

УДК 541.64:539(3+2)

**ВЛИЯНИЕ РАСТЯЖЕНИЯ ВДОЛЬ ОСИ ОРИЕНТАЦИИ
НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ
ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК, ПОДВЕРГНУТЫХ УСАДКЕ**

***Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Е. А. Леоско,
М. А. Мартынов, Д. Рашидов***

Методами малоугловой и большеугловой дифракции рентгеновых лучей исследованы изменения надмолекулярной структуры (НМС) пленок из полиэтилена высокого давления (предварительно ориентированных при температурах: 100, 85, 60 и 20° и подвергнутых усадке при той же температуре) в результате их ступенчатого растяжения при 20° вдоль оси текстуры. Предложена модель изменений НМС.

В работе [1] показано, что при растяжении ориентированных пленок из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) под различными углами к оси с-текстуры происходит перекашивание кристаллитов.

При растяжении реальных ориентированных систем вдоль оси текстуры для части кристаллитов направление растяжения составляет некоторый угол с с-осью, а потому следует ожидать изменений их формы, проявляющихся на малоугловых рентгенограммах.

Подобные изменения малоугловых рентгенограмм полиэтиленовых пленок были исследованы в работах [2–4]. Частично результаты [2–4] совпадают с представленными здесь, однако благодаря вариации условий приготовления исходных образцов (в основном температуры первичной ориентации T_1) мы получили ряд новых результатов, а всю совокупность экспериментальных данных трактует с единой точки зрения о перекашивании кристаллитов, последующем их разрушении по достижении критического перекоса и образовании новой надмолекулярной структуры (НМС).

Вторичное растяжение вдоль оси текстуры проводили только при комнатной температуре ($T_2 \approx 20^\circ$). После первичной ориентации образцы подвергали усадке при температуре T_1 . Это приводило к небольшому отклонению преимущественного направления с-осей кристаллитов от оси текстуры, однако в этом случае последующее вторичное растяжение вызывает резкие, легко регистрируемые изменения малоугловых рентгенограмм, интерпретация которых позволяет лучше понять их изменения, наблюдаемые при растяжении образцов, не подвергшихся усадке.

Материалы и методики

Пленки из ПЭВД (характеристики которого приведены в [2]) толщиной 1,7–1,8 мм прессовали из расплава (200°) под давлением 50 ат; затем образцы закаляли в воде при 22° . Пленки обладали мелкосферолитной структурой ($R \approx 2$ – 3 мкм). Затем их подвергали одноосному растяжению при температурах T_1 : 20, 60, 85 и 100° до деформации, близкой к предразрывной, освобождали из зажимов и, дав предварительно свободно сократиться при температуре T_1 в течение 1 часа, переносили в комнатные условия.

Все пленки ступенчато растягивали при комнатных условиях и, по мере растяжения, одновременно снимали малоугловые и большеугловые рентгенограммы от одно-

