

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:620.183:539(3+2)

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИАМИДА-6 И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ УПРУГОМ РАСТЯЖЕНИИ

Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Б. А. Ашеров

Исследование ориентированных пленок из полиамида-6 методами малоуглового и большеуглового рассеяния рентгеновых лучей показало, что сила межмолекулярного взаимодействия может существенно влиять на надмолекулярную структуру и ее изменения при деформации и термообработке образцов. В случае образцов, отожженных в фиксированном состоянии, извилистость кристаллических слоев или перекошенность кристаллитов мала. Однако при отжиге в свободном состоянии Н-связи препятствуют «ломке» слоев, и их извилистость становится значительно сильнее в перпендикулярном к Н-связям направлении. Извилистость в этом направлении обратимо уменьшается при упругом растяжении образцов в комнатных условиях, достигает практически прежнего уровня и становится такой же, как и вдоль Н-связей.

Исследования ориентированных кристаллических полимеров, находящихся под нагрузкой, методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей могут дать полезную информацию о взаимосвязи их надмолекулярной структуры (НМС) и механических свойств [1–11].

До недавнего времени в работах, где проводилось нагружение ориентированных образцов вдоль оси их ориентации [1–5, 11], обращалось внимание только на изменения распределения интенсивности в меридиональном направлении (или вдоль координатной оси Z обратного пространства).

В работе [12] показано, что переориентация ориентированных пленок из полиэтилена под различными углами ($25\text{--}75^\circ$) к оси первичной ориентации приводит к перекосу малоугловых рентгенограмм (МР), что, в соответствии с [13], интерпретировали в терминах перекоса кристаллитов. Поскольку в реальных ориентированных полимерах всегда существует дисперсия кристаллитов по ориентации, то следует предполагать, что при растяжении вдоль оси текстуры многие кристаллиты также будут изменять свою форму, что, в свою очередь, должно привести к изменению МР вдоль слоевых линий (или вдоль координаты X обратного пространства). Такие изменения, действительно наблюдали при нагружении образцов из полиэтилена [6–10].

В случае полиамида-6 (ПА-6) из-за наличия плоскостей преимущественного расположения Н-связей возникает сильная анизотропия сил межмолекулярного взаимодействия. Это позволило в настоящей работе на примере ПА-6 обнаружить заметное влияние межмолекулярного взаимодействия на вид МР (а значит, и на НМС) и их изменения при нагружении вдоль оси ориентации.

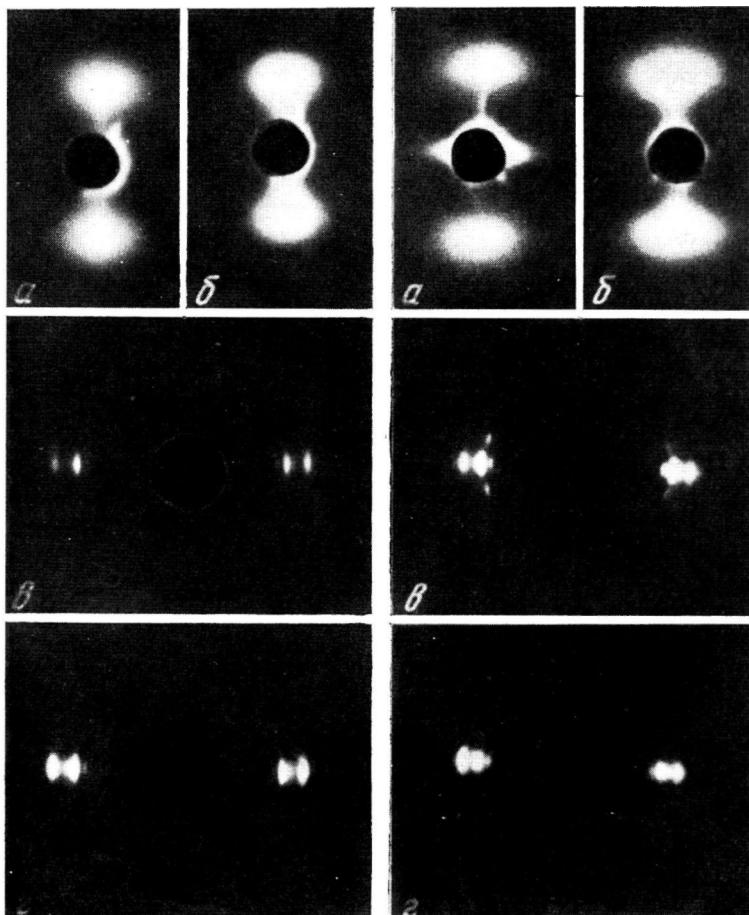


Рис. 1

Рис. 5

Рис. 1. МР (а, б) и БР (в, г) образцов 1 при съемке «в лоб»; $\varepsilon_m=0$ (а, в), 10% (б, г). Направление ориентации здесь и на всех рисунках – вертикальное

