы, при переориентации образцов из ПЭВД. Все участки, для которых были получены эти рентгенограммы, лежат вдоль осевой линии образца (помечены точками на схематическом рис. 2). Рентгенограммы, приведенные на рис. 1,  $\varrho'$ ,  $\varrho''$ , были получены для участков  $\varrho'$  и  $\varrho''$  (рис. 2), расположенных выше и ниже осевой линии.

Рассмотрим рентгенограммы в больших углах (рис. 1). Исходный образец характеризуется  $c$ -текстурой кристаллитов, ось которой направлена вдоль направления первоначального растяжения. При переориентации рефлексы, расположенные на экваторе рентгенограммы, расщепляются на две подсистемы рефлексов. В каждой подсистеме сохраняется  $c$ -текстура кристаллитов, однако оси текстуры в различных подсистемах находятся под углом друг к другу. При увеличении деформации оси отклоняются друг от

друга, и угол между ними увеличивается до тех пор пока не составит  $90^\circ$ . При этом каждая из осей проходит симметрично под углом  $45^\circ$  как к старой, так и к новой оси ориентации. При дальнейшей ориентации угол между осями текстур уменьшается, они приближаются к направлению новой оси ориентации (рис. 1,  $\delta$ ). В конце концов обе подсистемы сливаются и образуется одна общая система, обладающая с-текстурой кристаллитов с осью текстуры, совпадающей с направлением перетягивания. До сих пор речь шла о рентгенограммах, полученных для различных участков образца,

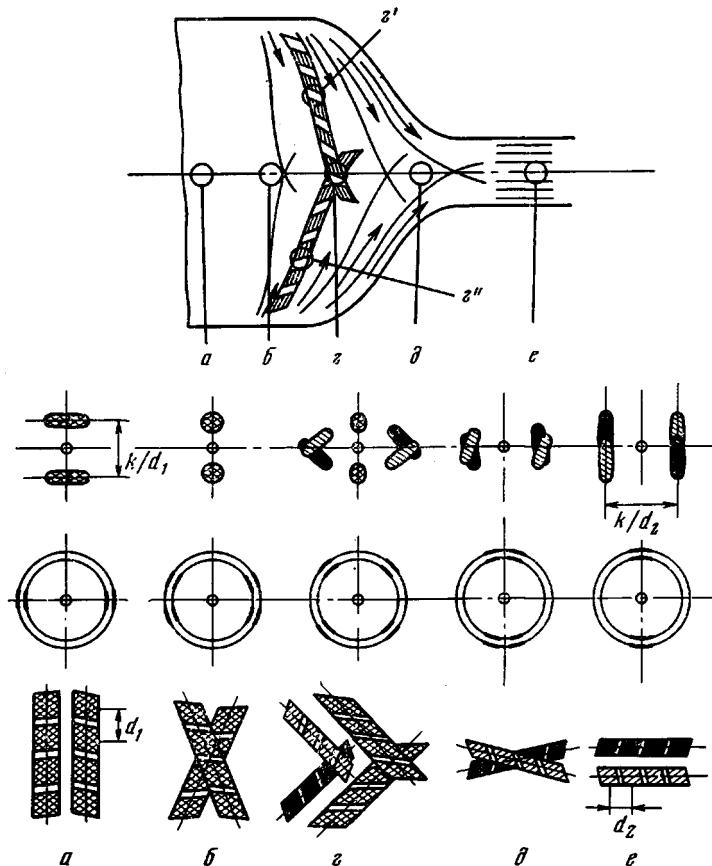


Рис. 2. Схемы образца малоугловых и широкоугловых рентгенограмм и структурные модели, иллюстрирующие процесс переориентации. Области, в которых производилась съемка, указаны на схеме кружками и обозначены буквами, соответствующими рис. 1

расположенных вдоль его осевой линии. Если же съемку производить в точках  $z'$  и  $z''$  (рис. 2), то оказывается, что в областях, лежащих выше или ниже этой линии, присутствует только одна из двух упомянутых фибрillлярных систем с с-текстурой кристаллитов. Следовательно, при переориентации возникают две отдельные группы кристаллитов, каждая со своей с-текстурой, в областях, находящихся выше или ниже осевой линии. Вблизи осевой линии эти две группы накладываются друг на друга и образуется структура, состоящая как бы из двух скрещенных с-текстур.