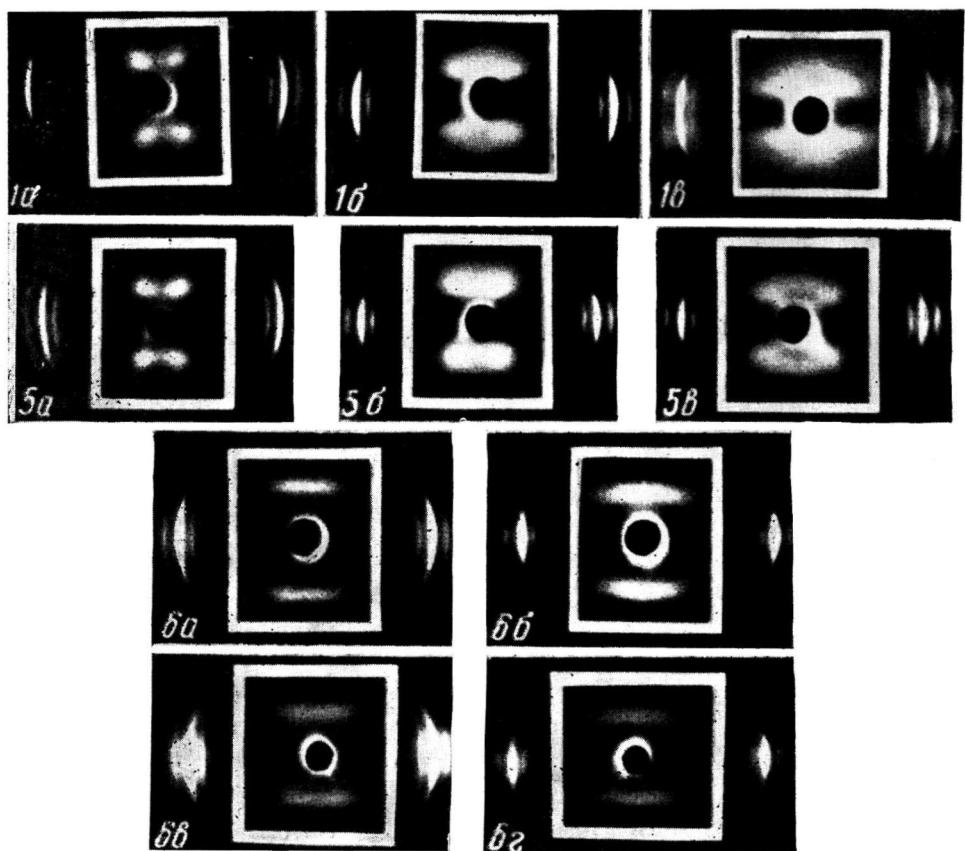


Рис. 1. Типичные малоугловые и большеугловые рентгенограммы; $T_1=100^\circ$; a — исходный образец, $\varepsilon_0=0$; b — 40; c — 60%

Рис. 5. Типичные малоугловые и большеугловые рентгенограммы при $T_1=85^\circ$; $\varepsilon_0=0$ (a), 20 (b) и 60% (c)

Рис. 6. Малоугловые и большеугловые рентгенограммы при $T_1=60$ (a, b) и 20° (c, e); $\varepsilon_0=0$ (a, c), 30 (b) и 20% (e)

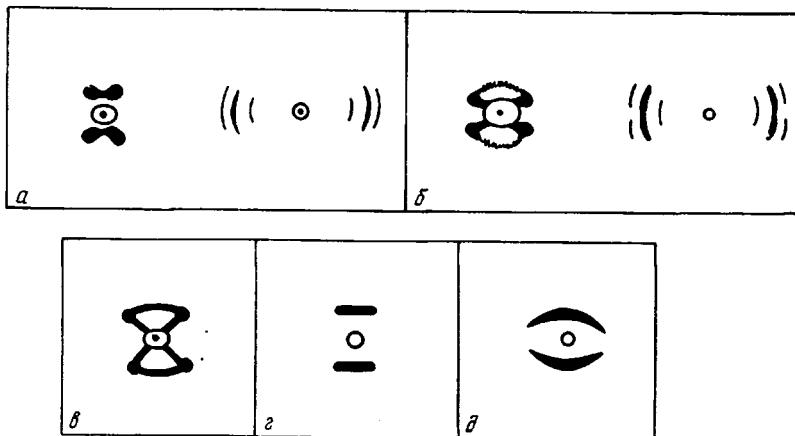


Рис. 2. Схема некоторых малоугловых и большеугловых рентгенограмм:
а — $T_1=100^\circ$, исходный образец; б — то же, $\varepsilon_0=60\%$; в — $T_1=85^\circ$, $\varepsilon_0=60\%$; г — $T_1=60^\circ$, исходный образец; д — то же, $\varepsilon_0=30\%$

го и того же участка образца в камерах, изготовленных по типу, предложенному в [5]. Измерения интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей проводили на КРМ-1 (при щелевой коллимации). На установке УРС-50ИМ проводили измерения поперечных (по рефлексам 110 и 200) и продольных (по рефлексу 002) размеров кристаллитов. Использовали $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni.

