

УДК 541.64:552.125

ТЕПЛОВАЯ УСАДКА ПОЛИЭТИЛЕНА
С ПЛОСКОСТНОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ КРИСТАЛЛИТОВ

Я. В. Генин, В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин

Исследование с помощью дифракции рентгеновых лучей в малых и больших углах структурных изменений, происходящих при усадке ориентированных образцов полиэтилена с плоскостной текстурой и параллельным расположением скосов кристаллитов показало, что на первом этапе усадки фибрillярная структура превращается в слоевую. При этом происходит поворот макромолекул и кристаллитов вокруг оси *b*, расположенной нормально к плоскости пленки, и рост поперечных размеров кристаллитов. На втором этапе усадки система слоев закручивается вокруг оси *b*, сохраняющей положение, перпендикулярное плоскости образца. Образуется структура, состоящая как бы из параллельных спирально закрученных систем слоев, проходящих нормально к пленке. Дальнейшее повышение температуры усадки приводит к появлению изотропной структуры, выявленной рентгенографически. Особенности пластической деформации кристаллитов связаны с существованием в них определенных плоскостей складывания макромолекул.

При деформации блочных полимеров происходят изменения на различных уровнях структурной организации: деформируются и распадаются сферолиты, ориентируются и разрушаются кристаллиты, происходят фазовые превращения в кристаллической решетке. При изучении блочных полимеров с помощью рентгеновской дифракции обычно не удается проанализировать элементарные деформационные процессы, происходящие в полимере, поскольку рентгеновская дифракция дает усредненную картину с достаточно большого объема образца.

Для выяснения деталей структурных преобразований, происходящих в полимерах при различных воздействиях на них, обычно используют образцы, обладающие по возможности «простой» неусредненной структурой в исходном состоянии. Хорошим примером исследования простых структур является серия работ по деформации монокристаллов [1–3]. Наиболее распространенным способом «упрощения» структуры блочного полимера является одноосная вытяжка образцов. В этом случае обычно образуется аксиальная текстура, в которой одна кристаллографическая ось, связанная с направлением макромолекулы, ориентируется вдоль направления вытяжки, а две другие оси кристаллитов расположены изотропно вокруг этого направления [4] (рис. 1, I). Часто одноосно ориентированные образцы используются для определения кристаллической структуры полимера.

Дальнейшее упрощение структуры полимера может быть достигнуто путем одноосного сжатия растянутых образцов [5]. При сжатии пленок полиэтилена (ПЭ) кристаллиты, расположенные осью с вдоль направления растяжения, разворачиваются вокруг этой оси так, что кристаллографическая ось *a* ориентируется нормально к плоскости пленки, а ось *b* располагается в плоскости образца (рис. 1, II). В данном случае фиксируется уже направление трех осей кристаллитов и образуется плоскостная текстура. Однако в случае давления кристаллиты занимают два положения,

при которых скосенные грани кристаллита направлены в различные стороны относительно плоскости образца (рис. 1, III). Это следует из анализа малоугловых рентгенограмм [6]. Если же одноосно растянутые образцы подвергнуть сдвиговой деформации вдоль оси текстуры, то получится структура, в которой также, как и в случае давления, направление всех трех кристаллографических осей фиксировано. Однако структура образцов, полученных сдвиговой деформацией, отличается от структуры, получающейся при давлении. При сдвиговой деформации в плоскости пленки кроме оси c лежит ось a , а ось b нормальна к плоскости пленки [7]. Кроме

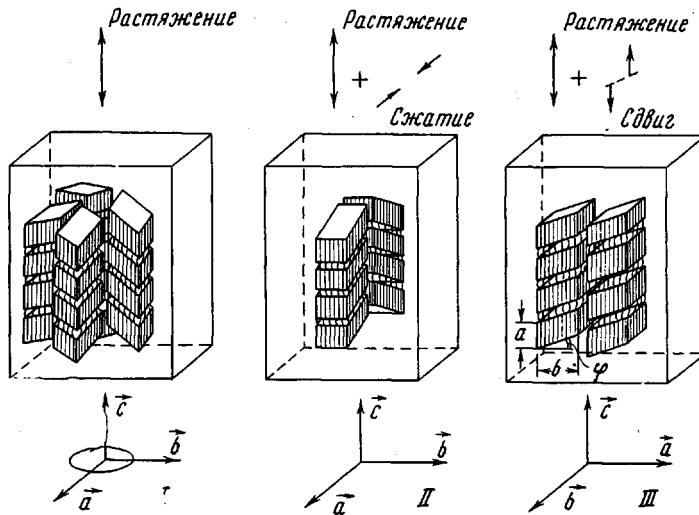


Рис. 1. Схема образования кристаллических структур в ориентированном полиэтилене

того скосы всех кристаллитов направлены в одну сторону, т. е. все кристаллиты в макрообразце имеют одинаковую ориентацию (рис. 1, III). Это, в свою очередь, упрощает рентгенограммы и позволяет проанализировать ряд эффектов, которые было невозможно выделить при изучении одноосно растянутых образцов [7] из-за наложения рефлексов от кристаллитов с различной ориентацией. Цель данной работы — изучение с помощью дифракции рентгеновых лучей в больших и малых углах структурных изменений, происходящих при тепловой усадке ориентированных образцов ПЭ, подвергнутых сдвиговой деформации.