Рис. 5. МР (а, б) и БР (в, г) образцов 2 при съемке «сбоку»; $\varepsilon_m=0$ (а, б), 20% (б, г)

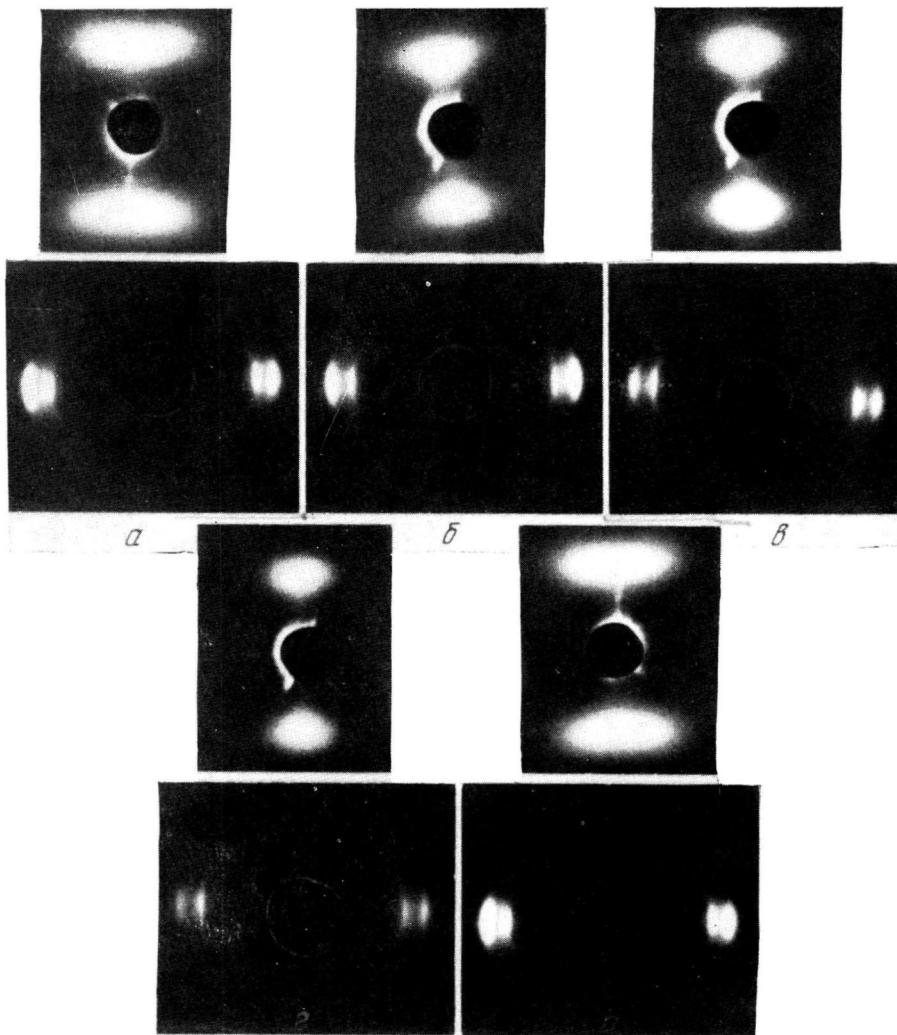


Рис. 4

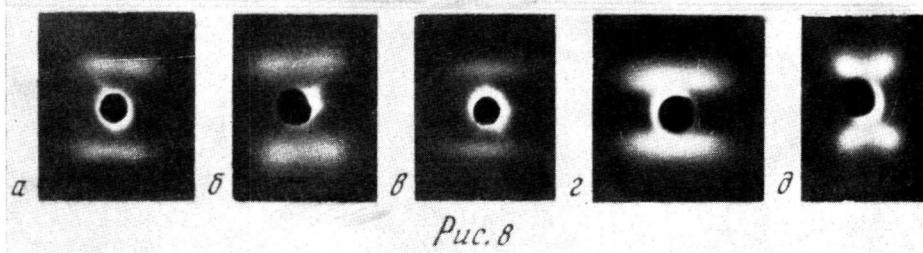


Рис. 8

Рис. 4. Изменения картин дифракции под малыми (верхний ряд) и большими (нижний ряд) углами по мере деформации образцов 2, при съемке «в лоб» $\varepsilon_m = 0$ (а), 10 (б), 20 (г), 25 (е) и 0% (образец разгружен после 25%-ной деформации) (д)

Рис. 8. МР образцов из:

а — полиэтилена высокого давления (ПЭВД), ориентированного при комнатной температуре; б — поливинилиденфторида-2, ориентированного при комнатной температуре и подвергнутого относительно небольшому отжигу (в свободном состоянии при 150° , 30 мин.); в — то же, что а, но образец растянут на 20%; г — ПЭВД, вытянутого при 85° и охлажденного в вытянутом состоянии; д — ПЭВД, обработанного так же, как и в случае в, а затем отожженного в свободном состоянии при 85° 2 часа

