

УДК 541.64:539.2:547.281.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕСТРОЙКИ БОЛЬШЕПЕРИОДНОЙ
СТРУКТУРЫ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОМ ВЫТАГИВАНИИ
СОПОЛИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИОКСАЛАНОМ**

***А. Ш. Гойхман, В. П. Соломко, Д. П. Кочетов,
Н. П. Мацьбора***

Методом малоугловой рентгенографии на примере сополимера формальдегида с диоксаланом (СФД) показано наличие особой переходной области при ориентационной перестройке больших периодов, лежащей в области деформаций 0–70% и характеризующейся погасанием дискретного малоуглового рассеяния. Этот эффект есть следствие образования новых больших периодов («ориентационных») в условиях, отличающихся от условий формирования первичных («сферолитных») периодов.

Выяснение закономерностей структурных переходов в процессе ориентационного вытягивания кристаллических полимеров по-прежнему остается одной из актуальных задач физики полимеров. Характерным признаком аморфно-кристаллического строения полимеров является наличие в них «больших периодов», связанных с линейным чередованием аморфных и кристаллических участков и проявляющихся в виде максимумов на картинах рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами. Анализ формы и положения этих максимумов дает весьма ценную информацию о деталях надмолекулярной организации (размеры и форма кристаллитов, размеры и плотности аморфных участков и т. д.) [1–5].

Изучение больших периодов позволило вскрыть ряд существенных закономерностей в структурных переходах при ориентационном вытягивании. Такой подход оказался особенно плодотворным при изучении ориентации сферолитсодержащих полимеров. Сферолиты претерпевают глубокие структурные превращения при вытягивании, причем эти изменения затрагивают как кристаллиты из складчатых цепей, так и межкристаллитные области.

Следует подчеркнуть, что коренная «перестройка» сферолитов протекает в масштабе локальных областей, совпадающих по размеру с размерами кристаллитов или больших периодов (так называемый «рентгеновский уровень» структуры). Морфологические единицы больших размеров переходят в ориентационный порядок, подчиняясь иным закономерностям [6, 7].

С точки зрения большепериодной структуры важно, что, хотя при таких превращениях она формально сохраняется (имеются дискретные максимумы на кривых малоуглового рассеяния рентгеновых лучей), большие периоды становятся качественно иными, т. е. сформированными заново. Это отражается и в характере ориентации молекулярных складок относительно оси большого периода и в размерах аморфного и кристаллического фрагментов. Весьма интересным представляется изучение переходного состояния между «сферолитными» и «ориентационными» большими периодами. В большинстве случаев область таких переходных деформаций ока-

К статье А. Ш. Гойхмана и др.

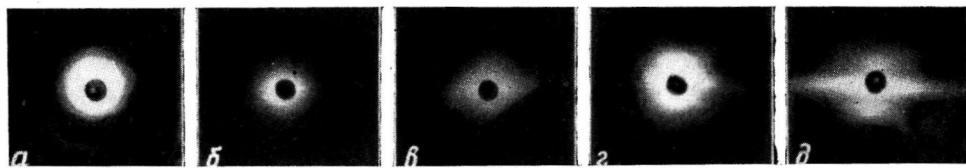


Рис. 1. Малоугловые рентгенограммы неориентированного образца СФД (a) и образцов СФД, вытянутых на 20 (б), 66 (в), 100 (г) и 420% (д)

К статье И. М. Абрамовой и др., к стр. 2338

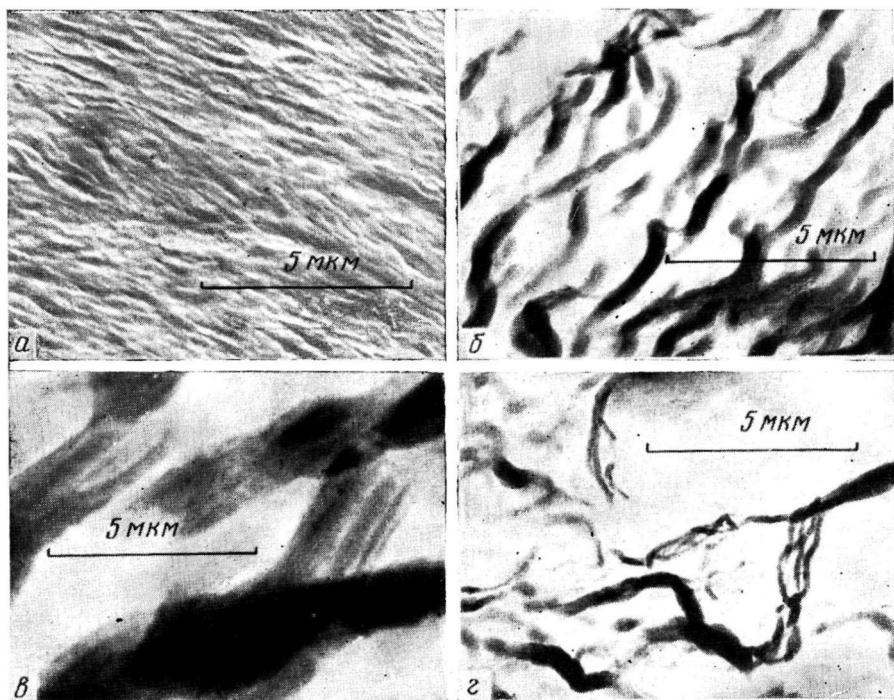
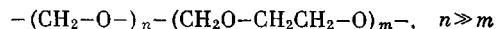