Экспериментальная часть

В данной работе использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Образцы готовили следующим образом: изотропную пленку толщиной 200 мкм растягивали при комнатной температуре на 600—700% до образования c -текстуры кристаллитов (рис. 2, а). На малоугловых рентгенограммах от этих образцов имеется четырехточечный рефлекс фибрillярного типа, соответствующий большому периоду $d = 105 \text{ \AA}$. Получившаяся c -текстура является аксиальной, так как оси a и b распределены изотропно относительно оси текстуры. Размеры кристаллитов вдоль осей a , b и c , определенные по ширине большеглавловых рефлексов, соответственно равны 47, 60 и 60 \AA . После того, как эти образцы были подвергнуты сдвиговым деформациям (рис. 2, б), происходят следующие изменения в структуре. В малых углах вместо четырехточечного образуется двухточечный рефлекс фибрillярного типа. Величина большого периода при сдвиге не меняется и остается равной 105 \AA . Не меняется и величина кристаллита ($\sim 60 \text{ \AA}$) вдоль оси c , определенная по ширине рефлекса $0 \rightarrow 002$ в больших углах. На большеглавловых рентгенограммах c -текстура кристаллитов вместо аксиальной приобретает характер плоскостной с преимущественным направлением оси a вдоль плоскости пленки и b — нормально к ней. Размеры кристаллитов вдоль осей a и b уменьшаются и становятся равными 40 и 50 \AA . Уменьшение попечернических размеров кристаллитов качественно коррелирует с увеличением длины мало-

углового рефлекса вдоль слоевой линии поперек меридиана. Заметим, что в результате сдвиговой деформации значительно уменьшается дисперсия в ориентации макромолекул (кристаллографических осей c) относительно оси текстуры.

После сдвиговой деформации образцы отжигали в зажатом состоянии при 110° в течение 2 час. При этом происходит увеличение большого периода со 105 до 154 Å. Малоугловые рефлексы вместо двухточки фибрillлярного типа приобретают черты наклонной двухточки (рис. 3, a). Это свидетельствует об увеличении размеров

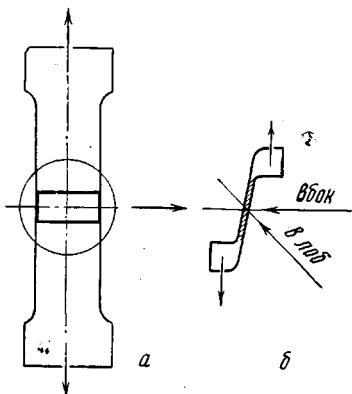


Рис. 2. Схема получения образцов с плоскостной ориентацией кристаллитов, склоненных в одном направлении

структурь поперек оси текстуры. Именно в этом же направлении изменяются размеры кристаллитов, измеренные по большим углам. Они увеличиваются и оказываются равными вдоль оси a — 72, вдоль оси b — 122, а вдоль оси c — 82 Å. Отжиг способствует выявлению плоскостного характера текстуры. Об этом свидетельствует анизотропия в распределении рефлекса 020 (рис. 5) и в более четкой двухточечной рентгенограмме в малых углах.

Перетянутые и отожженные образцы служили исходными при изучении процесса усадки. Усадку проводили в свободном состоянии (с незажатыми концами) при различных температурах. При фиксированной температуре пленки выдерживали 2 часа, после чего температуру снижали до комнатной. Рентгеновскую съемку проводили при комнатной температуре. Рентгенограммы в малых и больших углах были получены одновременно на малоугловой камере [9]. Кроме того, рентгенограммы в больших углах снимали на камере РКВ-86А (аппарат УРС-55). Для изучения ориентации кристаллитов и размеров областей когерентного рассеяния использовали дифрактометр УРС-50И (излучение CuK_α , фильтрованное Ni). Распределение интенсивности на малоугловых рентгенограммах определяли с помощью фотометрирования на микрофотометре МФ-4.

Результаты и их обсуждение

Рентгенограммы в малых и больших углах, снятые «в лоб» (рис. 2, б) с образцов, усаженных при различных температурах, показаны на рис. 3. Исходные образцы дают двухточечную малоугловую рентгенограмму фибрillлярного типа [7]. При повышении температуры усадки от 110 до 114° происходит преобразование рефлексов фибрillлярного типа в слоевые рефлексы, направленные вдоль радиуса рентгенограммы [7]. Формирование слоевого рефлекса в форме капли заканчивается примерно при 114 – 116° (рис. 3, g – $д$). В интервале температур усадки 116 – 120° слоевой малоугловой рефлекс начинает размываться по кругу, причем размытие рефлекса происходит только по часовой стрелке, другая же сторона рефлексов остается с резким краем (рис. 3, $д$ – $ж$). При температуре выше $120,5^\circ$ слоевой рефлекс полностью преобразуется в кольцевой. На рентгенограммах в больших углах (рис. 3) имеется переход от c -структурь кристаллитов исходного образца к структуре, в которой рефлексы 200 расположены около меридиана рентгенограммы, т. е. кристаллографические оси a лежат приблизительно вдоль оси образца (a -текстура). Усадка при 112 – 114° сопровождается перемещением максимума рефлексов по дебаевским кольцам. Повышение температуры усадки до 116 – 120° приводит не только к перемещениям центра рефлексов по дебаевским кольцам, но и к азимутальному размытию этих рефлексов. Причем, размытие рефлексов в больших углах, так же как это имело место в малых углах, происходит только

