

УДК 541.64:539.2

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МИКРОФИБРИЛЛ  
ОРИЕНТИРОВАННОГО  
ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС**

*B. A. Марихин, Л. П. Мясникова, Н. Л. Викторова*

Проведено рентгенографическое исследование в области больших и малых углов ориентированных пленок линейного полиэтилена с  $M=5 \cdot 10^4 - 10^6$ ; получены данные о форме, размерах и искажениях кристаллитов, а также об устройстве аморфных участков микрофибрилл; проанализирована роль молекул, связывающих соседние микрофибриллы между собой.

Деформационно-прочностные свойства полимеров в настоящее время широко связывают с особенностями их надмолекулярной организации. Особый интерес при этом представляют ориентированные полимеры, находящие огромное практическое применение. Согласно данным прямых структурных методов (электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия и т. д.), строение ориентированных кристаллизующихся полимеров удовлетворительно описывается фибрillярной моделью [1, 2]. Несмотря на то, что эта модель в основных чертах была сформулирована сравнительно давно, до сих пор многие детали внутреннего устройства микрофибрилл остаются невыясненными. Широко дискутируются вопросы о плотности аморфных участков, количество проходных молекул, наличии складок полимерных цепей в ориентированном состоянии и т. д.

С целью выяснения некоторых из этих проблем в настоящей работе проведено изучение ориентированных пленок линейного ПЭ различных молекулярных масс методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах.

Изучали ориентированные пленки ПЭ высокой плотности с  $M=5 \cdot 10^4 - 10^6$ . Способ приготовления исходных образцов и их ориентационная вытяжка описаны в работе [3]. Рентгенограммы в области малых углов получены на установке с точечной коллимацией первичного пучка: использовали трубку БСВ-10 и пленку РТ-6. Рентгенограммы в больших углах получали с однослойных полимерных пленок толщиной 5–10 мкм. Определение искажений и размеров кристаллитов производили по общепринятой методике на установке типа ДРОН-1 (анализировали рефлексы (110), (220) и (002)). Фотометрирование малоугловых рентгенограмм осуществляли на микрофотометре типа ИФО-451.

Серии рентгенограмм в больших и малых углах для исследованных полимеров представлены на рис. 1. При анализе этих данных мы будем исходить из следующей модели фибрillярного строения ориентированных полимеров [1, 2]: объем полимера рассматривается как состоящий из совокупности микрофибрилл диаметром около сотни ангстрем; вдоль оси фибрилл чередуются упорядоченные (кристаллические) и неупорядоченные (аморфные) участки, разница плотностей которых обуславливает возникновение малоуглового рентгеновского рассеяния. Далее при анализе мы будем также рассматривать внутреннее устройство аморфных прослоек микрофибрилл, а также роль молекул, связывающих соседние микрофибриллы между собой, так называемые межфибрillярные молекулы (см. вклейку к стр. 1217).

**Полиэтилен с  $M=5 \cdot 10^4$  (ПЭ-I).** На основании рентгенограмм (рис. 1, A) для ПЭ сравнительно низкой молекулярной массы схема строения ориентированного образца при значительных вытяжках ( $\lambda \sim 20$ ) может быть представлена рис. 2, a. Основания для этого следующие [4]. Так как малоугловые рентгенограммы имеют вид меридиональных штрихов, а большеугловые рентгенограммы свидетельствуют о хорошей упорядоченности полимерных цепей вдоль оси ориентации образца, то кристаллические участки микрофибрил можно представить в виде прямоугольных параллелепипедов. Малоугловые рентгенограммы отличаются большой четкостью; на оригинальных снимках можно даже видеть второй порядок дифракции,

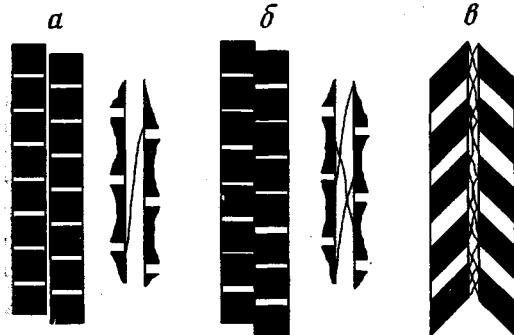


Рис. 2

Рис. 2. Схемы строения микрофибрилл ориентированного ПЭ (обозначения см. в тексте)