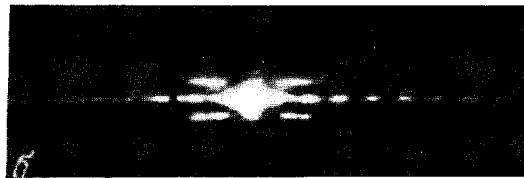
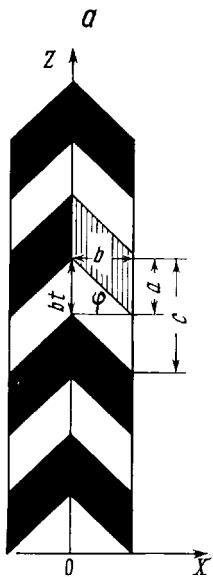


Рис. 7. Схема продольного сечения модели фибриллы с извилистыми слоями (а) и уменьшенная копия этой схемы (без обозначений), являющаяся плоской моделью для получения картины оптической дифракции (б)

К статье П. И. Зубова и др., к стр. 639

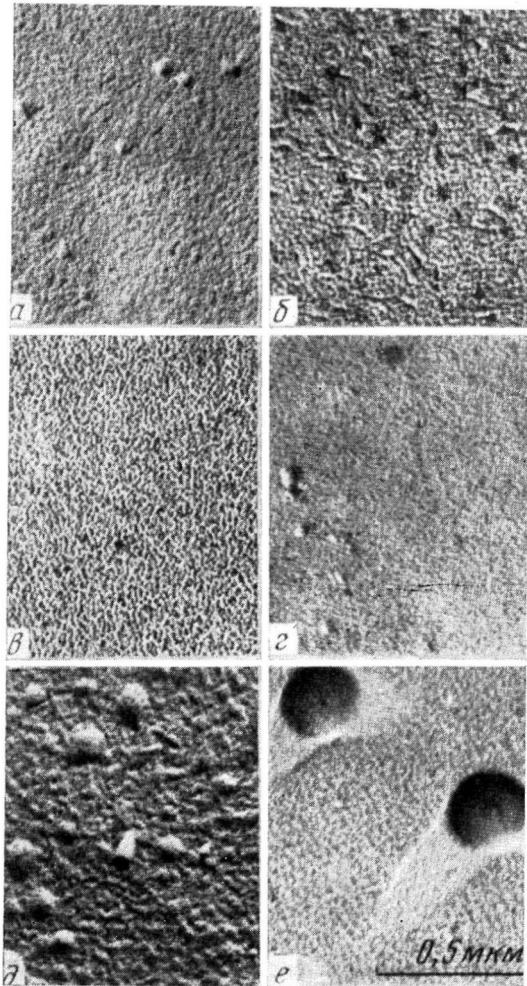


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии реплик с поверхности каучуковых пленок, выделенных из толуольных растворов ($\times 40\,000$):

(а) — СКД; (б) — НКП; (в) — СКИ-3;
(г) — Э-цис; (д) — СКДЭ; (е) — СКД —
НКП

Экспериментальная часть

Исследовали пленки толщиной 70 мкм, полученные из ПА-6. Для получения образцов из ПА-6 экструдированную промышленную пленку марки ПК-4 растягивали до предразрывного состояния при комнатной температуре поперек направления экструзии, а затем отжигали в течение 2 час. при 200° в фиксированном (образцы 1) либо в свободном (образцы 2) состоянии. При отжиге образцов 2 происходила их усадка на ~10%. Размеры образцов, подвергавшихся дальнейшим исследованиям, были приблизительно равны 20×20×0,7 мкм³.

Съемку рентгенограмм проводили при двух положениях образца: 1) плоскость полимерной пленки перпендикулярна первичному пучку (съемка «в лоб»); 2) плос-

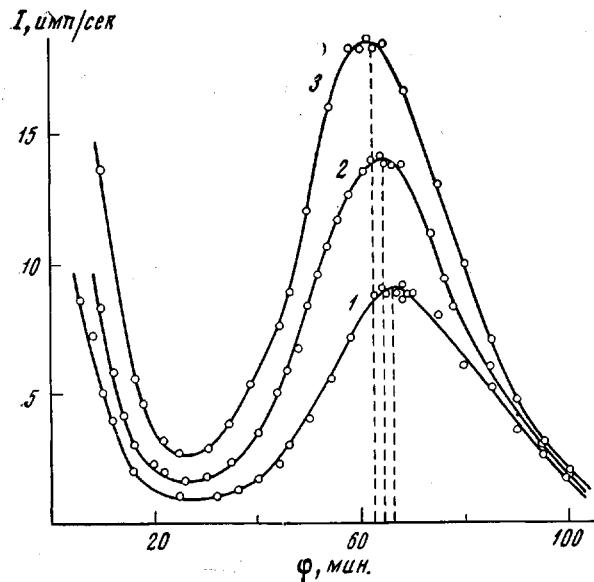


Рис. 2

Рис. 2. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в меридиональном направлении для образцов 1; $\varepsilon_m=0$ (1), 5 (2) и 10% (3)