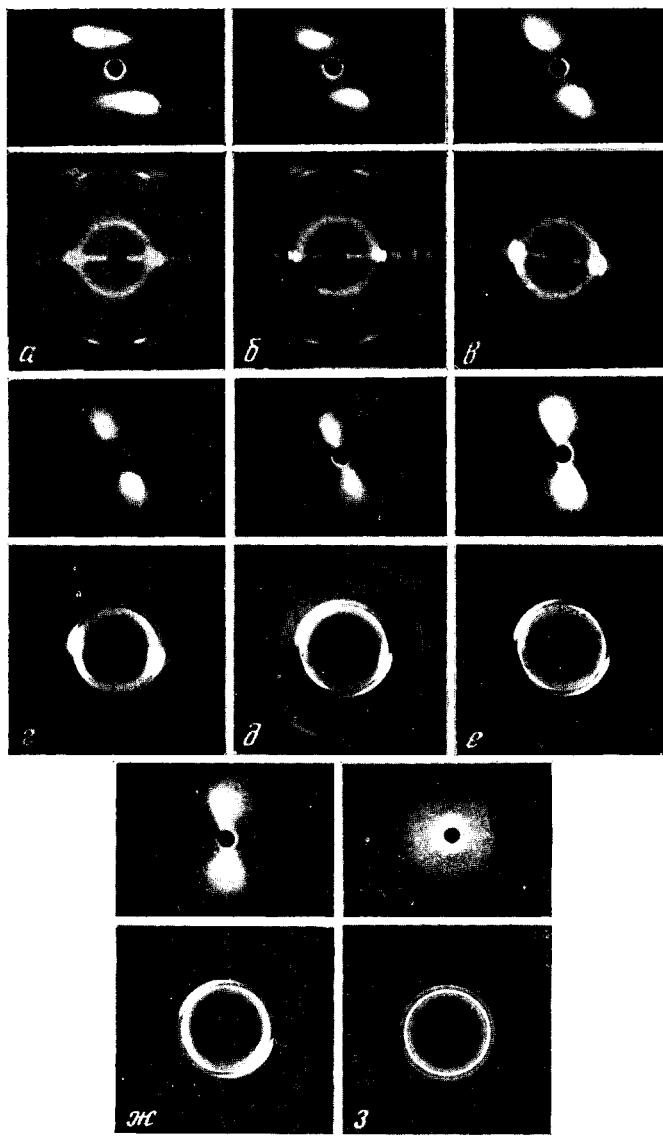


Рис. 3. Рентгенограммы в малых и больших углах от усаженных образцов полиэтилена с плоскостной ориентацией кристаллитов; ось образца расположена вертикально; направление съемки — в лоб. Температура усадки, °С: *a* — 110; *b* — 112 (без усадки), *c* — 114; *d* — 116, *e* — 118, *ж* — 120, *з* — 120,5.

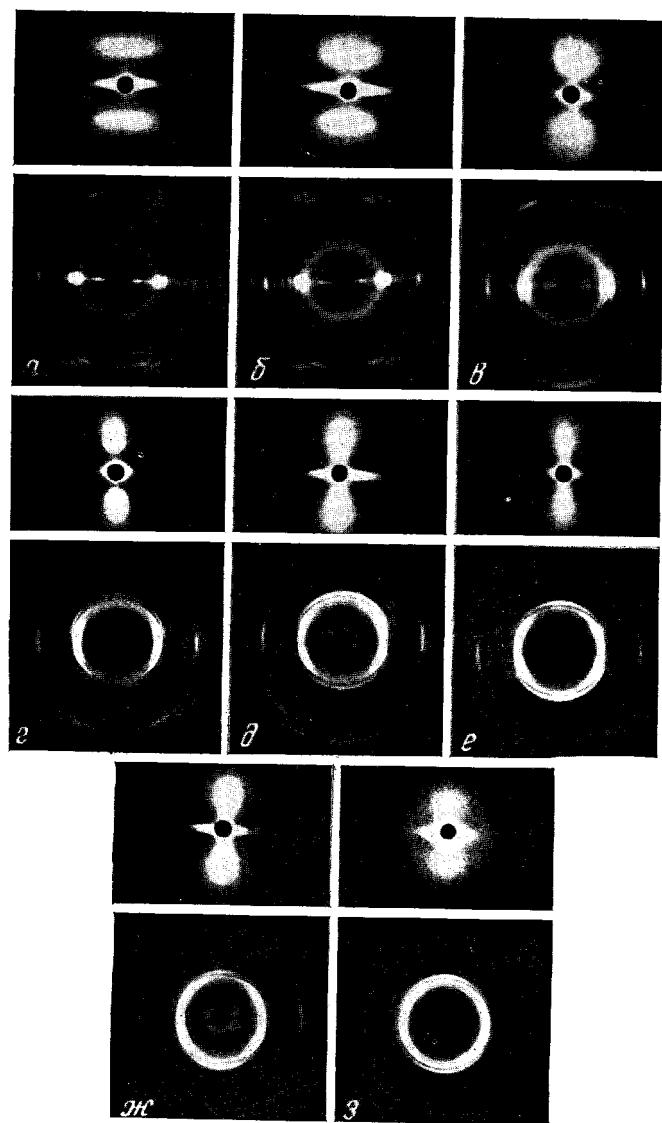


Рис. 4. То же, что и рис. 3; направление съемки вбок

в одну сторону от максимума рефлексов. После отжига при $120,5^\circ$ рентгенограммы как в малых, так и в больших углах, имеют практически изотропный вид с равномерно зачерненными кольцами.