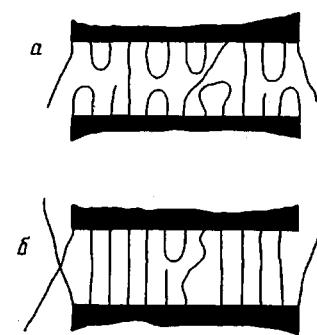


Рис. 3

Рис. 3. Схемы устройства аморфных областей микрофибрилл ПЭ (обозначения см. в тексте)

сохраняющийся до весьма больших степеней вытяжки (до  $\lambda \sim 15$ ). Меридиональная полуширина этих рефлексов остается практически неизменной вплоть до предельных степеней вытяжек. Большой период, определенный по угловому положению максимумов как первого, так и второго порядков, в пределах точности измерений составляет одно и то же значение  $\sim 185 \text{ \AA}$ . Значение  $d_1$  остается неизменным при увеличении степени вытяжки в пределах  $\lambda = 7,5 - 22$ . Наблюдается лишь уменьшение интенсивности дифракционного максимума. Но и для предельных вытяжек интенсивность его все еще значительна.

Как отмечалось в работе [4], рентгенограммы штрихового типа с двумя порядками максимумов характерны для фибрилл со значительной степенью однородности величины большого периода и большой кристалличностью, кристаллит занимает большую долю от величины большого периода.

Непосредственные измерения в нашем случае дали следующие размеры для кристаллитов:  $a = 150 \text{ \AA}$  вдоль направления цепи,  $b = 180 \text{ \AA}$  в попечном направлении (ширина микрофибрилл), т. е., действительно, «кристалличность» микрофибриллы (степень кристалличности  $K = 0,85$ ) достаточно высока. Следует при этом заметить, что по мере вытяжки наблюдается увеличение продольного размера кристаллита со  $110 \text{ \AA}$  при  $\lambda = 7,5$  (фибрillлярная структура уже возникла в образцах, рис. 1, A) до  $150 \text{ \AA}$  при  $\lambda \sim 22$ . Искажения в кристаллитах увеличиваются от 0,4 до 0,8% при увеличении  $\lambda$  от 9 до 22. При анализе устройства внутрифибрillлярных аморфных участков мы исходим из следующих экспериментальных результатов. Прежде всего из сопоставления значений  $d_1$  и  $a$  следует, что на долю аморфной области приходится промежуток всего в  $30 - 35 \text{ \AA}$ , т. е. аморфная область составляет всего около 20% большого периода (как это

при соблюдении масштаба изображено на рис. 2, а). Кроме того, согласно [4, 5], плотность аморфных участков ориентированных гибкоцепных полимеров, не подвергнутых отжигу, отличается от плотности кристаллитов всего на 10—15%, т. е. число молекул в аморфных прослойках должно быть достаточно большим. При этом, по-видимому, может быть две возможности: аморфные участки заполнены большим количеством складок (рис. 3, а), число проходных молекул невелико [6], и, наоборот, молекулы большей частью являются проходными, т. е. выходят из одного кристаллита и проходят в другой в той же микрофибрille, как это предполагалось ранее Гессом (рис. 3, б). По нашему мнению, выбор между этими двумя возможностями может быть сделан на основании следующих соображений. Во-первых, при наличии большого числа складок в аморфных прослойках неизбежно должно наблюдаться весьма значительное количество микропустот, большее, чем число самих аморфных прослоек, размером в несколько десятков ангстрем. Количество микропустот может достигать  $10^{18} — 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Рассеяние от этих неоднородностей при таких концентрациях должно быть достаточно интенсивным, по форме близким к изотропному и простираясь на довольно значительные углы рассеяния, что, однако, не наблюдается на опыте. Далее ИК-спектроскопические данные по изучению нагруженных полимеров показывают [7], что подавляющая часть молекул в аморфных участках несет нагрузку. Величина этой нагрузки колеблется от средней, равной внешней приложенной (для 90% и более от числа регистрируемых нагруженных макромолекул), и вплоть до нескольких тысяч ( $\text{kГ/мм}^2$ ) для небольшого (несколько процентов) числа так называемых «перегруженных» макромолекул. Однако так как подавляющая часть макромолекул при приложении внешней силы оказывается нагруженной, нам представляется, что эти данные позволяют утверждать, что разброс по длинам молекул, несущих нагрузку в аморфных участках микрофибрill, не столь уж велик. Если воспользоваться соотношениями, полученными в работе [8], то можно показать, что длина выпрямленной макромолекулы, несущей нагрузку 50  $\text{kГ/мм}^2$ , и длина «перегруженной» молекулы с нагрузкой в 1000—2000  $\text{kГ/мм}^2$  (при длине аморфной области в 40 Å) отличаются не более чем на одну С—С-связь (однако даже такая малая разница в длине молекул приводит к существенному отличию реальной прочности от теоретической). С другой стороны, ИК-спектроскопические данные позволяют также оценить число молекул в аморфных прослойках (максимально 15%), которые при приложении внешней нагрузки оказываются совершенно ненапряженными. К этому числу, очевидно, относятся молекулы, имеющие длину заметно большую, чем длина аморфной области, а также молекулы со складчатой конформацией. Нужно отметить еще раз, что число их сравнительно невелико (рис. 3, б).