Результаты и их обсуждение

$T_1=100^\circ$. Малоугловые рентгенограммы исходных образцов (рис. 1, а, 2, а)* характерны для аксиальной текстуры наклоненных к ее оси кристаллических слоев [6, 7], у которых отношение поперечных размеров к продольным значительно больше единицы. Судя по большеугловым рентгенограммам (рис. 1, а), текстура кристаллитов близка к с-текстуре: максимумы рефлексов 110 и 200 находятся около экватора. Съемки рентгенограмм, сделанные, когда первичный пучок параллелен плоскости пленки и перпендикулярен оси текстуры, показывают, что текстура пленок близка к аксиальной (рис. 1, 5, 6 см. вклейку к стр. 1249).

По мере растяжения характерны следующие качественные изменения рентгенограмм.

1. Центры малоугловых рефлексов удаляются от меридиана (рис. 1, б, в), что, учитывая малые изменения продольных размеров кристаллитов, а также уменьшение их поперечных размеров (см. ниже), может означать лишь увеличение угла наклона слоев или угла перекоса η кристаллитов [1, 6].

2. Дуги экваториальных рефлексов на большеугловых рентгенограммах становятся шире в азимутальном направлении, и на конечных стадиях деформации (рис. 1, в, 2, б) их расщепление отчетливо видно.

3. Рефлексы «точечного» или радиального [6] типа на малоугловых рентгенограммах становятся все более анизотропными по размерам и на конечных стадиях деформации приобретают вид «штрихов» (рис. 1, в, 2, б). Переход к рефлексам штрихового типа означает уменьшение поперечных размеров слоев.

4. Направление «штрихов» на малоугловых рентгенограммах все более приближается к горизонтальному; малоугловая рентгенограмма приобре-

* Направление оси текстуры и вторичного растяжения на рис. 1 и на других рисунках вертикальное; если не сделано оговорок, то направление первичного пучка излучения перпендикулярно оси текстуры и плоскости полимерной пленки, а образец находится под нагрузкой, вызвавшей деформацию.

