

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИХЛОРОПРЕНА

В. Г. БАРАНОВ, П. А. БЕЗИРГАНЯН, К. А. ГАСПАРЯН,  
Ю. А. РАПЯН

Наблюдение и количественное описание структурных переходов в этой работе проводилось при использовании рентгеновской и оптической дифракции, что позволяло следить за изменениями, происходящими в пленках на двух различных уровнях—оптическом (субмикронные и микронные размеры) и рентгеновском (ангстремы и десятки ангстремов). Такой подход дает возможность наиболее полно охарактеризовать изменения надмолекулярной организации при возникновении или разрушении данной полимерной системы.

### В в е д е н и е

Рентгеновская дифракция является классическим методом и была предметом обширных монографий и обзоров [1, 2]. Оптическая дифракция, а точнее малоугловая поляризационная дифракция, гораздо менее известна и распространена и поэтому нуждается в некоторых комментариях. Наблюдение малоуглового рассеяния поляризованного света производится следующим образом. Монохроматический, интенсивный пучок света (в некоторых установках хорошо коллимированный [3], в других расходящийся [4]), проходя через поляризатор и превращаясь в плоскополяризованный, попадает на исследуемый образец, рассеивается и, проходя еще через один поляризатор (анализатор), фиксируется на фотопленке. В качестве источника света во всех случаях удобно использовать импульсный или газовый лазер [5]. Метод является абсолютно безболезненным, так как не изменяет строения образца, позволяет исследовать системы, помещенные в термостаты, кюветы и пр., не требуя сложных препаративных подготовок образца без какого-либо вмешательства в наблюдаемый процесс.

Для интерпретации экспериментально наблюдаемых картин рассеяния ( $H_v$  или  $V_v$ -дифрактограмм\*) проведены теоретические расчеты распределения интенсивности рассеяния поляризованного света для ряда больших оптически анизотропных частиц—дисков [6, 7], шаров [8], эллипсоидов [9], эллипсов [7] и палочек различной формы [10]. Первые четыре типа частиц моделируют сферолиты различной формы и состояния, а последний тип—некоторые разновидности ориентационного надмолекулярного порядка. Оптическая анизотропия сфе-

\* Заглавная буква означает направление пропускания поляризатора, прописная—анализатора ( $H, h$ —горизонтальное  $V, v$ —вертикальное). Так  $H_v$  означает, что поляризаторы скрещены, а  $V_v$ —параллельны.

ролитов состоит в различии радиального и тангенциального показателей преломления. Анализ соотношений, полученных для рассеяния от сферолитной структуры, показывает, в частности, что при  $H_0$  поляризации картина рассеяния от недеформированной системы должна состоять в случае плотноупакованных сферолитов [11] из четырех рефлексов, каждый из которых расположен под  $45^\circ$  (угол  $\mu$ ) к направлению пропускания поляроидов. Изменения в структуре сферолита приводят к соответствующему изменению  $H_0$  дифрактограммы. Так, увеличение расстояния между лучами сферолита приводит к появлению более или менее интенсивного центрального рефлекса [11], а эллипсоидальность формы — к изменению угла  $\mu$  на экспериментальной  $H_0$  дифрактограмме [7, 9].

Радиус сферолита можно определить по отклонению рассеянного луча от падающего (угол  $\theta$ ) из экспериментальной  $H_0$  дифрактограммы, используя соотношение [11]

$$R_0 = \frac{c\lambda}{n\pi \sin \theta_m}, \quad (1)$$

где  $R_0$  — радиус недеформированного сферолита,  $\lambda$  — длина волны падающего света,  $n$  — показатель преломления среды и  $\theta_m$  — направление максимального рассеяния,  $c$  — константа, зависящая от типа сферолита и равная 1,95; 2,05 и 2,25 для плоского, объемного и неплотнупакованного сферолита соответственно.