Таким образом, мы приходим к выводу, что аморфные участки в предельно вытянутом линейном полиэтилене  $M \approx 5 \cdot 10^4$  состоят из значительно большего количества проходных молекул сравнительно небольшой длины. Разнодлинность этих молекул весьма невелика и под нагрузкой каждая в отдельности имеет *транс*-конформацию. Невольно возникает вопрос, как же в этом случае объяснить обратимые упругие деформации ориентированных полимеров? Следует отметить прежде всего, что для предельно вытянутых полимеров, таких как ПВС, ППИ, ПЭ [9], макроскопические упругие деформации весьма невелики (~5%). Нужно отметить также, что и для наших образцов ПЭ упругие деформации также составляют несколько процентов. Принимая во внимание, что при этом кристаллиты испытывают значительно меньшие деформации [10], следует допустить, что аморфные области должны обратимо деформироваться на 10—15%. Оказывается, непосредственные измерения удлинений выпрямленных полимерных молекул показывают [11], что обратимые деформации на 10—15% могут быть получены за счет изменения межатомных связей и валентных углов. Естественно, большие деформации, имеющие место у недостаточно ориен-

тированных полимеров, могут включать *гот-транс*-переходы изогнутых макромолекул.

Помимо малоугловых дифракционных максимумов, на всех рентгенограммах рис. 1, А можно наблюдать так называемую «нулевую слоевую», диффузное малоугловое рассеяние асимметричного вида. Характер этого рассеяния и тот факт, что оно наблюдается при всех степенях вытяжки вплоть до  $\lambda \sim 22$  без заметного изменения интенсивности, позволяет думать, что оно обусловлено рассеянием рентгеновых лучей на микрофибриллах полимера как на обособленных структурных единицах. В таком случае наличие «нулевой слоевой» показывает, что микрофибриллы уложены не очень плотно друг относительно друга, во всяком случае межфибриллярные прослойки по своей плотности заметно ( $\sim$  на 10%) отличаются от средней плотности микрофибрилл.