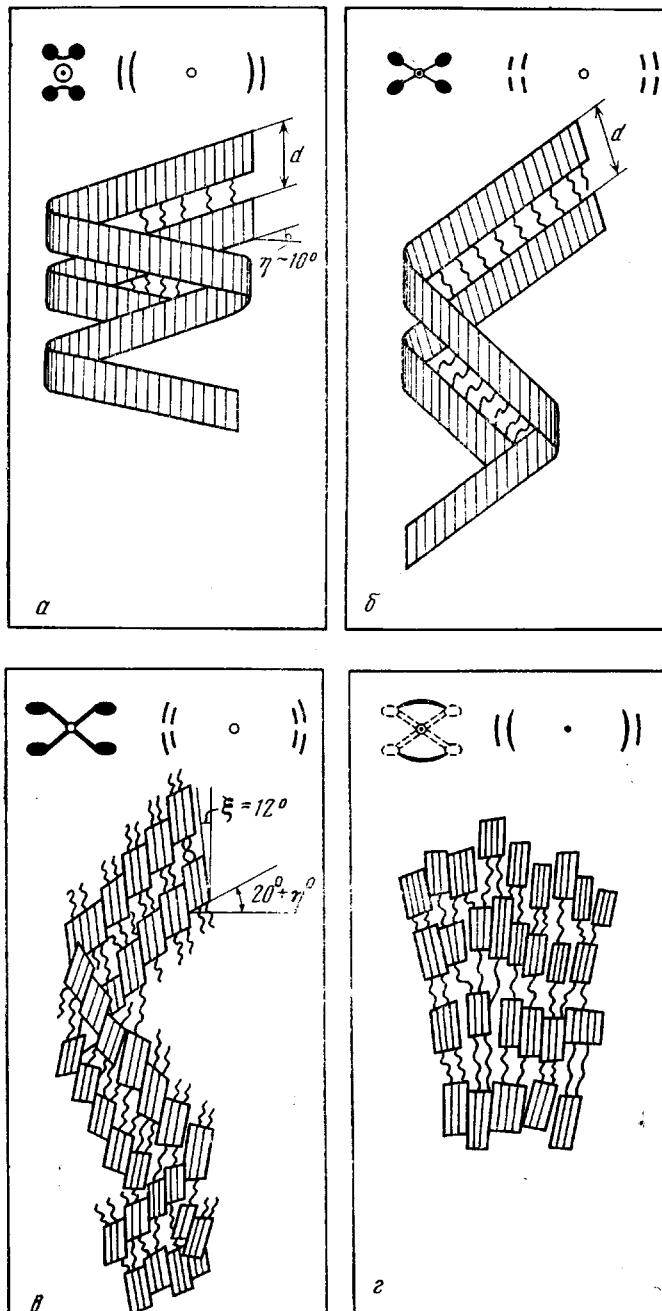


Рис. 3. Схема изменений НМС, согласующаяся с изменениями малоугловых и большеугловых рентгенограмм при $T_1=100^\circ$:

a — исходная структура; *b* — поворот кристаллических слоев, сопровождающийся отклонением осей макромолекул от оси текстуры (или растяжение спиралей); *c* — раскальвание кристаллических слоев; *d* — образование разориентированной фибриллярной структуры (вверху, на схеме малоугловой рентгенограммы пунктиром изображена картина рассеяния, соответствующая модели структуры *c*)

тает вид хорошо разрешенной рентгенограммы «четырехштрихового» типа (рис. 1, в, 2, б) (в отличие от «четырехточечной» на рис. 1, а).

5. До деформаций около 20% изменения формы малоугловой рентгенограммы практически обратимы, хотя интенсивность рефлексов начинает уменьшаться уже при меньших деформациях (см. ниже). После деформаций 40–60% разгрузка образцов не приводит к существенным изменениям вида рентгенограмм.

Совокупность обнаруженных изменений рентгенограмм позволяет предложить модель изменений НМС.

Прежде чем перейти к описанию этой модели, отметим, что кристаллические слои, по-видимому, образуют спирали. Об экспериментальных основаниях для этого предположения будет сказано ниже, но вначале будем вести обсуждение без учета спиральности слоев, хотя на рис. 3, изображающем схему изменений НМС, слои изображены спиральными.

Итак, по мере растяжения кристаллические слои поворачиваются как целое, стремясь установиться своей длинной стороной вдоль оси текстуры (рис. 3, а, б). Такое поведение слоев согласуется с п. 1. Поворот слоев приводит к отклонению *c*-осей (осей макромолекул) от оси текстуры (что согласуется с п. 2).

Одновременно с поворотом слоев происходит уменьшение их поперечных размеров (рис. 3, в), что согласуется с п. 3, 4. Это последнее обстоятельство согласуется также с уширением большеугловых экваториальных рефлексов в радиальном направлении; размеры кристаллитов вдоль *c*-осей (судя по ширине рефлексов 002) практически не изменяются.

Рассмотрим, насколько согласуются повороты слоев с поворотами макромолекул. При растяжении рефлексы 110 оказываются отклоненными от экватора максимум на 12°, а рефлексы 200 — не более чем на 8–10°. Учитывая аксиальность текстуры и считая решетку полиэтилена орторомбической [8], можно рассчитать угол отклонения *c*-осей от оси текстуры. Этот угол ξ примерно равен 12° (рис. 3, в). Если учесть, что в исходных образцах уже было небольшое отклонение преимущественного направления *c*-осей от оси текстуры, то величина ξ является максимально возможной величиной угла поворота макромолекул в результате растяжения образцов.

Наклон слоев характеризуется углом между осью текстуры и направлением от центра малоугловой рентгенограммы к максимуму интенсивности малоуглового рефлекса [6]. Проведенные оценки показывают, что слои поворачиваются на 17–20°, т. е. несколько сильнее, чем макромолекулы в кристаллитах (рис. 3, в). Различие в наклонах естественно объясняется тем, что прикладываемые при растяжении усилия через посредство проходных макромолекул стремятся повернуть макромолекулы слоев-кристаллитов в сторону, противоположную повороту самих слоев. Таким образом, внутри слоев-кристаллитов происходят заметные сдвиговые деформации; сдвиг может достигать 20°.