При деформации сферолита происходит как изменение его формы так и перераспределение оптической анизотропности внутри его. Последнее обстоятельство при нахождении степени вытянутости сферолита требует в каждом частном случае анализа механизма этого перераспределения. Однако, если этот механизм ясен, можно довольно легко по изменению азимутального угла  $\mu$  рассчитать вытянутость (или сплюснутость) деформированного сферолита [7, 9, 12].

В настоящей работе проведено сравнительное изучение надмолекулярных переходов при деформации пленок полихлоропрена (ПХ) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Был выбран хорошо кристаллизующийся, полученный полимеризацией при  $15^\circ\text{C}$ , образец ПХ—Наирит (ПХ15), пленки из которого готовились либо при выпаривании растворителя из растворов в бензоле различной концентрации на ртутной подложке, либо плавлением и прессованием таких пленок с последующим охлаждением их до комнатной температуры. Режим охлаждения или концентрация исходного раствора позволяли варьировать как толщину пленок, так и размер сферолитов ПХ15, толщина пленок была порядка 200 мк, а радиусы сферолитов от 1,5 до 2,5 мк. Пленки ПЭВД получались плавлением гранул полимера марки 1010Т с  $M=20\text{--}25$  тыс. при температуре  $190^\circ\text{C}$  и последующим охлаждением. Толщина пленок ПЭВД равна 300 мк, а радиусы сферолитов могли варьироваться режимом охлаждения от 0,5 до 3,0 мк. Затем из пленок вырубались образцы в виде лопаток, с рабочей частью  $3 \times 8$  или

$3 \times 5$  мм и на них наносились метки с ценой деления 0,5 мм, по изменению которой определялись степени вытянутости пленки при деформации. Растяжение со скоростью 0,9 мм/мин и регистрация малоугловых оптических картин рассеяния производились на поляризационном реодифрактометре, совмещающем в себе прибор для термомеханических испытаний [13] и дифрактометр [3] и сконструированном и собранном одним из авторов этой статьи [12]. Рентгенограммы снимались в условиях, описанных в работе [18].

### Результаты эксперимента

При деформации пленки ПЭВД, содержащей сферолиты  $H_v$ , дифрактограмма претерпевает определенные изменения и переходит от типично „сферолитной“ к четырехточечной, очень сходной с малоугловыми рентгенограммами ориентированных полимерных пленок [14]. Весь процесс этого изменения можно разделить на несколько этапов. На первом этапе, т. е. при удлинении пленки порядка 40—50%, рефлексы  $H_v$ —дифрактограммы несколько деформируются и разворачиваются в направлении больших азимутальных углов  $\mu$ , как это показано на рис. 1, где приведены картины рассеяния для недеформированной

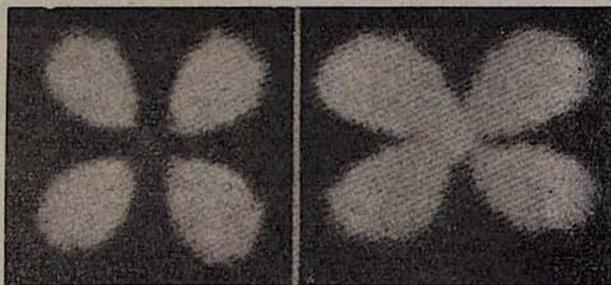


Рис. 1.  $H_v$  дифрактограммы растянутой пленки ПЭВД:  
а—0% и б—40%.

и деформированной на 40% пленки. При разгрузке образца происходит полное и спонтанное возвращение как исходных размеров пленки, так и ее исходной дифракционной картины.

Второй этап наблюдается при удлинении 60—140% и характеризуется в первую очередь появлением на  $H_v$  дифрактограммах новых рефлексов при азимутальных углах меньше  $45^\circ$ . Как видно из рис. 2, по мере увеличения степени удлинения происходит увеличение интенсивности этих новых рефлексов и падение интенсивности старых. При этом как старый, так и новый рефлексы деформируются и перемещаются в сторону больших  $\mu$ . Разгрузка и даже отжиг уже более не приводят к восстановлению исходных размеров и первоначальной картины рассеяния пленки.