Рис. 3. Распределение интенсивности большеуглового рассеяния рентгеновых лучей в экваториальном направлении для высокоориентированной аксиальной текстуры кристаллитов α -модификации ПА-6 (волокна)

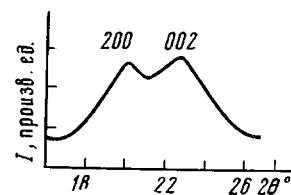


Рис. 3

кость пленки параллельна, а ось ориентации перпендикулярна первичному пучку (съемка «сбоку»).

Съемку проводили в самодельных камерах, используя один и тот же первичный пучок излучения для получения МР и большеугловых рентгенограмм (БР). Расстояния образец – пленка – 156 (МР) и 46 мм (БР). Расходимость пучка составляла 20'. В качестве источника излучения использовали острофокусную трубку БСВ-10. Измерения интенсивности излучения проводили на стандартных установках КРМ-1 и УРС-50ИМ. На КРМ-1 использовали щели 0,05, 0,1, 0,1; расходимость первичного пучка составляла 2,9', а ширина пучка у приемной щели – 14'. На УРС-50ИМ при щелях 0,5; 0,25; 0,25 мм расходимость первичного пучка составляла 1,5°. Всегда использовали $\text{Cu } K\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni.

Образцы 1. Рефлексы на МР образцов 1 (рис. 1, а, б) близки к рефлексам радиального типа [12]. При растяжении увеличивается интенсивность рефлексов (рис. 2). Деформация больших периодов ε_c , определяемая по смещению максимумов рефлексов (рис. 2), несколько ниже макродеформации образца ε_m (табл. 1). Изменения формы рефлексов заметить трудно; относительная ширина рефлексов в направлении Z практически не изменяется (табл. 1).

БР (рис. 1, в, г) характерны для α -модификации ПА-6 с небольшой долей очень малых кристаллитов γ -модификации [14]. На БР исходных образцов при съемке «в лоб» интенсивность «внутреннего» рефлекса 200 I_{200} незначительно превышает интенсивность рефлекса 002 I_{002} . В случае аксиальной текстуры, наоборот, I_{200} несколько ниже I_{002} (рис. 3), однако из-за незначительного различия I_{200} и I_{002} в образцах типа 1 можно считать, что их текстура близка к аксиальной. При нагружении соотношение I_{200}/I_{002} практически не меняется (рис. 1, г).

Таблица 1

Изменения параметров распределения интенсивности в малоугловых рентгеновских рефлексах при деформации образцов 1
 (Съемка «в лоб», $\rho_a/\rho_k \sim 0,55$)

ϵ_M , %	ϵ_c , %	φ_M , угл.мин	c, Å	$\Delta\varphi_Z$, угл.мин	$\Delta\varphi_Z/\varphi_M$	$I(\varepsilon)/I(0)$	S_X/S_Z	$\Delta\varphi_X$, угл.мин	D, Å
0	0	66±1	80±1	43±1	0,64±0,03	1	1,7±0,1	73±1	70±1
5±0,1	3±1	64±1	83±1	35±1	0,54±0,03	1,6±0,3	—	—	—
10±0,05	7±3	62±1	86±1	38±1	0,60±0,03	2,0±0,3	1,4±0,1	54±1	95±1
0,0±0,1 (разгрузка)	0,0±0,1	66±1	80±1	43±1	0,64±0,03	1,0±0,1	1,7±0,1	73±1	70±1

П р и м е ч а н и е. фм — угловое положение максимума интенсивности малоуглового рефлекса; с — большой период; $\Delta\varphi_Z$, $\Delta\varphi_X$ — полуширины распределения интенсивности малоуглового рефлекса в направлениях Z и X; S_Z и S_X — соответствующие размеры рефлексов (по границам почернения на фоторентгенограммах); $I(\varepsilon)$ — интенсивность в максимуме рефлекса при деформации образца, $I(0)$ — отсутствие деформации.