Представленная модель изменений НМС напоминает изменения структуры на начальных этапах растяжения *a*-текстуры полиэтилена [7]. Существенным, однако, отличием является увеличивающееся по мере растяжения отклонение *c*-осей от оси текстуры и значительная устойчивость исходных кристаллитов к механическому воздействию, проявляющаяся в том, что лишь малая их часть разрушается и образует новую НМС. В результате растяжения на 60% интенсивность малоугловых рефлексов от исходной НМС падает примерно на 45% (рис. 4, ср. кривые 1 и 5). Следовательно, исходная НМС разрушается максимум на 45%.

Новая НМС проявляется на малоугловой рентгенограмме в виде «дуги перемычки» довольно малой интенсивности, соединяющей малоугловые рефлексы от исходной НМС (рис. 1, в, 2, б). Дугообразный (а не штриховой) вид рефлекса от новой НМС является естественным следствием отклонения макромолекул исходной НМС от оси текстуры, так что образующие-

ся фибриллы новой НМС имеют заметную дисперсию по ориентации (рис. 3, г). Большой период, характерный для новой НМС, равен ~ 155 Å и совпадает с большим периодом исходной НМС (рис. 1, а), если последний считать по расстоянию от рефлекса до центра рентгенограммы. Очевидно, новая НМС состоит из фибрилл, образовавшихся в результате раскалывания исходных кристаллических слоев (рис. 3, в, г) *.

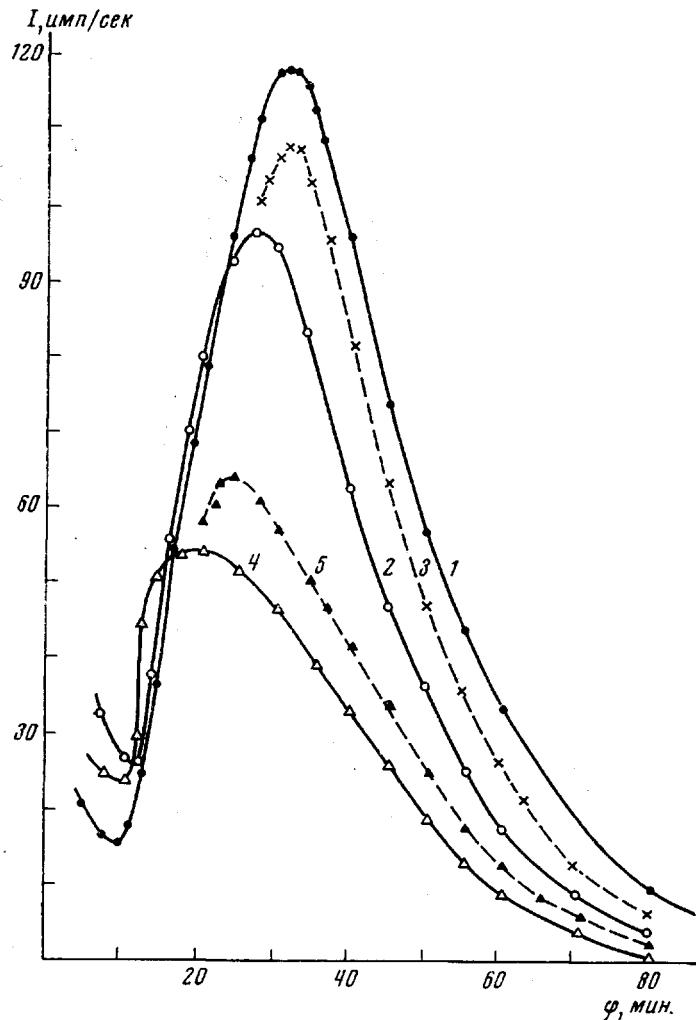


Рис. 4. Некоторые кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в меридиональном направлении (щелевая коллимация), $T_1=100^\circ$; $\varepsilon_0=0$ (1), 20 (2) и 50% (4); разгрузка после $\varepsilon_0=20$ (3), 50% (5)

$T_1=85^\circ$. При понижении T_1 устойчивость кристаллов к механическим нагрузкам ослабляется [1]. Уменьшение механической устойчивости кристаллитов связано, очевидно, с уменьшением их размеров и ухудшением внутреннего совершенства; последнее проявляется в расширении больших угловых рефлексов. Хотя исходные малоугловые рентгенограммы при $T_1=85^\circ$ такого же типа (рис. 5), как и при $T_1=100^\circ$, характер их изменения при вторичном растяжении иной. Сначала рефлексы располагаются вдоль слоевых линий (рис. 5, б), а затем исходная НМС сильно разрушается

* Структуры в и г совместно дают малоугловую рентгенограмму, изображенную схематически на рис. 2, в.