Для определения трехмерного распределения интенсивности малоугловых и большеугловых рефлексов все образцы снимали два раза. Один раз — «в лоб», другой раз — «вбок» (рис. 2, б). При съемке вбок образцы ориен-

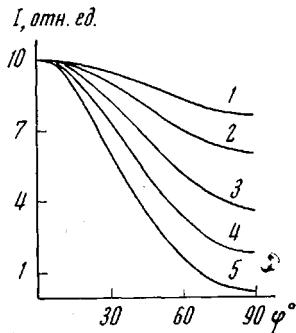


Рис. 5

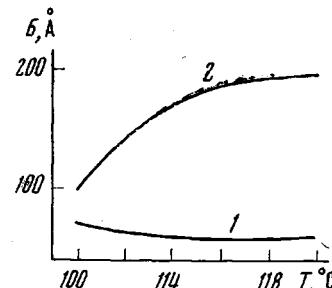


Рис. 6

Рис. 5. Изменение интенсивности большеуглового рефлекса 020 в зависимости от величины угла (φ) между направлением на этот рефлекс и нормалью к плоскости пленки

Температура усадки образцов, $^\circ\text{C}$: 1 — 110, 2 — 112 (без усадки), 3 — 112, 4 — 114, 5 — 116

Рис. 6. Зависимость величины кристаллитов (B) от температуры усадки вдоль кристаллографических осей a [200] (1) и b [020] (2)

тировали относительно рентгеновского пучка таким образом, чтобы сфера отражения проходила через максимум малоугловых рефлексов. На рис. 4 показаны рентгенограммы в малых и больших углах при съемке вбок с тех же образцов, которые использовались при съемке рентгенограмм (рис. 3). Все эти рентгенограммы имеют симметричный вид. Малоугловые снимки также, как и на рис. 3, характеризуют переход от фибрillлярных максимумов, вытянутых примерно вдоль слоевой линии к рефлексам слоевого типа, направленным по радиусу к центру. Изменение положения рефлексов в больших углах показывает постепенный переход от c -текстуры к a -текстуре. При $116-120,5^\circ$ также происходит постепенное размывание текстуры. Однако в отличие от рентгенограмм, снятых в лоб (рис. 3), при съемке вбок рентгенограммы, соответствующие максимальной температуре $120,5^\circ$, сохраняют остатки ориентации и текстуры как в малых, так и в больших углах.

Ориентация кристаллографических осей. Как отмечалось ранее [7], полимерные образцы, дающие на малоугловой рентгенограмме двухточечные рефлексы фибрillлярного типа, обладают плоскостной текстурой. Однако плоскостная текстура в таких образцах не полная, и лишь в небольшой степени отличается от равномерного распределения ориентаций, характерного для аксиальной текстуры. Характер распределения рентгенографических осей a и b относительно плоскости пленки изучали с помощью дифрактометра УРС-50И. Образцы с квадратным сечением (стопка из нескольких пленок) помещали на ось гониометра. Коллимирующие щели выбирали таких размеров, чтобы образец «купался» в пучке. Это делалось для того, чтобы исключить поправки на поглощение при изменении ориентации образца. Затем при неподвижном счетчике, установленном на определенном рефлексе (угле 2θ), образец вращали вокруг оси гониометра и записывали изменение интенсивности данного рефлекса в зависимости от поворота образца. Результаты измерений приве-

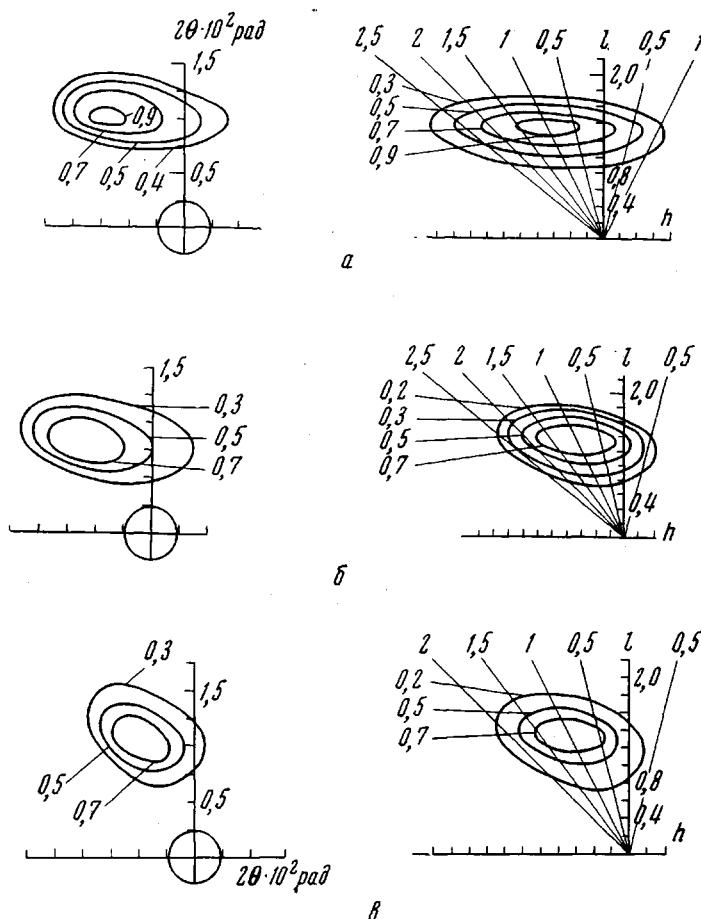


Рис. 7. Экспериментальные (слева) и теоретические (справа) диаграммы распределения интенсивности. Теоретические диаграммы рассчитаны при значениях $bt/a = 0,4$ (а, δ'); $0,6$ (б); $0,8$ (ε); $1,4$ (ε); $1,8$ (δ'')