Таблица 2

Изменения параметров распределения интенсивности в малоугловых рентгеновских рефлексах при деформации образцов 2
 (Съемка «в лоб» $\rho_a/\rho_k = 0,2-0,5$)

ϵ_M , %	ϵ_c , %	φ_M , угл.мин	c, Å	$\Delta\varphi_Z$, угл.мин	$\Delta\varphi_Z/\varphi_M$	S_X/S_Z	$\Delta\varphi_X$, угл.мин	$I(\varepsilon)/I(0)$	D, Å
0	0	61±1	88±2	27,5±1	0,45±0,03	2,70±0,05	75±1	1	68±1
10±0,05	7±3	57±1	94±2	25,5±1	0,45±0,03	2,00±0,06	56±1	1,4±0,1	91±2
20±0,03	17±4	52±1	102±2	25,5±1	0,50±0,03	1,70±0,03	41±1	2,0±0,1	125±3
30±0,02	42±6	43±1	124±3	25,5±1	0,60±0,04	1,40±0,03	35±1	3,0±0,1	147±3
0,0±0,1 (разгрузка)	0,0±0,1	61±1	88±2	27,5±1	0,45±0,03	2,80±0,05	75±1	1,0±0,1	68±1

Образцы 2. На МР исходных образцов 2 (при съемке «в лоб») наблюдаются довольно размытые вдоль слоевых линий рефлексы типа «лодочки» (рис. 4, а). Такие рефлексы характерны для фибрилл со слегка перекошенными кристаллитами: согласно [13], при аксиальной текстуре фибрилл параметр bt/a не превышает 0,8 (b и a — поперечный и продольный размеры кристаллитов соответственно; $t = \text{tg } \varphi$, $(90 \pm \varphi)$ — углы параллелограмма, представляющего собой продольное сечение перекошенного кристаллита). Однако в наших образцах нет аксиальной текстуры. При съемке «в лоб» I_{200} значительно ниже I_{002} (рис. 4, а, нижний ряд), а при съемке «сбоку» знак неравенства меняется (рис. 5, в). Вид МР также различен при съемке в разных направлениях (рис. 4, а и 5, а); при съемке «сбоку» малоугловые рефлексы ближе к радиальному типу. Отсутствие аксиальности означает, что для получения МР, представленных на рис. 4, а, достаточны еще меньшие значения параметра bt/a , чем 0,8.

Наиболее интересным явлением представляются изменения МР образцов 2 при нагружении: при съемке «в лоб» (рис. 4, б—г), кроме обычного усиления рефлексов и сдвига их в сторону малых углов [3], наблюдается сужение рефлексов вдоль X , так что они приобретают вид рефлексов радиального типа. Зная распределение интенсивности вдоль Z^* (рис. 6), по соотношению «размеров рефлексов на рентгенограммах можно оценить их полуширину вдоль X и далее оценить (табл. 2) поперечный размер области когерентного рассеяния D [15] (без учета перекосов кристаллитов).

Следует отметить увеличение относительной ширины рефлексов вдоль Z (табл. 2) и появление значительного диффузного рассеяния (рис. 6) при нагружении, что может быть связано либо с появлением пор [16], либо со значительным ухудшением регулярности чередования кристаллических и аморфных участков [17]. При съемке «в лоб» на начальных стадиях нагружения наблюдается соотношение $\varepsilon_c < \varepsilon_m$; затем, однако, ε_c явно превышает ε_m (табл. 2). На БР при нагружении наблюдается увеличение соотношения I_{200}/I_{002} (ср. рис. 4, а и г), соответствующие рефлексы становятся сравнимыми по интенсивности. При съемке «сбоку» изменения вида МР при нагружении мало заметны (рис. 5, а, б). В то же время вместо исходного $I_{200} < I_{002}$ при нагрузке наблюдается $I_{200} \approx I_{002}$ (рис. 5, в, г). Во всех случаях при разгрузке происходит восстановление МР и БР.

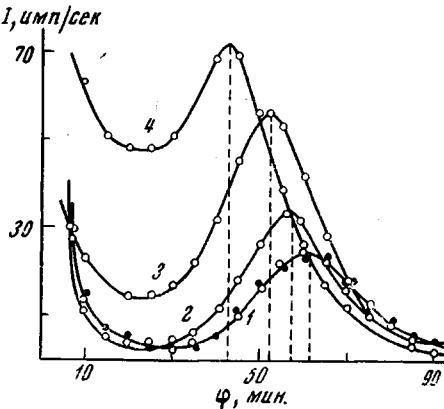


Рис. 6. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в меридиональном направлении для образцов 2; $\varepsilon_m = 0$ (1), 10 (2), 20 (3) и 30% (4). Темные точки — $\varepsilon_m = 0$ после разгрузки

Обсуждение результатов

В [18] было показано, что при упругом растяжении ориентированных пленок из ПА-б поперек оси ориентации происходит вращение кристаллитов вокруг b -осей (осей макромолекул); при этом I_{200} становится больше I_{002} , хотя в исходном состоянии знак неравенства был обратным. Вращение кристаллитов происходит таким образом, что кристаллографические

* Ширину рефлекса вдоль Z , $\Delta\varphi_z$, определяли по правой ветви контура рефлекса, наименее подверженной влиянию диффузного фона.

плоскости, в которых лежат линии межмолекулярных Н-связей, устанавливаются преимущественно в плоскости полимерной пленки, а сами линии Н-связей ориентируются вдоль направления действия растягивающей силы.