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии реплик с поверхностей сколов образцов необлученного (а) и облученных дозой 100 (б, в) и 300 Мрад (г) при 150°

зывается неисследованной, так как перестройка сферолитов начинается при очень малых степенях растяжения, и уже при деформациях $\sim 30\%$ в полимере возникает ориентационный порядок.

В настоящей статье этот вопрос рассматривается совместно с другими аспектами структурных переходов при ориентационном вытягивании на примере сополимера формальдегида с диоксаланом (СФД).

Объектами исследования служили ориентированные и неориентированные пленки СФД, имеющего следующее строение молекулярной цепи:



Этот полимер близок по составу к гомополимеру формальдегида, но наличие в цепи сополимера диоксалановых звеньев значительно повышает его термостойкость.

Пленки получали методом двукратного горячего прессования при $180 \pm 2^\circ$ под давлением 150 ат (время выдерживания полимера в этих условиях 5 мин.); после прессования пресс-форму медленно охлаждали до комнатной температуры. После

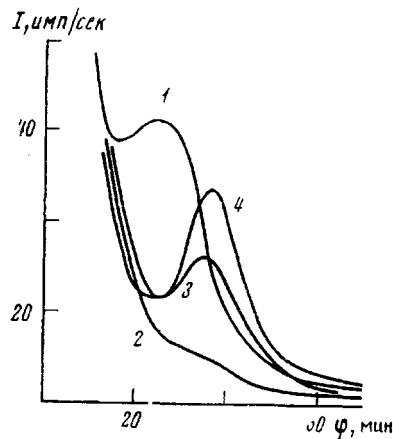


Рис. 2

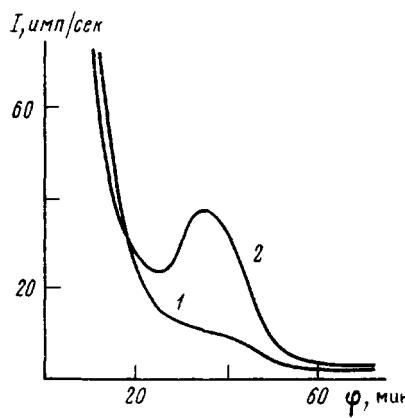


Рис. 3

Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы неориентированного образца СФД (1) и образцов СФД, вытянутых на 66% (2); 100% (3) и 290% (4)

Рис. 3 Малоугловые дифрактограммы СФД, вытянутых на 66% до отжига (1) и после отжига при 142° в течение 5 час. (2)

однократного прессования получали монолитную таблетку, часть которой (примерно $1/4$) под давлением 50 ат нагревали в той же пресс-форме до 180° и при достижении этой температуры давление поднимали до 150 ат. Пресс-форму охлаждали и извлекали пленку, которую ориентировали на разрывной машине, снабженной трубчатым нагревателем; температура термовытяжки $- 142^\circ$. Перед растяжением образец выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. После ориентирования часть образцов подвергали отжигу при 142° в течение 5 час. в вакууме. Образцы с различной степенью растяжения исследовали рентгенографически в малых углах рассеяния. Малоугловое рассеяние изучали с помощью фотографической и сцинтилляционной методик. В фотокамерах использовали точечную коллимацию пучка, в сцинтилляционной камере — коллиматор Кратки. Излучение во всех случаях $\text{Cu}K\alpha$, фильтрованное никелем.

Малоугловые рентгенограммы для образцов с различной степенью вытягивания показаны на рис. 1. На малоугловой рентгенограмме неориентированного образца (рис. 1, а) ясно виден колыцевой рефлекс; для высокоориентированных образцов (с деформацией от 100% и выше (рис. 1, г, д) характерна другая картина: с увеличением степени растяжения рефлекс становится все более «штриховым», и слоевая ширина рефлекса уменьшается; изменяется также и форма центрального пятна. Особо стоят рентгенограммы образцов, деформированных на 20 и 66% — они демонстрируют практически полное отсутствие большепериодной дифракции (рис. 1, б, в).