дены на рис. 5. По оси абсцисс откладывается угол, отсчитываемый от перпендикуляра к пленке. На рисунке приведено угловое распределение интенсивности для рефлекса 020 , т. е. для кристаллографической оси b . Исследовали образцы, начиная с отожженного при 110° и кончая усаженными при 114° , т. е. до тех пор, пока оси макромолекул незначительно отклоняются от оси образца. При больших отклонениях от c -текстурной ориентации рефлексы 200 и 020 выходят из экваториальной плоскости и изучение распределения ориентаций в этом случае становится трудной задачей.

Размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов β и изменение их при усадке вдоль различных кристаллографических направлений определяли по интегральной полуширине соответствующих дифракционных максимумов D на дифрактограммах, полученных на дифрактометре. Для учета инструментального уширения линий использовали образцы уротропина соответствующей формы. Оценку эффективных размеров кристаллитов проводили по одному порядку отражения без учета нарушений кристаллографической решетки по формуле

$$\beta = \lambda / D \cdot \cos \theta,$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол рассеяния.

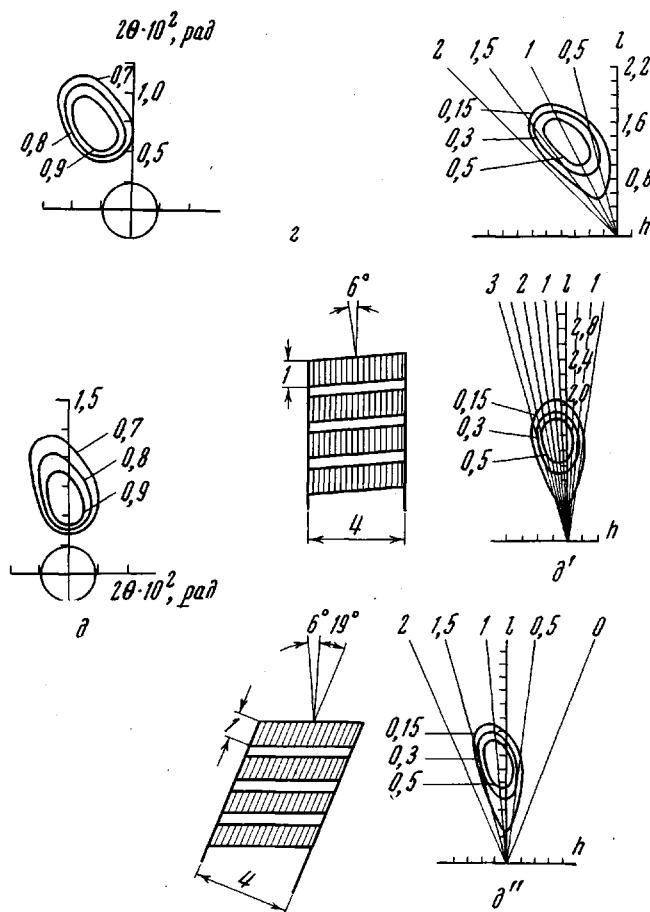


Рис. 7, г, з

Изменение размеров областей когерентного рассеяния вдоль кристаллографических осей a и b в зависимости от температуры усадки приведено на рис. 6.

Расчет дифракции на моделях и сравнение с экспериментом. Для интерпретации картин малоуглового рассеяния были проведены расчеты дифракции на модели, представляющей собой линейную систему из кристаллитов, имеющих вид скосенных параллелепипедов. Расчеты проводили по схеме, подробно проанализированной в работе [7]. В отличие от [7] вычисления проводили для случая неусредненной структуры типа плоскостной текстуры, т. е. рассчитывали дифракцию от системы одинаково расположенных фибрill. Как было выяснено в [7], основным параметром, влияющим на распределение интенсивности является bt/a . Здесь a и b — размеры кристаллита в перпендикулярных направлениях, а $t = \operatorname{tg} \varphi$ — характеристика «скосленности» кристаллита (рис. 1, III). Расчеты проводили при вариации bt/a и ряда других параметров. После расчета были отобраны серии теоретических диаграмм распределения интенсивности, аналогичные экспериментальным диаграммам. Из рис. 7 видно, что теоретические кривые достаточно хорошо моделируют основные черты экспериментальных диаграмм. В результате такого сравнения теоретических и экспериментальных результатов для каждого этапа обработки и усадки были определены величины bt/a . Кроме того, величины φ и $t = \operatorname{tg} \varphi$ определяли отдельно по направлению из центра рентгенограммы на центр малоуглового рефлекса. Далее вычисляли b/a — величину, характеризующую форму кристаллита.