Для образцов 2 изменения I_{200}/I_{002} в том же направлении, что и при поперечной переориентации (табл. 3), наблюдаются в следующих случаях: 1) при переходе от съемки «в лоб» к съемке «сбоку» в случае ненагруженных образцов; 2) при нагружении образцов, если съемка ведется «в лоб», либо при разгрузке образцов, если съемка ведется «сбоку».

Таким образом, по аналогии с [18], можно сделать заключение, что в ненагруженных образцах линии Н-связей приблизительно перпендикулярны к плоскости образца — пленки.

Таблица 3

Соотношение интенсивности рефлексов 200 и 002 для образцов типа 2

Состояние образца	Направление рентгеновского пучка	
	«в лоб»	«сбоку»
Исходный	$I_{200} \leq I_{002}$	$I_{200} > I_{002}$
Нагружен	$I_{200} \leq I_{002}$	$I_{200} \leq I_{002}$
Разгружен	$I_{200} < I_{002}$	$I_{200} > I_{002}$

соображений, высказанных в [18], можно предположить также, что при пластической деформации образцов кристаллиты будут, при прочих равных условиях, устанавливаться вдоль направления растяжения более длинной стороной. Естественно полагать, что в направлении Н-связей дальний порядок распространяется на большее расстояние, чем в поперечном к нему направлении. Из измерений ширин рефлексов 002 и 200 следует, что размеры кристаллитов (вычисленные по формуле Шеррера с введением поправки на ширину первичного пучка) вдоль направлений [100] и [001] составляют ~ 190 и ~ 65 Å соответственно. Данные малоуглового рассеяния также показывают, что в направлении Н-связей кристаллические участки обладают большими поперечными размерами (величина D в табл. 2). Неясной пока остается причина поворота Н-связей перпендикулярно к плоскости пленки после переориентации исходных образцов и отжига их в свободном состоянии.

Сравнивая МР для образцов 1 и 2 (рис. 1, 4), можно сделать вывод, что усиленное межмолекулярное взаимодействие способствует сохранению формы кристаллических участков при термическом сокращении образцов: сильные изменения формы наблюдаются лишь при съемке образцов 2 «в лоб», когда рентгеновский пучок параллелен направлению Н-связей. Аналогичным образом Н-связи приводят к повышенной устойчивости к механическим нагрузкам: при продольном растяжении образцов 2 значительно меняются форма рефлексов на МР и величина D при съемке «в лоб» и почти не меняются при съемке «сбоку» (рис. 4 и табл. 2). Обратимость деформации и изменений НМС образцов вплоть до предразрывного состояния ($\varepsilon \approx 30\%$) также может быть следствием сильных межмолекулярных взаимодействий.

Резкое увеличение интенсивности диффузного рассеяния и увеличение относительной ширины малоуглового пика вдоль Z — характерные черты изменения МР при деформации свободно отожженных образцов [11, 19]. По-видимому, это связано с образованием областей, резко неоднородных по своим деформационным свойствам [2, 4, 11, 19]. Области с резко пониженной плотностью аморфных участков будут сильнее всего растягиваться при нагружении, создавая, во-первых, повышенную интенсивность рассеяния в пике, внося в эту интенсивность наиболее существенный

В результате нагрузки система кристаллитов стремится образовать аксиальную c -тексттуру, а при разгрузке опять возвращается к плоскостной тексттуре с преимущественным направлением Н-связей перпендикулярно к плоскости пленки.

Причины ориентации Н-связей в плоскости ориентированной полимерной пленки при ее поперечной переориентации не очевидны. Кроме

вклад; во-вторых, приводя к повышенному сдвигу максимума рефлекса в область малых углов рассеяния; в-третьих, при очень больших неоднородных деформациях эти области могут потерять характер одномерной решетки, и рассеяние от них даст вклад в диффузную составляющую рассеяния.

Характерно также «вытягивание» малоугловой части рефлекса к центру рентгенограммы (рис. 4, б, в), причем даже в тех случаях, когда еще нет значительного диффузного рассеяния (рис. 6, кривая 2). Поскольку симметрия кривых на рис. 6, полученных со щелевой коллимацией, практически не меняется (ср. кривые 1 и 2), можно сделать вывод об относительно большой интенсивности малоуглового «хвоста» рефлекса. Это согласуется с предположением об областях с повышенной деформируемостью, интенсивность рассеяния от которых резко возрастает при деформации. Применяя способ оценки отношения ρ_a/ρ_k (где ρ_a и ρ_k — плотности аморфных и кристаллических участков соответственно) по изменениям интенсивности малоуглового рефлекса при упругом деформировании образцов [3], мы получили очень низкие значения ρ_a/ρ_k (табл. 1, 2). Полученные значения скорее близки к минимальным значениям ρ_a/ρ_k , нежели к их средней величине; такой вывод, по-видимому, правомерен не только для отожженных образцов.