Малоугловые рентгенограммы показывают, что фибриллярная структура в ориентированных образцах возникает уже при сравнительно небольших макроскопических удлинениях, при  $\lambda \sim 7,5$  можно наблюдать два порядка меридиональных штриховых рефлексов, *c*-оси при этом уже достаточно строго выстроены вдоль оси ориентации. Так как в дальнейшем при увеличении  $\lambda$  как характер малоуглового рассеяния, так и величина большого периода практически не изменяются, то это позволяет предполагать, что микрофибриллы в процессе вытяжки могут скользить друг относительно друга. Очевидно, это возможно в том случае, если число молекул, связывающих соседние микрофибриллы друг с другом, незначительно. Дополнительным подтверждением этого вывода является измерение прочности ориентированных полимерных пленок в направлении, перпендикулярном оси ориентации. Для ПЭ-І эту прочность практически не удается измерить, она близка к нулю. По этой же причине, очевидно, при значительных степенях вытяжки ( $\lambda = 15 - 20$ ) наблюдается очень легкое продольное раскальвание пленок ПЭ. Малое число связывающих межфибриллярных молекул, приводящее к некоторому проскальзыванию фибрилл друг относительно друга, не позволяет заметно улучшить устройство аморфных участков в процессе вытяжки. По этой причине вплоть до предельных вытяжек сохраняется заметная интенсивность малоугловых рефлексов (рис. 1, А). Кроме того, такой характер процесса вытяжки не должен приводить к высоким механическим прочностям исследуемого полимера. И действительно, прочность даже максимально растянутых образцов составляет не более  $150 \text{ кГ/мм}^2$  (при  $T = 196^\circ$ ), тогда как в других случаях [3] удается реализовать прочности до  $300 \text{ кГ/мм}^2$ .

Вся совокупность вышеприведенных данных позволяет представить схему строения высокоориентированного линейного ПЭ сравнительно малых молекулярных масс ( $\sim 50\,000$ ), как это изображено на рис. 2, а. Эта схема отличается довольно четким чередованием в микрофибриллах аморфных и кристаллических участков. Кристаллиты имеют форму прямоугольных параллелепипедов и с малым разбросом по азимуту выстроены вдоль оси ориентации. Аморфные участки построены из большого числа проходных молекул, разброс по длинам которых крайне невелик; здесь можетиться также небольшое число «длинных» молекул и складок. Молекулы, связывающие микрофибриллы между собой, почти полностью отсутствуют.

**Полиэтилен с  $M = 8 \cdot 10^4$  (ПЭ-II).** Как показывают рентгенограммы рис. 1, Б, строение микрофибрилл в значительной степени схоже со строением микрофибрилл ПЭ-І. Наблюдаются малоугловые рентгенограммы штрихового типа, т. е. кристаллиты имеют форму прямоугольных параллелепипедов. Продольный их размер также по мере вытяжки несколько увеличивается от 150 до 165 Å (при  $\lambda = 8$  и 20 соответственно). Поперечные размеры (ширина микрофибрилл) составляют 160–170 Å, искажения возрастают от 0,9 до 1,2% (при  $\lambda = 7$  и 20 соответственно).