Остановимся подробнее на интерпретации малоуглового рефлекса слоевого типа, который показан на рис. 3, ж, а его диаграмма распределения интенсивности приведена на рис. 7, д. Рефлекс такого типа можно получить при рассеянии на двух различных структурах, отличающихся значением параметров t и bt/a и направлением оси, вдоль которой расположены кристаллиты. В первом случае кристаллиты характеризуются малым значением параметров $t = 0,1$ и $bt/a = 0,4$ и расположением вдоль оси образца. Во втором случае величины t и bt/a имеют большие значения

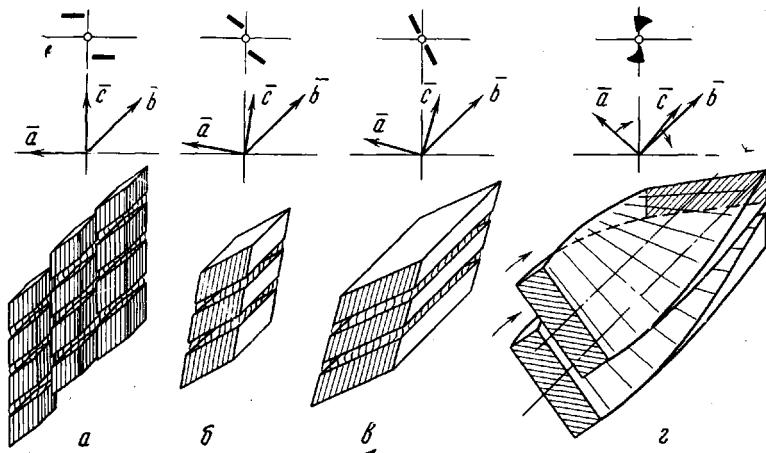


Рис. 8. Схематическое изображение структурных преобразований, проходящих при тепловой усадке образцов полиэтилена с плоскостной ориентацией кристаллитов. Сверху показан вид соответствующих малоугловых рефлексов и ориентация кристаллографических осей

(0,46 и 1,8 соответственно), а кристаллиты расположены вдоль оси, несколько наклоненной относительно оси образца. Обе модели схематически изображены на рис. 7, д', д''. Важно отметить, что несмотря на различие значений t , в обеих моделях остается приблизительно одинаковым отношение b/a , т. е. отношение поперечного и продольного размеров кристаллитов.

Таким образом, малоугловой рефлекс слоевого типа, направленный вдоль радиуса рентгенограммы, характеризует структуры в веществе, у которых поперечные размеры превосходят продольные. Форма такого рефлекса слабо зависит от характера боковых граней рассеивающих структур.

Преобразование фибрillярной структуры в слоевую. На основании результатов, полученных с помощью дифракции рентгеновых лучей в больших и малых углах, процесс усадки образцов ПЭ с плоскостной текстурой кристаллитов можно представить следующим образом (рис. 8).

Исходные образцы состоят из системы кристаллитов с поперечными размерами (вдоль осей a и b) 72 и 122 Å, размером вдоль оси текстуры 82 Å и большим периодом $d = 154$ Å. Макромолекулы направлены вдоль оси образца (рис. 8, а). Кристаллиты имеют вид скосленных параллелепипедов. Направление нормали к скосленной грани, определяемое по направлению на максимум малоуглового рефлекса, образует угол $\sim 37^\circ$ с осью образца. Скосенная грань расположена нормально относительно плоскости образца (плоскости (ac)), т. е. проходит вдоль кристаллографической оси b . Исходные образцы обладают достаточной дисперсией направлений осей a и b (рис. 5, кривая 1). Если бы текстура была полностью аксиальной, то линии на рис. 5 были бы параллельны оси абсцисс. Соответственно

малоугловые рентгенограммы, снятые вбок с образцов, наклоненных под равными углами в плоскости (*ac*), показывают, что малоугловой рефлекс (рис. 3, *a*) в обратном пространстве имеет вид дуг с центром на оси текстуры. По мере усаживания направление осей макромолекул начинает изменяться. Это следует из того, что рефлекс 200 на большеугловых рентгенограммах, расположенный в исходном образце на экваторе, при увеличении температуры начинает перемещаться по дебаевскому кольцу к меридиану рентгенограммы (рис. 3). Соответственно начинает увеличиваться угол между направлением макромолекул и осью образца. При значительных степенях усадки (120°) этот угол составляет $55\text{--}60^\circ$ (рис. 8, *г*). Вместе с наклоном макромолекул изменяются направления нормалей к скошенной грани, которая определяется по направлению на максимум рефлекса на малоугловых рентгенограммах (меняется ориентация самой грани). Угол между нормалью и осью образца уменьшается с 37° в исходном образце до $\sim 10^\circ$ в усаженном при 120° , т. е. происходит разворот грани примерно на 30° . Поскольку наклон макромолекул опережает разворот скошенной грани кристаллита, то это, как видно из рис. 8, приводит к увеличению скошенности кристаллита и вместе с этим увеличиваются *t* и bt/a . Здесь важно отметить, что скошенность кристаллитов увеличивается за счет поворота макромолекул только вокруг одной оси *b*, нормальной к плоскости образца. Это доказывается тем, что положение рефлексов 020 в процессе усадки не меняется (рис. 4). Разворот и деформация кристаллитов при усадке сопровождаются изменением их размеров. При повышении температуры усадки от 110 до 114° происходит преобразование малоуглового рефлекса фибрillярного типа в рефлекс слоевого типа. Это соответствует увеличению параметра bt/a от 04 до $1,4$. В этом интервале температур происходит существенное улучшение плоскостной текстуры, т. е. уменьшается разброс в ориентации осей *a* и *b* относительно плоскости пленки (рис. 5). Этот факт отражается и на малоугловых рентгенограммах. Если исходный образец имел малоугловые рефлексы, размытые по дуге относительно оси образца, то на рентгенограмме рис. 3, *г* (114°) усаженный образец имеет малоугловой рефлекс, лежащий только в плоскости, совпадающей с плоскостью пленки, а малоугловые рентгенограммы, снятые вбок и в лоб, имеют одинаковый вид (рис. 3, *г*, 4, *г*). Как видно из рентгенограмм рис. 3, 4, плоскостная ориентация сохраняется и при дальнейшем увеличении температуры. Начиная от 114° по малоугловым рентгенограммам, можно с уверенностью сказать о наличии трехмерных слоевых образований, т. е. таких структур, у которых размеры поперек оси образца превышают размеры вдоль этой оси. Это подтверждается и существенным ростом размеров областей когерентного рассеяния вдоль оси *b* (рис. 6), нормальной к оси образца. При дальнейшем увеличении температуры усадки ($114\text{--}120^\circ$) слоевая структура сохраняется и происходит лишь увеличение ее поперечных размеров (рис. 8).