Рентгенограммы в больших углах, полученные от переориентированных отожженных образцов, в данной работе в основном совпадают с соответствующими рентгенограммами, характеризующими процесс переориентации неотожженных образцов [4]. Это означает, что процесс изменения ориентации кристаллитов и переориентация осей макромолекул от первоначальной оси вытяжки к перпендикулярному направлению протекает примерно

одинаково вне зависимости от того, подвергался или не подвергался отжигу первоначально ориентированный образец.

**Изменения большого периода.** На малоугловой рентгенограмме исходного образца (рис. 1, а) имеется обычный штриховой рефлекс фибриллярного типа с  $d_{\phi} = 175 \text{ \AA}$ . По мере переориентации этот рефлекс стягивается постепенно к меридиану рентгенограммы, утолщается (рис. 1, б, в) и превращается в рефлекс примерно шаровой формы, который характерен, вероятно, для слоевых структур [7] (рис. 1). При дальнейшем вытягивании

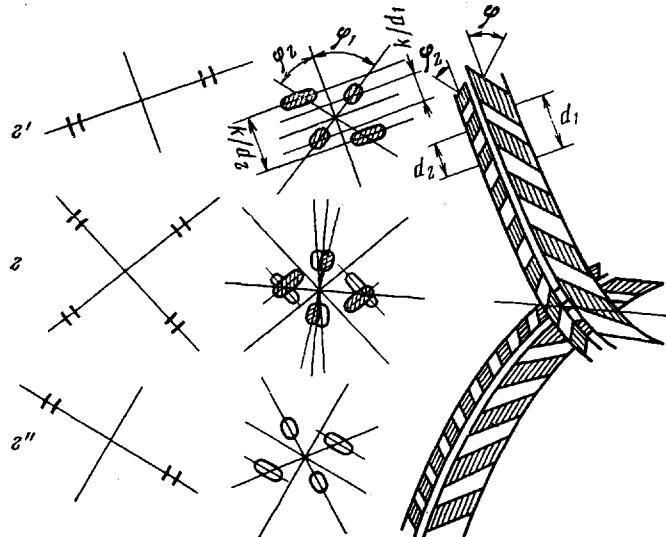


Рис. 3. Схемы рентгенограмм в больших и малых углах и структурные модели, соответствующие рентгенограммам рис. 1, е, е', е''

интенсивность этого рефлекса уменьшается и в полностью переориентированном образце, на месте этого рефлекса остается лишь тонкий и слабый штрих, расположенный на экваторе малоугловой рентгенограммы переориентированного образца (рис. 1, е). Помимо этого рефлекса на рентгенограммах, начиная со стадии, характеризуемой рис. 1, в, появляются дополнительные рефлексы, образующие фигуру в виде ромба, который отчетливо виден на рис. 1, г. Эти новые рефлексы постепенно разворачиваясь, стягиваются на меридиан, соответствующий направлению переориентации, и, в конце концов, образуют четырехточечный фибриллярный рефлекс с  $d_{\phi} = 125 \text{ \AA}$  и  $\varphi = 35^\circ$  (рис. 2).

При изучении дифракции в больших углах в предыдущем разделе было выяснено, что все макромолекулы в процессе перетягивания делятся на две группы, каждая из которых имеет свою ось текстуры. Поэтому, для интерпретации общей картины малоуглового рассеяния были получены и проанализированы малоугловые рентгенограммы от каждой из подсистем в отдельности. Рентгенограммы, полученные от областей, лежащих выше, ниже и вблизи осевой линии приведены на рис. 1, г, е', е''.

Необходимо отметить, что аналогичные наблюдения были описаны в работе [5], где переориентацию отожженных образцов из ПЭВД проводили под различными углами к направлению первоначальной вытяжки и фактически наблюдали за поведением только одной подсистемы фибрилл.