Изменение МР вдоль X . Схему НМС ориентированных кристаллизующихся полимеров часто изображают в виде извилистых кристаллических и аморфных слоев, чередующихся друг с другом вдоль оси ориентации [20]; такое изображение находит подтверждение в электронно-микроскопических снимках (см. рис. 6, 7 [21]). Характер кривой, изображающей верхние (нижние) границы слоев, прямым образом влияет на распределение интенсивности вдоль X . Это положение в общей форме записано в [22].

Указанную кривую можно попытаться аппроксимировать различными функциями. Отметим, что функция либо не должна быть периодической, либо число периодов должно быть настолько ограничено, чтобы не наблюдалось дифракционных эффектов на экваторе МР.

В первом приближении дифракционной моделью структуры чередующихся извилистых слоев может служить фибрilla, изображенная на рис. 7, а. Здесь в пределах одного кристаллического участка наклон верхних и нижних граней, секущих макромолекулы, меняет знак относительно горизонтального направления. Расчет интенсивности дифракции от идеально регулярной фибрilliы такого вида дает для $\pm l$ -ой слоевой линии следующее выражение:

$$I \sim b^2 \left[\rho_k a \frac{\sin \pi a/c}{\pi a/c} - \rho_a l \frac{\sin \pi l/c}{\pi l/c} \right]^2 \left[\frac{\sin^2 \pi \left(X + \frac{t}{c} \right) b}{\pi^2 \left(X + \frac{t}{c} \right)^2 b^2} + \right. \\ \left. + \frac{\sin^2 \pi \left(X - \frac{t}{c} \right) b}{\pi^2 \left(X - \frac{t}{c} \right)^2 b^2} + \frac{\sin \pi \left(X + \frac{t}{c} \right) b}{\pi \left(X + \frac{t}{c} \right) b} \frac{\sin \pi \left(X - \frac{t}{c} \right) b}{\pi \left(X - \frac{t}{c} \right) b} 2 \cos 2\pi X b \right], \quad (1)$$

где l — размер аморфного участка вдоль оси Z .

Формула (1) может быть легко получена на основании результатов расчетов, проведенных в [13], где участки с разным наклоном верхних (нижних) граней считали некогерентными.

Действительно, во второй квадратной скобке формулы (1) первые два слагаемых соответствуют дифракции на фибрillах с кристаллами, перекоченными в противоположные стороны [13], а третье слагаемое является результатом когерентности этих фибрill. В частности, при определенном соотношении параметров составной фибрilla, изображенной на рис. 7, а ($bt/c = n$, где n — целое число), интенсивность

рассеяния на меридиане рентгенограммы ($X=0$) равна нулю, и рентгенограмма будет иметь вид четырехточки. Картина оптической дифракции (рис. 7, б) от плоской модели, изображенной на рис. 7, а, подтверждает правильность высказанных соображений.

Таким образом, изменения формы слоев (что фактически равносильно, — перекошенности кристаллитов) приводят к изменениям МР вдоль X . Если, несмотря на перекошенность кристаллических участков, рефлексы на МР имеют штриховую форму, — это означает, что либо перекошенность не очень велика, либо существует широкое распределение по перекосам, и рефлекс представляет собой наложение многих перекошенных двухточек или четырехточек.

Распределение по перекосам, как и сама перекошенность кристаллических участков фибрillard, видимо, как правило, присущи реальным системам и являются следствием неоднородности внутренних локальных напряжений в аморфных участках. Хорошо известно, например, что МР многих полимеров, ориентированных при комнатной температуре, имеют вид четырехточки (рис. 8, а, б). Однако если нагрузить соответствующий образец при той же комнатной температуре (или произвести съемку после ориентации образца, не освобождая его из зажимов, в нагруженном состоянии), то МР имеет вид «обычного» штриха (рис. 8, в). Снятие внешней нагрузки приводит к тому, что неодинаковые в различных участках внутренние напряжения перекашивают кристаллиты (увеличивают «извилистость» кристаллических слоев), и МР принимает вид четырехточки.

Если ориентацию образца из полиэтилена производить при высокой температуре и охлаждение вести, не вынимая образец из зажимов, то при последующей съемке свободного образца в комнатных условиях МР имеет вид штриха (рис. 8, г). Однако стоит только образец освободить из зажимов при той же высокой температуре, как внутренние силы, возникающие в аморфных участках и возрастающие с ростом температуры, перекашивают кристаллиты, и опять на МР образуется четырехточка (рис. 8, д).

Рис. 9. Схема надмолекулярной организации ориентированной пленки из ПА-6, отожженной в свободном состоянии:
1 — образец, 2 — Н-связи, 3 — «сбоку», 4 — «в лоб»

В случае исследованных образцов из ПА-6 сильное межмолекулярное взаимодействие препятствует образованию четырехточечной МР даже при отжиге (200°). Н-связи как бы удерживают кристаллические слои от «ломки», приводящей к повышенной извилистости. В плоскостях, содержащих Н-связи, извилистость или перекошенность кристаллических слоев гораздо меньше, чем в перпендикулярном направлении, что схематически изображено на рис. 9.