Имеется хорошая корреляция между данными, полученными из рентгенограмм в малых и больших углах. Используя результаты, дающие направление макромолекул и направление слоя в образцах, усаженных при 120° , можно показать, что кроме оси *b* нормально к ней в плоскости слоя лежит ось 201 (рис. 9). Измеряя кристаллиты по полуширине рефлекса 201, мы можем получить величину слоя вдоль направления, перпендикулярного *b*. Оказывается, что размеры кристаллитов вдоль направления 201 имеют ту же величину и вдоль оси *b*, т. е. ~ 200 Å. Интересно, что

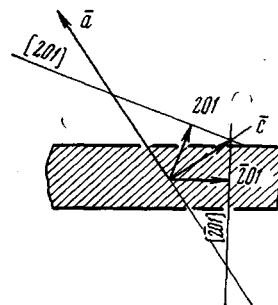


Рис. 9. Расположение кристаллографических осей относительно плоскости слоя в образце, усаженном при 120°

рефлексы 201 с тем же межплоскостным расстоянием, что и 201 располагаются приблизительно перпендикулярно к плоскости слоя. Полуширина этого рефлекса соответствует размеру кристаллита ~ 60 Å, т. е. близка к размеру кристаллитов вдоль оси *a*. Таким образом, рентгенограммы в малых и больших углах показывают, что при усадке образуются слоевые структуры, у которых размеры вдоль двух из трех взаимно перпендикулярных направлений значительно превышают размеры вдоль третьего направления. Макромолекулы составляют значительный угол с нормалью к поверхности слоя и почти параллельны плоскости слоя.

Разворот слоевых систем. Как уже отмечалось выше, начиная с температуры усадки 116° , на малоугловых рентгенограммах, снятых в лоб (рис. 3, *δ*—*ε*), появляется размытие малоуглового рефлекса по кольцу вокруг центра рентгенограммы. С ростом температуры это размытие увеличивается и, наконец, при $120,5^\circ$ слоевой рефлекс полностью преобразуется в кольцевой малоугловой рефлекс. Съемки образцов вбок показывают, что на соответствующих малоугловых рентгенограммах (рис. 4) размытия рефлекса не наблюдается. Отсюда следует, что размытие малоуглового рефлекса происходит только в плоскости пленки (плоскости (*ac*)) вокруг кристаллографической оси *b*. Рентгенограммы в больших углах показывают аналогичное поведение рефлексов, т. е. происходит размытие рефлексов по дебаевским кольцам вокруг кристаллографической оси *b*. Существенно отметить два момента. Во-первых, размытие рефлексов как в больших, так и в малых углах происходит не одинаково по обе стороны от максимума рефлекса, а лишь в одну сторону. Другой край рефлексов остается резким. Во-вторых, величина большого периода при разориентации малоуглового рефлекса не меняется и остается равной межслоевому большому периоду. Такое поведение дифракционных картин может быть объяснено либо образованием в процессе рекристаллизации новых структур с тем же большим периодом и повернутыми относительно исходных, либо, что более вероятно, закручиванием исходных структур вокруг оси *b* (рис. 8, *г*). Поскольку при закручивании на малоугловых рентгенограммах соответствующий малоугловой рефлекс имеет дискретный максимум это означает, что скручиваются не отдельные слои, а стопка слоев с сохранением среднего межслоевого большого периода (рис. 8, *г*). При этом образуются структуры типа радиуса сферолита. Как известно [9], в сферолите ПЭ вдоль радиуса расположена кристаллографическая ось *b* и вокруг этой оси происходит спиральное закручивание ламеллярных (плоскостных) структур. В нашем случае все радиусы расположены приблизительно параллельно друг к другу и нормально к плоскости пленки. Такая структура характеризуется парой малоугловых рентгенограмм, снятых в лоб и вбок (рис. 3, 4). Следует отметить, что такую промежуточную структуру, состоящую как бы из параллельных радиусов, трудно зафиксировать. При небольшом увеличении температуры она сразу переходит в изотропную структуру.