Из рентгенограммы рис. 1, г, е'' и из данных работы [5] видно, что каждой подсистеме фибрилл соответствует малоугловая рентгенограмма с четырьмя рефлексами, которые разбиваются на две пары двухточечных рентгенограмм. Для того, чтобы охарактеризовать форму этих рефлексов

необходимо вначале с помощью рентгенограммы в больших углах определить направление оси текстуры, являющейся осью фибрillы (рис. 3). Как видно из рис. 1,  $\varrho'$ , одна пара рефлексов представляет собой рентгенограмму типа наклонной двухточки [7] с  $d_{\phi} = 175 \text{ \AA}$  (рис. 3). Эта пара рефлексов, очевидно, связана, с малоугловым рефлексом исходной структуры, поскольку величина большого периода та же самая. Другая пара рефлексов представляет собой прямую двухточку с другой величиной большого периода  $d_{\phi} = 125 \text{ \AA}$ . Схемы структур, соответствующие этим двум двухточкам, приведены на рис. 3. Следует отметить, что обе структуры имеют общую ось текстуры, одно направление осей макромолекул и плоскостную текстуру кристаллитов, о характере которой можно судить по малоугловым рефлексам, которые имеют вид двухточки [7]. Однако наклоны граней кристаллитов, как и величины большого периода в двух структурах, соответствующих двум разным двухточкам различны. Наклонная двухточка с  $d = 175 \text{ \AA}$ , согласно расчетам [7], примерно соответствует  $bt/a = 1,0-1,5$  и для  $t \approx 1,5$ ,  $b/a = 0,7-1,0$ , где  $a$ ,  $b$  и  $t$  – поперечный и продольный размер и тангенс угла скоса соответственно. Для прямой двухточки  $bt/a = 0,4-0,6$  и  $t = 0,76$ ,  $b/a = 0,5-0,8$ , т. е. различаются также и поперечные размеры кристаллитов в обеих структурах. Как видно из снимков на рис. 1,  $\varrho'$ ,  $\varrho''$ , строение подсистем, расположенных по разные стороны от осевой линии, совершенно одинаково за исключением направления оси текстуры.

Возвращаясь теперь к малоугловой рентгенограмме, полученной с центральной линии рис. 1,  $\varrho$ , можно ее интерпретировать, как состоящую из двух рентгенограмм от разных подсистем, складывающихся вблизи средней линии образца. Очевидно, что рефлекс примерно шаровой формы, образовавшийся из исходного малоуглового рефлекса (рис. 1,  $\varrho$ ), состоит из двух наклонных двухточек  $d = 175 \text{ \AA}$  и представляет собой слившуюся наклонную четырехточку. Другое распределение интенсивности в виде ромба образовалось из двух прямых двухточек с  $d_{\phi} = 125 \text{ \AA}$ . Два рефлекса с различной величиной большого периода образуются вследствие того, что перетягивался отожженный образец. Большой период отожженного образца  $d = 175 \text{ \AA}$  больше, чем большой период, образующийся при перетягивании при комнатной температуре  $d = 125 \text{ \AA}$ . Рефлексы, соответствующие периоду  $d = 125 \text{ \AA}$ , остаются в конце концов в переориентированной структуре, в то время как рефлексы с  $d = 175 \text{ \AA}$  постепенно слабеют и исчезают.

**Преобразование малоугловых рефлексов из фибрillярного типа в слоевые.** Рассмотрим подробнее процесс превращения исходного штрихового малоуглового рефлекса рис. 1,  $a$  в рефлекс шаровой формы рис. 1,  $\varrho$ . Это превращение происходит постепенно без изменения величины большого периода. Оно представляет большой интерес, поскольку связано с изменением формы кристаллита. В исходном образце большой период расположен вдоль оси текстуры, совпадающей с направлением осей макромолекул. При увеличении степени деформации оси макромолекул и, соответственно, оси фибрill постепенно отклоняются от первоначального направления и, в конце концов, поворачиваются на  $90^\circ$ . Вместе с тем центр рассматриваемого рефлекса остается все время на одном месте – на оси, соответствующей начальному направлению осей макромолекул. Это означает, что положение грани кристаллита, нормаль к которой направлена на центр рефлекса, также остается неизменным. Поскольку ось фибрillы все время поворачивается, то соответственно угол между осями макромолекул и нормалью к грани также все время растет. Следовательно, по мере перетягивания, кристаллит из прямоугольного параллелепипеда превращается в косоугольный, причем величина скоса, характеризуемая углом  $\varphi$  между нормалью к грани кристаллита и осью фибрillы, все более увеличивается. Происходящий процесс похож на сдвиговую деформацию кристаллита, если направление сдвига совпадает с направлением макромолекул. В результате такого «сдвига» кристаллит постепенно превращается в пластину, где