На рис. 2 приведены дифрактометрические кривые малоуглового рассеяния для образцов с различной степенью растяжения. Здесь также обра-

щает на себя внимание почти «безмаксимумная» кривая для образца, вытянутого на 66% (кривая 2). Таким образом, можно утверждать, что для этих пленок область деформаций до ~70% соответствует переходному состоянию, у которого формально не имеется больших периодов. На самом деле в этих образцах имеется периодичность чередования кристаллических и некристаллических слоев, и отсутствие малоуглового максимума вызвано статистическими причинами.

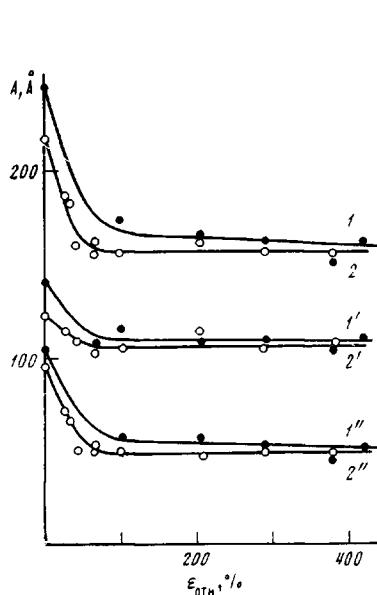


Рис. 4

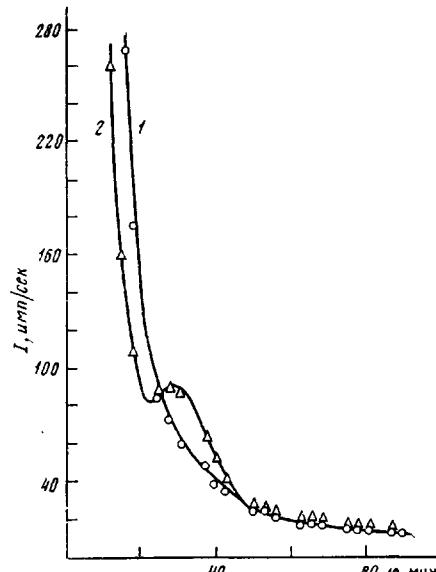


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость больших периодов (1, 2), продольных размеров кристаллитов (1', 2') и длины межкристаллитных прослоек (1'', 2'') A от степени растяжения для неотожженных образцов 1-1'' и после отжига при 142° в течение 5 час (2-2'')

Рис. 5. Малоугловые дифрактограммы пленок СФД, вытянутых на 20% до (1) и после пластификации 0,5% касторового масла (2)

Микроскопическое исследование исходных пленок показывает их сферолитное строение. Как известно, сферолиты лучевого типа состоят из фибрill, выходящих из центра сферолита и направленных радиально. Каждая лучевая фибрilla состоит из чередующихся кристаллитов, из складчатых цепей и межкристаллитных прослоек. Направление осей макромолекул в кристаллитах тангенциальное по отношению к сферолиту. В одноосноориентированных образцах направление осей макромолекул в кристаллитах совпадает с осью фибрillоподобного элемента. Очевидно, что переход от сферолитной структуры к ориентационной невозможен путем простой разборки сферолита и новой укладки составляющих его фибрillоподобных элементов. Протекающий здесь процесс рассматривается как процесс направленной рекристаллизации, сопровождающийся неизбежным локальным плавлением части кристаллитов.

Причиной исчезновения малоуглового максимума в таких образцах является не только возможное снижение кристалличности, но и нарушение периодичности в расположении кристаллитов и большая дисперсия их размеров, а также размеров межкристаллитных прослоек. Подробный анализ причин, приводящих к «безмаксимумным» образцам для предельно ориентированных кристаллических полимеров, дан в работе [8]. В рассматриваемом случае, по-видимому, также применим такой статистико-вероятностный подход. Можно сказать, что в области переходного состояния ухуд-

шается «дифракционная ситуация», области когеррентного малоуглового рассеяния становятся очень малыми, и малоугловой максимум «размывается». Если такой «безмаксимумный» образец подвергнуть отжигу, то интенсивность малоуглового рефлекса возрастает и проявляется четкий максимум (рис. 3). Очевидно, длительный отжиг приводит к выравниванию кристаллитов по размерам и к улучшению периодичности.

Еще одним аргументом в пользу высказанных выше соображений является зависимость больших периодов, продольных размеров кристаллитов и межкристаллитных прослоек от степени вытягивания (рис. 4). Обработку дифрактометрических кривых вели методом Цванкина [1].