(примерно на 70–80%), и вместо нее образуется новая НМС, проявляющаяся на малоугловой рентгенограмме в виде дуги-перемычки теперь уже значительной интенсивности (рис. 5, в, 2, в). Отсюда следует, что новая НМС образуется в значительном количестве, и ее вклад в рассеяние под большими углами приводит в целом к улучшению ориентации с-осей (ср. рис. 5, а—в), т. е. дуги экваториальных рефлексов на большеугловой рентгенограмме становятся уже.

Большой период новой НМС почти такой же, как периодичность слоев в исходной структуре. До 40%-ной деформации переход в новую НМС в значительной степени обратим: после разгрузки дуга-перемычка на мало-

угловой рентгенограмме практически исчезает, а рефлексы от исходной НМС приобретают прежний вид. При разгрузке после 60%-ной деформации малоугловая рентгенограмма меняется мало.

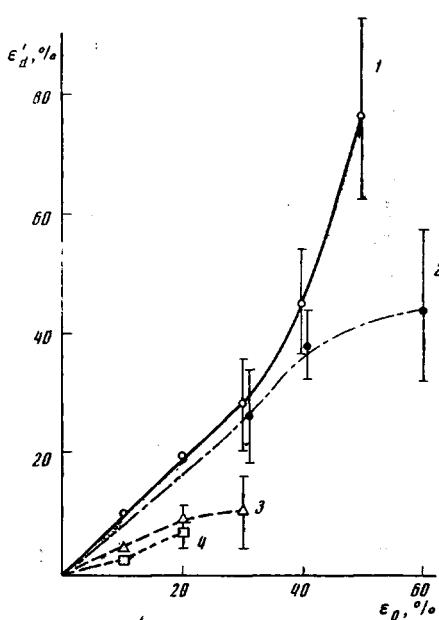
Обратим внимание на то, что на рис. 5, в видны штрихи, идущие от ослабленных рефлексов исходной НМС к центру малоугловой рентгенограммы. Образование таких штрихов связывают с появлением спиральных структур [7, 9]. Если такие структуры есть и в образцах, обработанных при $T_i=100^\circ$ («крести» на соответствующих малоугловых рентгенограммах не видны, возможно, из-за близости рефлексов к сильному диффузному рассеянию), тогда получает естественное объяснение расщепление экваториальных рефлексов на большеугловых рентгенограммах при $T_i=100^\circ$. Допустим, кристаллические слои уложены в спирали (рис. 3, а), а макромолекулы в них направлены приблизительно вдоль оси текстуры.

Рис. 7. Соотношение между ϵ_d' и ϵ_0 ; $T_i=100$ (1), 85 (2), 60 (3) и 20° (4)

При растяжении спиралей произойдет наклон макромолекул и указанное расщепление (рис. 3, б). Дальнейшие трансформации рентгенограмм, так же как и раньше, объясняются раскалыванием кристаллитов (рис. 3, в) и образованием разориентированной фибрillлярной структуры (рис. 3, г).

$T_i=60^\circ$. Характер изменения большеугловых рентгенограмм такой же, как и при $T_i=85^\circ$. Совершенно очевидным сходством является сужение дуг рефлексов 110 и 200 (рис. 6). Что касается изменений малоугловых рентгенограмм (рис. 6, а, б, 2, г, д), то они довольно специфичны, и их трудно было бы понять вне исследования всей серии образцов, подвергнутых ориентации и отжигу при различных температурах.