К статье Я. В. Генина

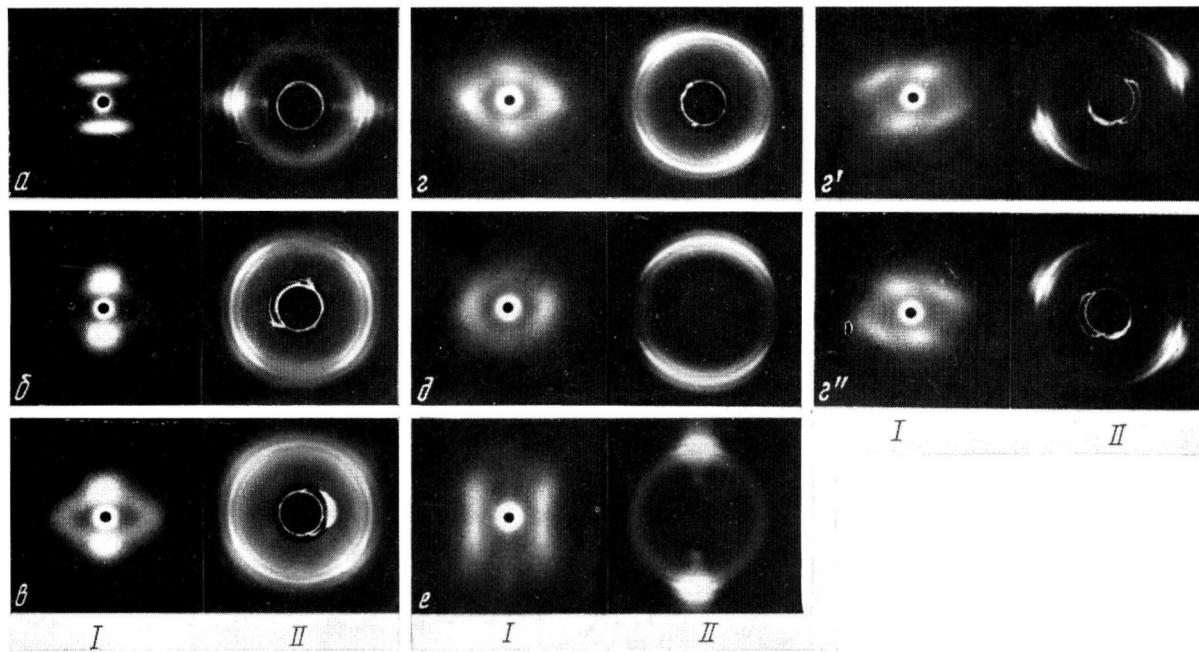


Рис. 1. Рентгенограммы в малых (I) и больших (II) углах, полученные с различных участков переориентированного образца:

*a* — исходный образец, *b*—*d* — промежуточные стадии, *e* — переориентированный образец. Направление первоначальной переориентации — вертикальное; переориентации — горизонтальное

оси макромолекул проходят приблизительно вдоль плоскости пластины (рис. 4). В работе [7] было выяснено, что общим параметром, влияющим на форму малоуглового рефлекса, является величина  $bt/a$ . Поскольку при увеличении скоса растет  $\varphi$  и  $t = \operatorname{tg} \varphi$ , то  $bt/a$  — увеличивается. Это увеличение обуславливает изменение формы рефлекса от штрихового к шарообразной. Следовательно, в процессе переориентации постепенное изменение формы рефлекса с  $d = 175 \text{ \AA}$  характеризует плавный переход формы кристаллита от параллелепипеда к пластине. Рассмотренный выше процесс перехода от рефлекса фибрillлярного типа к слоевому рефлексу отличается от ранее изученного случая усадки ориентированных образцов полиэтилена [7]. При усадке фибрillлярная структура переходит в слоевую за счет изменения размеров кристаллитов, при переориентации — только из-за изменения формы. При переориентации другая пара рефлексов с  $d = 125 \text{ \AA}$ , как отмечалось выше, имеет форму прямой двухточки, и, следовательно, характеризует фибрillлярную структуру с кристаллитами в виде параллелепипедов. Можно предположить, что в процессе перетягивания образовавшиеся пластины раскалываются на отдельные блоки, которые образуют другую систему фибрill с  $d = 125 \text{ \AA}$ .