*К статье В. А. Марухина и др., к стр. 1302*

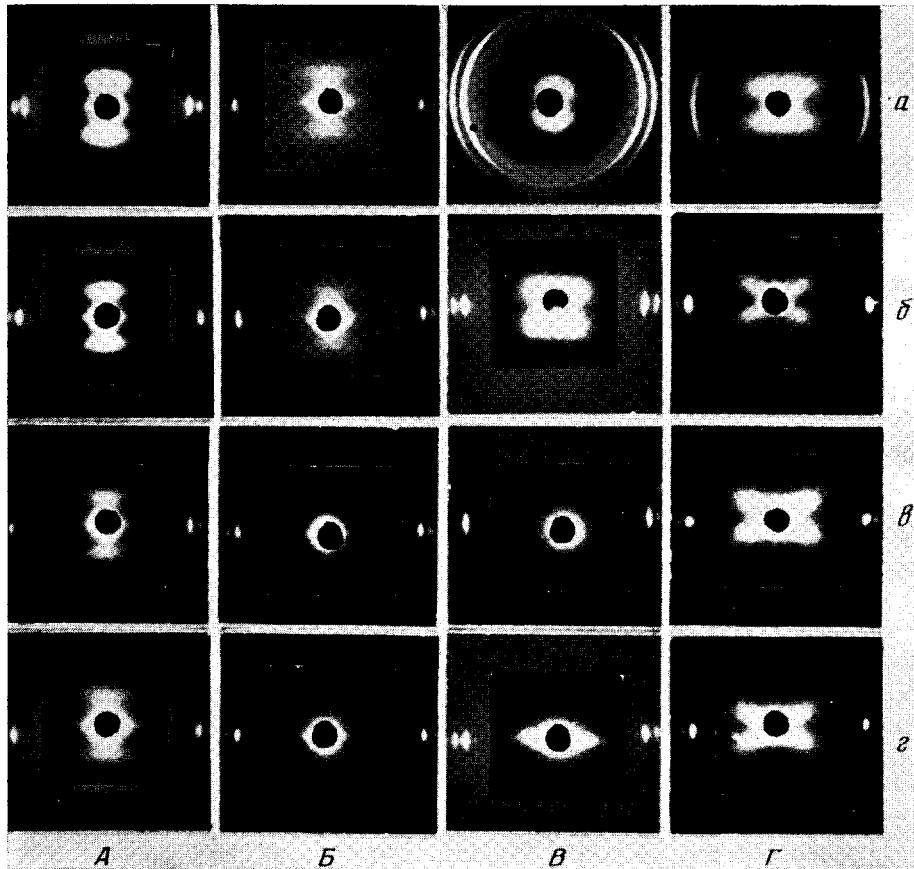


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПЭ-I (*A*), ПЭ-II (*B*), ПЭ-III (*C*) и ПЭ-IV (*D*) в больших и малых углах при различных степенях вытяжки  
*A*: 7,5 (*α*), 10 (*δ*), 15 (*β*), 22 (*γ*); *B*: 7 (*α*), 13 (*δ*), 16 (*β*), 20 (*γ*);  
*C*: 1,5 (*α*), 4 (*δ*), 7 (*β*), 11 (*γ*); *D*: 3 (*α*), 5 (*δ*), 7 (*β*), 9 (*γ*)

Значение большого периода составляет  $180 \text{ \AA}$ , т. е. примерно равно большому периоду ПЭ-І. (Отметим, что ориентацию проводили при близких температурах:  $104^\circ$  для ПЭ-ІІ и  $110^\circ$  для ПЭ-І). Один наблюдаемый порядок дифракционного максимума связан, очевидно, с менее совершенным устройством микрофибрилл. Наблюдается также существенно иная зависимость интенсивности малоуглового максимума от степени вытяжки: она значительно быстрее уменьшается с ростом  $\lambda$  и уже при  $\lambda=15$  практически падает до нуля. Однако образец способен подвергаться доориентации до  $\lambda=20$ .

Как известно, исчезновение дискретных рефлексов может быть обусловлено в основном двумя причинами [4, 12]: выравниванием плотности аморфных и кристаллических участков микрофибрилл и увеличением степени искажений большого периода с возрастанием  $\lambda$ . В предыдущих наших работах было показано, что по мере увеличения  $\lambda$  действительно улучшается ориентация макромолекул в аморфных участках микрофибрилл [3]. Предполагая, что количество проходных молекул значительно (аргументы в данном случае те же самые, что и для ПЭ-І), падение интенсивности малоуглового рассеяния можно отнести за счет выравнивания плотностей двух участков в результате улучшения ориентации сегментов макромолекул в аморфных межкристаллитных прослойках. С другой стороны, непосредственные измерения меридиональной полуширины малоугловых рефлексов для исследованных образцов показали, что она практически не изменяется с ростом  $\lambda$ . Поэтому в нашем случае нет увеличения дисперсности большого периода с увеличением вытяжки, и основная причина снижения интенсивности малоуглового максимума — приближение плотности аморфных участков к плотности кристаллитов при увеличении степени ориентации.

Нужно отметить также характерное изменение «нулевой слоевой». Она отчетливо наблюдается при сравнительно малых вытяжках ( $\lambda \approx 7-13$ ), что указывает на наличие межфибриллярных прослоек, имеющих плотность меньшую, чем средняя плотность фибрилл. Однако уже к 15-кратной вытяжке, т. е. к моменту исчезновения малоуглового рефлекса, «нулевая слоевая» также постепенно исчезает, так что для предельных вытяжек ( $\lambda=20$ ) почти отсутствует какое-либо заметное рассеяние в регистрируемой области малых углов. Подобный характер поведения «нулевой слоевой» можно объяснить, допуская более плотное расположение микрофибрилл друг относительно друга по мере вытяжки. При предельных  $\lambda$  фибриллы настолько плотно уложены, что с точки зрения рентгеновской дифракции не чувствуется границ между ними.