Действительно, на малоугловых рентгенограммах при растяжении образуется дуга, концы которой заметно «загибаются» в сторону малых углов рассеяния (рис. 6, б, 2 д). Такую трансформацию малоугловой рентгенограммы можно объяснить, считая, что и при $T_i=60^\circ$ происходит удаление от меридиана рефлексов старой НМС и образование меридионального рефлекса в виде дуги-перемычки от новой НМС. Близость больших периодов исходной и новой НМС приводит к тому, что соответствующие рефлексы сливаются, образуя общую дугу. Поскольку кристаллиты исходной НМС перекашиваются и поворачиваются как целое, то рефлексы от нее удаляются от меридиана; в то же время происходит перекачка материала из исходной НМС в новую, что приводит к усилению рассеяния вблизи меридиана, но при несколько больших значениях угла рассеяния, если следо-



вать вдоль меридиана. Все вместе это приводит к удлинению «общей» малоугловой дуги. Сужение рефлексов 110 и 200 по азимуту обусловлено переходом исходной НМС в новую, которая превалирует на последних этапах растяжения.

$T_1=20^\circ$. Вторичное растяжение проводится практически при той же температуре T_1 . Для исходных образцов характерна обычная четырехштриховая малоугловая рентгенограмма (рис. 6, а). Так же, как и в работах [2–4], при растяжении наблюдается переход к обычному штриховому (точнее — «двухштриховому») виду малоугловой рентгенограммы (рис. 6, г); одновременно при тщательном рассмотрении малоугловой рентгенограммы заметно образование «хвостов» рефлексов, так же, как и при $T_1=60^\circ$, загнутых к малым углам рассеяния. Ориентация кристаллов улучшается при растяжении. До деформаций ($\approx 20\%$) все изменения вида малоугловой и большегловой рентгенограммы обратимы. При $\varepsilon \approx 27\text{--}30\%$ малоугловые рентгенограммы меняются необратимо, оставаясь штриховыми после разгрузки; в образцах при этом появляются трещины, направленные вдоль оси ориентации.

Результаты количественных измерений интенсивности малоуглового рассеяния. С растяжением положение рефлексов вдоль меридионального направления смещается в сторону малых углов рассеяния (рис. 4). При сравнительно малых деформациях (5–10%) изменения интенсивности I полностью обратимы; в пределах обратимости I всегда увеличивается при растяжении. Чем больше T_1 , тем меньше область деформаций, при которых изменения I обратимы ($\sim 5\%$ при $T_1=100^\circ$; 10% — при 60° ; 20% — при 20°). При деформациях более 5–20% I уменьшается и при разгрузке лишь частично восстанавливается. Уменьшение интенсивности может быть связано, во-первых, с частичным разрушением исходной НМС, во-вторых — с уменьшением поперечных размеров ее кристаллитов.

Для $T_1=100^\circ$ деформация больших периодов ε_d' , определенная по смещению рефлексов в меридиональном направлении, в пределах довольно больших ошибок измерений сначала равна макродеформации образцов ε_0 , а затем, при $\varepsilon_0 \approx 50\%$, величина ε_d' явно превосходит ε_0 (рис. 7). С уменьшением T_1 тенденция к превышению ε_d' над макроскопической деформацией ε_0 постепенно исчезает и при $T_1=20$ и 60° ε_d' заметно отстает от ε_0 . Превышение ε_d' над ε_0 связывают с микронеоднородностью образца по деформационным свойствам [10]. Таким образом, с ростом T_1 эта неоднородность усиливается.

Авторы благодарны С. Я. Френкелью за поддержку работы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A13, 2691, 1971.
2. A. Cowking, Y. G. Rider, J. L. Hay, A. Keller, J. Mater. Sci., 3, 646, 1968.
3. A. Cowking, Y. G. Rider, J. Mater. Sci., 4, 1051, 1969.
4. A. Keller, D. P. Rose, J. Mater. Sci., 6, 453, 1971.
5. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
6. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.
7. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A12, 2599, 1970.
8. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
9. A. N. J. Heyn, Text. Res. J., 19, 163, 1949; J. Amer. Chem. Soc., 70, 3138, 1948; 71, 1873, 1949; 72, 2284, 1950.
10. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1972, № 1, 51.