Таким образом, межмолекулярное взаимодействие может оказывать существенное влияние на НМС полимеров и ее изменения при деформации.

В заключение отметим, что несколько неожиданным может показаться сужение малоугловых рефлексов вдоль X при упругой деформации образцов из ПА-6. Казалось бы, исходя из результатов [12], кристаллиты, оси молекул которых отклонены от оси текстуры и, таким образом, составляют некоторый угол с направлением приложенной силы, должны перекашиваться сильнее, и рефлекс должен расплываться вдоль X . Однако, как показывают наши опыты на образцах полиэтилена, направление измене-

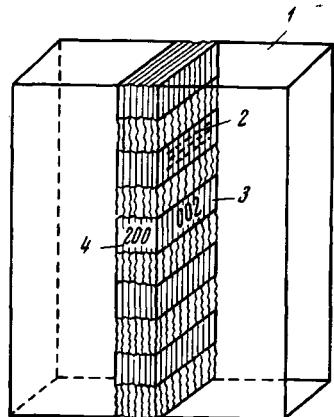


Рис. 9. Схема надмолекулярной организации ориентированной пленки из ПА-6, отожженной в свободном состоянии:
1 — образец, 2 — Н-связи, 3 — «сбоку», 4 — «в лоб»

В случае исследованных образцов из ПА-6 сильное межмолекулярное взаимодействие препятствует образованию четырехточечной МР даже при отжиге (200°). Н-связи как бы удерживают кристаллические слои от «ломки», приводящей к повышенной извилистости. В плоскостях, содержащих Н-связи, извилистость или перекошенность кристаллических слоев гораздо меньше, чем в перпендикулярном направлении, что схематически изображено на рис. 9.

Таким образом, межмолекулярное взаимодействие может оказывать существенное влияние на НМС полимеров и ее изменения при деформации.

В заключение отметим, что несколько неожиданным может показаться сужение малоугловых рефлексов вдоль X при упругой деформации образцов из ПА-6. Казалось бы, исходя из результатов [12], кристаллиты, оси молекул которых отклонены от оси текстуры и, таким образом, составляют некоторый угол с направлением приложенной силы, должны перекашиваться сильнее, и рефлекс должен расплываться вдоль X . Однако, как показывают наши опыты на образцах полиэтилена, направление измене-

ния ширины рефлекса вдоль X зависит от предыстории образца (от соотношения температур первичной ориентации и последующего деформирования, от условий охлаждения после ориентации и т. д.). Результаты, показанные на рис. 8, а, в, аналогичные полученным в работах [8, 10], демонстрируют принципиальную возможность сужения малоугловых рефлексов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Rundall, Nature, 169, 1029, 1952.
2. H. Zahn, U. Winter, Kolloid-Z., 128, 142, 1952.
3. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968; С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963.
4. D. R. Beesford, H. Bevan, Polymer, 5, 247, 1964.
5. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, К. Б. Курбанов, Ш. Туйчиев, Высокомолек. соед., А13, 1993, 1971.
6. K. Ishikawa, K. Miyasaka, M. Maeda, M. Yamada, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1259, 1969.
7. T. Seto, Y. Tajima, Japan J. Appl. Phys., 8, 166, 1969.
8. A. Cowking, J. G. Rider, I. L. Hay, A. Keller, J. Mater. Sci., 3, 646, 1968.
9. A. Cowking, J. G. Rider, J. Mater. Sci., 4, 1051, 1969.
10. A. Keller, D. P. Pope, J. Mater. Sci., 6, 453, 1971.
11. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1972, 51.
12. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А13, 2691, 1971.
13. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А11, 2652, 1969.
14. А. Ш. Гойхман, Т. П. Танцира, Высокомолек. соед., А10, 724, 1968.
15. Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, П. А. Ильченко, К. Б. Курбанов, М. А. Мартынов, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А15, 621, 1973.
16. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 9, 2390, 1967; С. Н. Журков, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, там же, 11, 296, 1969; В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, там же, 11, 405, 1969; В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1970, № 1, 43.
17. A. Guinier, G. Fournet, Small-Angle Scattering of X-Rays, J. Wiley Inc., N. Y., Chapman a. Hall, Ltd., Lond., 1955.
18. В. С. Куксенко, С. Низамидинов, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 9, 1996, 1967.
19. А. А. Ястребинский, Диссертация, 1966.
20. R. Hosemann, S. N. Bagchi, Direct Analysis of Diffraction by Matter, N-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1962; R. Hosemann, J. Appl. Phys., 34, 25, 1963.
21. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, 1949, 1970.
22. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 194, 97, 1964.