Как видно, все размеры резко падают до степени растяжения $\varepsilon = 100\%$, а при последующем вытягивании остаются практически постоянными, т. е. после $\varepsilon = 100\%$ переход структуры в ориентационный порядок полностью завершается. Так как условия ориентационной рекристаллизации являются динамическими и далекими от равновесных, а температура вытягивания почти на 40° ниже температуры начала первичной кристаллизации, то, естественно, что вновь образованные кристаллиты будут меньших размеров, чем кристаллиты в «сферолитных» периодах.

Отжиг образцов не приводит к заметным изменениям размеров периода, кристаллитов и межкристаллитных прослоек, влияние его сказывается лишь на возрастании интенсивности малоугловых рефлексов. Отжиг позволяет «проявить» большепериодный рефлекс в «безмаксимумных» образцах.

Хотя изменения всех размеров заканчиваются до $\varepsilon = 100\%$, существенными являются относительные величины сокращений кристаллита и межкристаллитных прослоек. Для неотожженных образцов общее сокращение большого периода составляет 27%, сокращение длины кристаллита — 14%, а сокращение длины аморфной прослойки — 48%. Хорошо известен факт уменьшения поперечных размеров кристаллитов при вытягивании. Для гомополимера формальдегида это показано в работе [9], что же касается продольного размера, определяемого из малоуглового рефлекса, то его величина задается высотой складки, которая зависит от условий кристаллизации. Выше уже указывалось, что условия направленной перекристаллизации отличаются от условий первичной кристаллизации пленок СФД большим переохлаждением и динамическим режимом проведения деформации. В этой связи становится понятным столь резкое сокращение межкристаллитной прослойки — в таких условиях в процессе ориентационной перестройки возникает большое число новых центров кристаллизации. В процессе перестройки возникает фибрillоподобная структура с более частым чередованием кристаллических фрагментов и, соответственно, с более «тонкими» полосками из чередующихся прослоек.

Границы области степеней растяжения, при которых происходит переход от «сферолитных» периодов к «ориентационным», зависят от ряда факторов, оказывающих влияние на протекание ориентационных процессов. К таким факторам относится, в частности, пластифицирование. Наличие пластификатора облегчает переход к ориентационному порядку, что подтверждается изменением картины малоуглового рассеяния в присутствии пластификатора. Пластификатор (касторовое масло) смешивали в течение 30 мин. со спиртовой взвесью порошкообразного полимера; после удаления спирта из порошкообразного осадка готовили пленки по ранее описанной методике. Деформирование пластифицированных пленок осуществляли по аналогии с непластифицированными образцами.

На рис. 5 приведены малоугловые дифрактограммы двух пленок, вытянутых на 20%. Непластифицированная пленка не имеет дифракционного максимума; пленка, содержащая пластификатор, обнаруживает четкий малоугловой рефлекс. Очевидно, что пленка, содержащая 0,5% пластификатора, имеет при этой степени растяжения уже вполне сформированные «ориентационные» периоды и переход от сферолитного порядка к ориен-

тационному проходит достаточно глубоко. Структура такой пленки однородна в смысле дисперсности длин кристаллитов и аморфных прослоек.

Таким образом, анализ экспериментальных данных (на примере СФД) подтверждает существование особого переходного состояния, возникающего при ориентационном вытягивании сферолитсодержащего кристаллического полимера. Эта переходная структура реализуется при малых степенях растяжения и характеризуется погасанием дискретного малоуглового рассеяния вследствие большой неоднородности по размерам большепериодных фрагментов. Причиной ухудшения «дифракционной ситуации» в таких образцах является переход от «сферолитных» к «ориентационным» периодам, а также то, что условия ориентационной рекристаллизации отличны от условий первичной кристаллизации, при которой идет формирование исходной сферолитной структуры.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Я. Цвянкин*, Высокомолек. соед., 6, 2078, 2083, 1964.
2. *Ю. Д. Андриченко, Г. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цвянкин*, Высокомолек. соед., 7, 2126, 1965.
3. *Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещенко, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., A10, 1191, 1968.
4. *А. Ш. Гойхман, Н. П. Мацбора*, Высокомолек. соед., A14, 47, 1972.
5. *Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, К. Е. Перепелкин*, Высокомолек. соед., B11, 594, 1969.
6. *В. Г. Баранов, Н. И. Бычковский, М. П. Носов, А. Ш. Гойхман*, J. Polymer Sci., C38, 327, 1972.
7. *Н. И. Бычковский, В. Г. Баранов, М. П. Носов*, Механика полимеров, 1971, 954; деп. ВИНТИ, № 3394-71 от 26.08.1971.
8. *Л. И. Слуцкер*, Диссертация, 1973.
9. *А. Ш. Гойхман, М. П. Носов, Н. И. Бычковский, Н. П. Мацбора, Б. А. Егоров, А. В. Юдин*, Химич. волокна, 1968, № 4, 69.