Так как по мере вытяжки величина большого периода и для данного образца не изменяется, мы, так же как и в предыдущем случае, должны допустить возможность проскальзывания микрофибрилл друг относительно друга при вытяжке. Однако в данном случае имеет место сильное изменение интенсивности малоугловых рефлексов за счет увеличения плотности аморфных участков. Следовательно, для ПЭ-ІІ скольжение микрофибрилл протекает не столь свободно, как для ПЭ-І. Микрофибриллы должны быть в какой-то степени связанными некими «зацепами», которые позволяют добиваться улучшения ориентации макромолекул в аморфных областях. Подобными зацепами могут быть межфибриллярные молекулы. В ПЭ-ІІ их должно быть значительно больше, чем в ПЭ-І. Длина этих молекул-связок должна быть достаточно большой, и на начальных стадиях вытяжки они должны иметь гош-конформацию, чтобы обеспечить возможность скольжения микрофибрилл друг относительно друга. В то же время при значительных деформациях, когда они оказываются выпрямленными, эти молекулы-связки будут служить причиной, заставляющей микрофибриллы более плотно укладываться друг относительно друга (исчезновение «нулевой слоевой»). Однако общее число молекул-связок все же весьма незначительно, о чем косвенно может свидетельствовать низкое значение поперечной

прочности. Эту прочность (при температуре жидкого азота) в отличие от ПЭ-I уже можно непосредственно измерить, и она составляет  $3-4 \text{ кГ/мм}^2$  (напомним, что прочность на разрыв в направлении оси ориентации для этих образцов достигает  $\sim 300 \text{ кГ/мм}^2$ ). Оказалось также, что значения поперечной прочности мало меняются по мере увеличения  $\lambda$ . Можно думать, что молекулы при вытяжке в основном меняют свою конформацию, «выпрямляются», а не рвутся. Это предположение подтверждается непосредственными измерениями числа разрывов макромолекул в процессе ориентационной вытяжки [12]; действительно, для исследованного образца вплоть до предразрывных  $\lambda$  не было зарегистрировано увеличения числа разрывов макромолекул по сравнению с уже имеющимися в полимере. И лишь для предельных значений  $\lambda$  наблюдалось резкое возрастание числа разрывов. Можно думать, что процесс ориентационной вытяжки после возникновения фибрillлярной структуры продолжается за счет скольжения микрофибрил друг относительно друга до тех пор, пока связывающие молекулы полностью не натянутся и не начнут интенсивно рваться, часто с образованием субмикротрещин. Это является в значительной степени причиной ограничения достижимой степени вытяжки гибкоцепных полимеров. Таким образом, совокупность вышеприведенных данных позволяет нарисовать следующую схему строения высокоориентированного полиэтилена  $M=80-100\,000$  (рис. 2, б). Кристаллиты в фибрillах также имеют форму прямоугольного параллелепипеда, они занимают большую часть от величины большого периода. Чередование кристаллических и аморфных участков менее регулярно, чем в ПЭ-I. Аморфные области также характеризуются большим количеством проходных цепей, длины которых весьма близки. Существенным отличием от предыдущего случая является наличие заметного количества молекул, связывающих соседние микрофибриллы между собой. Длина этих молекул-связок должна быть значительна.

**Полиэтилен с  $M=5 \cdot 10^5$  (ПЭ-III) и  $10^6$  (ПЭ-IV).** Наиболее характерным для ПЭ больших молекулярных масс является возникновение четырехточечных малоугловых рентгенограмм при сравнительно малых степенях вытяжки. Эта тенденция заметна для ПЭ-III (рис. 1, В) и сильно выражена для ПЭ-IV (рис. 1, Г). Кроме того, нужно также отметить, что, несмотря на примерно ту же самую температуру ориентационной вытяжки ( $104-110^\circ$ ), большой период в этих образцах значительно больше, чем в образцах меньших молекулярных масс ( $d_3=305 \text{ \AA}$  при  $\lambda=5$  для ПЭ-III и  $d_4=360 \text{ \AA}$  при  $\lambda=9$  для ПЭ-IV).