В данной работе вывод о появлении закрученных, спиральных слоев в усаженных образцах ПЭ был сделан только из рентгенографических данных. Эти результаты хорошо коррелируют с электронно-микроскопическими наблюдениями, выполненными ранее при изучении аналогичных процессов, происходящих в ПЭ [10, 11].

Особенности пластической деформации кристаллитов полиэтилена и плоскости складывания макромолекул. Рентгенографические исследования блочных образцов полимеров не дают непосредственно информации относительно направления плоскостей, в которых происходит складывание макромолекул. Однако в ряде случаев изучение с помощью дифракции рентгеновых лучей в больших и малых углах ориентации кристаллитов и изменений их формы позволяет сделать, по-видимому, определенные заключения на этот счет. Рассмотрим эти случаи.

1. Как было выяснено в данной статье, изменение формы кристаллитов при тепловой усадке и увеличение наклона макромолекул относительно плоскости слоя происходит, вероятнее всего, за счет скольжения друг относительно друга плоскостей (bc).

2. При структурных исследованиях процессов переориентации ориентированных образцов ПЭ [12–14] было установлено, что в этом случае деформация сопровождается увеличением скосленности кристаллитов, причем скосленность кристаллитов образуется путем сдвига кристаллографических плоскостей (bc).

3. Действие одноосного сжатия как на изотропные [15], так и на ориентированные [5] образцы ПЭ, приводит к тому, что вдоль действия силы (нормально к плоскости образца) ориентируется ось a кристаллитов, а плоскости (bc) выстраиваются вдоль плоскости образца. Именно вдоль этих плоскостей происходит как бы «растекание» образца в процессе прессования.

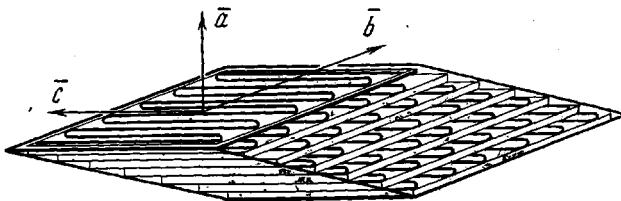


Рис. 10. Схема образования скосленных кристаллитов ПЭ и ориентация в нем плоскостей складывания макромолекул

4. Изучение структуры ориентированных образцов ПЭ [7] показало, что обычно в структуре имеются кристаллиты скосленной формы, причем скосленная грань оказывается параллельной оси b , а сам скос можно представить себе как последовательный сдвиг молекулярных слоев, параллельных плоскости (bc).

5. Наконец при отжиге монокристаллов ПЭ [16] наблюдается наклон макромолекул вокруг оси b , но в плоскости (bc) положение макромолекул не меняется, т. е. и в этом случае происходит взаимное перемещение плоскостей (bc).

Рассмотренные структурные примеры показывают, что, как правило, при пластической деформации кристаллитов ПЭ происходит взаимное перемещение друг относительно друга кристаллографических плоскостей (bc). Это означает, что молекулярные слои в кристаллатах, параллельные плоскости (bc), оказываются слабо связанными между собой. Подобное поведение кристаллитов ПЭ можно связать с фактом существования определенных плоскостей складывания макромолекул. Относительно ориентации плоскостей складывания имеются следующие данные. Изучение грани полиэтиленовых монокристаллов (предполагается, что плоскость складывания параллельна растущей грани) [17] показало, что в изолированных монокристаллах встречаются две ориентации плоскостей складывания (110) и (200). Как видно, последняя плоскость складывания параллельна кристаллографической плоскости (bc). В работах [18–20] с помощью ИК-спектроскопии было выяснено, что в монокристаллах ПЭ преобладают плоскости складывания (110), но в блочных полимерах складывание идет в основном вдоль плоскостей (200), т. е. параллельно плоскости (bc). Такое направление плоскостей складывания приводит к тому, что отдельные плоскости складывания (bc) оказываются слабо связанными между собой молекулами, складывающимися на поверхности кристалла, и могут легко перемещаться друг относительно друга (рис. 10). Это, в свою очередь, может определять деформационные особенности кристаллитов ПЭ, выявляемые рентгенографически.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Peterlin, P. Lugram, H. Kito, Makromolek. Chem., 86, 294, 1965.
2. P. Lugram, Makromolek. Chem., 108, 281, 1967.
3. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C9, 61, 1965.
4. K. Hess, H. Kiessig, Z. phys. Chem., 193, 196, 1944.
5. T. Sefo, T. Naga, K. Tanaka, J. Appl. Phys. Japan, 7, 31, 1968.
6. A. Bonart, R. Nosemann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, B186, 16, 1962.
7. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А11, 2652, 1969.
8. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
9. Y. Fujiwara, J. Appl. Polymer Sci., 4, 10, 1960.
10. A. Peterlin, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216—217, 129, 1967.
11. K. Sakaoku, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B1, 103, 1967.
12. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., Б12, 653, 1970.
13. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А13, 2691, 1971.
14. Я. В. Генин, В. И. Герасимов, Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А15, 85, 1973.
15. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А12, 2136, 1970.
16. D. C. Bassett, A. Keller, J. Polymer Sci., 40, 565, 1959.
17. Р. Х. Джайл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 104.
18. Y. Kikuchi, S. Krimm, Polymer Preprints, 10, 943, 1969.
19. M. J. Bank, S. Krimm, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1785, 1969.
20. Y. Kikuchi, S. Krimm, J. Macromolec. Sci., B4, 461, 1970.