На основании рентгенографических результатов, полученных при изучении процессов переориентации ориентированных образцов из ПЭВД, можно следующим образом представить структурные преобразования, происходящие при этом в полимере. В процессе переориентации в образце образуются две области, расположенные по разные стороны от осевой линии. Каждая из этих областей состоит из фибрillлярных подсистем с плоскостной с-текстурой кристаллитов, которые разворачиваются вдоль направления деформации. Кроме того, вблизи осевой линии образца проходит область, где эти фибрillлярные подсистемы накладываются друг на друга. Направление скоса кристаллитов в подсистемах показывает, что в областях, расположенных по разные стороны от осевой линии, действуют как бы сдвиговые деформации, которые вызываются более быстрым соскальзыванием областей, расположенных ближе к «шейке». По такому механизму протекает переориентация как отожженных, так и неотожженных образцов ПЭ. Разница в поведении этих двух типов образцов заключается в изменении величины большого периода. В случае отожженных образцов большой период исходных пленок определяется температурой отжига, при переориентации — температурой среды, т. е. комнатной температурой. В неотожженных образцах первоначальная вытяжка и переориентация проводятся при одной температуре, поэтому величина большого периода в этом случае не меняется.

### Выводы

- Показано, что при переориентации пленок полиэтилена высокого давления возникают две области с разным направлением осей текстур, расположенные по разные стороны от осевой линии. Вблизи осевой линии

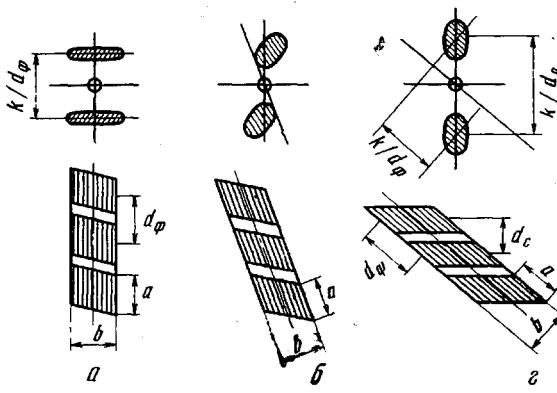


Рис. 4. Схема преобразования малоуглового рефлекса фибрillлярного типа в слоевой при увеличении перекоса кристаллитов. Буквы *a*, *b*, *в* под схемами соответствуют обозначениям рис. 1

эти области накладываются друг на друга. При увеличении деформации происходит постепенный разворот фибрillы и макромолекул.

2. Переход от малоугловых рефлексов фибрillярного типа к слоевым рефлексам в данном случае осуществляется в результате сдвиговой деформации прямоугольного кристаллита и превращения его в вытянутую пластину.

3. Различие в поведении отожженных и неотожженных образцов при переориентации состоит в том, что величина большого периода у отожженных образцов меняется, а у неотожженных — остается постоянной.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17 V 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hendus, Kolloid-Z., 165, 32, 1959.
2. В. С. Куксенко, С. Низамидинов, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., А9, 2352, 1967.
3. A. Keller, J. G. Rider, J. Mater. Sci., 1, 389, 1966.
4. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., Б12, 653, 1970.
5. Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А13, 2691, 1971.
6. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
7. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А12, 2652, 1970.

---

#### X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE REORIENTATION OF POLYETHYLENE

*Ya. V. Genin, V. I. Gerasimov, B. M. Ginzburg,  
N. Sultanov, D. Ya. Tsvankin*

#### Summary

A study has been made of the structural transformations occurring during reorientation of annealed polyethylene samples. During deformation two regions with differently oriented texture axes are formed in the sample above and below the middle line. Near the axial line the regions superimpose one upon the other. With increasing deformation, fibrils and macromolecules gradually turn. As stretching proceeds, the small angle reflections of fibrillar type change to layer ones. This is due to the fact that owing to shear deformations, rectangular crystallites change to elongated plates. At large deformations a fibrillar structure is formed again. The difference in the behavior of annealed and unannealed samples is that in the case of the former the long period value varies, whereas for the latter its value is constant.