Из малоугловых рентгенограмм ПЭ-III (рис. 1, В) следует, что уже при очень малых вытяжках ( $\lambda=1,5$ ) возникает фибрillлярная структура. Большой период равен  $290 \text{ \AA}$ . Дифракционный максимум имеет вид дужек, что свидетельствует о значительной разориентации микрофибрил относительно оси растяжения. Далее при  $\lambda=4$  рентгенограмма приобретает вид четырехточки, максимумы интенсивности смешены в сторону от меридиана, но лежат вдоль слоевых линий, перпендикулярных меридиану, величина  $d_3$  при этом увеличивается до  $305 \text{ \AA}$ . Детальный анализ [4] такого типа рентгенограмм показывает, что их появление обусловлено дифракцией на микрофибрillах с перекошенными кристаллитами, как это изображено на рис. 2, в. Направление из центра рентгенограммы в область максимальной интенсивности дает направление нормали к перекошенной грани кристаллита. Как это следует из рис. 1, В, угол перекоса составляет примерно  $45^\circ$ . Рентгенограммы в области больших углов показывают, что даже при вытяжках  $\lambda=4$  кристаллиты своими с-осами выстроены вдоль оси ориентации с разбросом всего в несколько градусов. Размер кристаллитов вдоль оси ориентации около  $190 \text{ \AA}$  и не зависит от  $\lambda$ , поперечный размер около  $200 \text{ \AA}$ . Искажения также незначительны — от  $0,45\%$  при  $\lambda=5$  до  $0,67\%$  при  $\lambda=11$ . Существенно больший размер занимает в ПЭ-III аморфная область  $100-115 \text{ \AA}$ , т. е. кристалличность микрофибрillы  $K=0,6$  уже не столь высока как для предыдущих образцов. При дальнейшей вытяжке очень

быстро ( $\lambda=6-7$ ) интенсивность малоугловых рефлексов падает до нуля; в регистрируемой области малых углов практически отсутствует какое-либо рассеяние. Однако при достижении предельной вытяжки для данного полимера ( $\lambda=11$ ) возникает интенсивное диффузное рассеяние. Так как при меньших степенях вытяжки мы не наблюдали «нулевой слоевой» и ИК-спектроскопические данные [12] свидетельствуют о резком возрастании числа разрывов в исследуемых образцах при предельной вытяжке, нам кажется, что это диффузное рассеяние обусловлено появлением субмикротрещин. Как это следует из вида рентгенограммы, трещины расположены своим большим размером вдоль оси ориентации. Непосредственные измерения (при фотометрировании рентгенограмм) дают следующие размеры: 200 Å в направлении вытяжки и 140 Å в поперечном направлении.

Для ПЭ-IV также характерно возникновение микрофибрилл со склонными кристаллитами уже при малых удлинениях ( $\lambda=3$ ). Однако в отличие от ПЭ-III не наблюдается уменьшения интенсивности или исчезновения малоугловых рефлексов вплоть до предельных  $\lambda$ . Можно видеть существенные изменения в форме рефлексов: при  $\lambda=5$  они становятся рефлексами радиального типа, т. е. уже не лежат на слоевых линиях, а вытянуты вдоль прямой, исходящей из центра рентгенограммы под некоторым углом  $\varphi$  к меридиану. Такой характер рентгенограмм сохраняется вплоть до предельных вытяжек, достигающих в данном случае весьма незначительных величин ( $\lambda=10$ ). Рентгенограммы такого вида свидетельствуют о сильном перекосе кристаллитов в микрофибриллах. Как это следует из рис. 1, Г, по мере увеличения степени вытяжки перекос увеличивается от  $\varphi=45^\circ$  до  $\varphi=65^\circ$  для  $\lambda=3$  и 9 соответственно. Как и в предыдущем случае, кристаллиты своими *c*-осами с малым разбросом выстроены вдоль оси вытяжки. Продольный размер кристаллита несколько увеличивается с ориентацией от 150 до 180 Å при  $\lambda=3$  и 9 соответственно. Поперечный размер составляет 210 Å и постоянен во всем диапазоне удлинений. Искажения кристаллитов также невелики: ~0,85% для всех значений  $\lambda$ . В отличие от всех предыдущих образцов, для ПЭ-IV имеет место заметное изменение величины большого периода с вытяжкой от 270 до 360 Å при  $\lambda=3$  и 9 соответственно. Кристалличность микрофибрилл ПЭ-IV самая низкая ( $K=0,56-0,5$ ).

Нам представляется, что отмеченные выше особенности рентгенограмм ПЭ больших молекулярных масс можно объяснить, исходя из предположения о наличии существенно большего числа молекул, связывающих микрофибриллы друг с другом. Косвенным подтверждением этого предположения служат измерения поперечной прочности данных образцов (составляющей 6 кГ/мм<sup>2</sup> при  $\lambda=3$ ), т. е. когда уже образовалась микрофибриллярная структура. Значение прочности превосходит примерно в 2 раза соответствующее значение для ПЭ-III. Как уже отмечалось,  $\lambda_{\text{пред}}=10-11$  для ПЭ больших молекулярных масс. Это обусловлено, очевидно, тем, что скольжение микрофибрилл друг относительно друга почти полностью исключено, и причиной этого является большое число макромолекул, связывающих микрофибриллы между собой. Кроме того, эти связывающие молекулы должны иметь меньшую длину, чем в случае ПЭ средних молекулярных масс. Нам представляется, что эти сравнительно короткие молекулы, переходящие из одного кристаллита в соседний, будут приводить к перекашиванию кристаллитов при увеличении степени вытяжки, затруднять скольжение микрофибрилл и ограничивать таким образом величину предельных удлинений. Естественно, при вытяжке такой сильно взаимосвязанной системы фибрилл должно наблюдаться возникновение значительного числа разрывов связей во всем диапазоне удлинений (что и наблюдается на опыте [12]) вплоть до образования субмикроскопических трещин (рис. 1, В).

Принимая во внимание вышеизложенные факты, можно думать, что эти субмикротрещины расположены в межфибриллярных прослойках. Столь

интенсивный разрыв молекул-связок приводит к резкому падению попечной прочности (для ПЭ-IV в случае предельных вытяжек она составляет всего лишь  $1 \text{ кГ/мм}^2$ ). Измерение механической прочности с ориентированных пленок ПЭ-III и ПЭ-IV показало, что наклон зависимостей  $\sigma=f(\lambda)$  для этих образцов — наибольший из всех исследованных образцов полиэтилена. Поэтому число проходных молекул для высокомолекулярных ПЭ также велико, как и в предыдущих случаях.

Совокупность вышеупомянутых данных позволяет представить следующую схему строения ориентированного высокомолекулярного ПЭ (рис. 2, в). Характерным является значительная скопленность кристаллитов, большое число молекул в аморфных участках, а также значительное количество межфибриллярных молекул, имеющих сравнительно небольшую длину. В предельно ориентированных образцах может наблюдаться большое количество субмикротрещин в межфибриллярных промежутках.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
25 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess, Chimica e industria, 80, 129, 1958.
2. J. W. S. Hearle, J. Polymer Sci., 28, 432, 1958.
3. В. А. Марухин, Л. П. Мясникова, И. И. Новак, В. А. Сучков, М. Ш. Тухватуллина, Высокомолек. соед., A14, 2457, 1972.
4. Д. Я. Цвайкин, Диссертация, 1970.
5. E. W. Fisher, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 118, 144, 1968.
6. R. Bonart, R. Hosemann, Makromolek. Chem., 39, 105, 1960.
7. С. Н. Журков, В. И. Веттегрен, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
8. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 452.
9. Л. Й. Слуцкер, А. В. Савицкий, Л. Е. Утевский, И. М. Старк, О. С. Леликов, Высокомолек. соед. A13, 2785, 1971.
10. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963.
11. К. Фридлянд, Диссертация, 1975.
12. В. Е. Корсуков, Л. П. Мясникова, В. А. Марухин, Сб. Механические свойства конструкционных полимерных материалов при эксплуатации в различных средах, Львов, 1972, стр. 73.
13. Л. И. Слуцкер, Диссертация, 1973.