И, наконец, третий этап, начало которого приблизительно совпадает с исчезновением „старых“ рефлексов  $H_v$  дифрактограммы, за-

ключается в формировании и развитии дифрактограммы типа двух-слоевых линий. Растяжение пленки от 200% вплоть до ее разрыва за-

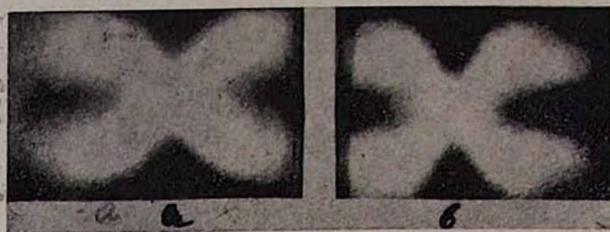


Рис. 2.  $H_v$  дифрактограммы пленки ПЭВД, растянутой на 70% (а), и 140% (б).

кономерно изменяет расстояние между этими слоевыми линиями при очень больших удлинениях ( $\sim 500\%$ ) и несколько уменьшает их интенсивность (рис. 3).

При отжиге образцов ПЭВД растянутых предварительно до 200% и выше происходит усадка образца и, как это видно из рис. 4,

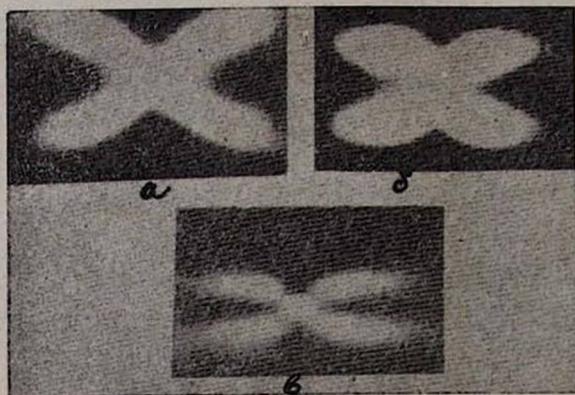


Рис. 3.  $H_v$  дифрактограммы пленки ПЭВД, растянутой на 180% (а), 300% (б) и 500% (в).

некоторый разворот рефлексов и переход их в область больших углов рассеяния (углов  $\theta$ ). При этом чем выше температура отжига, тем более ярко выражены эти эффекты. Деформация этих отожженных образцов приводит к обратному эффекту, т. е. рефлексы сближаются и разворачиваются и при абсолютных степенях удлинения порядка 200%, вновь превращаются в слоевые линии, неотличимые от картин рассеяния пленки до отжига (ср. рис. 3 и 5).

Деформация аморфнокристаллических пленок ПХ15 также приводит к изменению  $H_v$  дифрактограмм от типично сферолитной до картины рассеяния типа двух слоевых линий. Однако, как это видно из рис. 6, эти изменения происходят более плавно (т. е. весь процесс нельзя разделить на этапы). Наблюдается лишь простое разворачива-

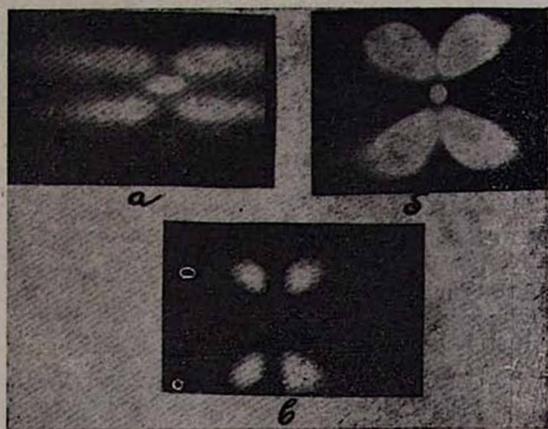


Рис. 4.  $H_v$  дифрактограммы пленки ПЭВД, предварительно растянутой на 400% (а) и отожженной при температурах 70°C (б) и 100°C (в).

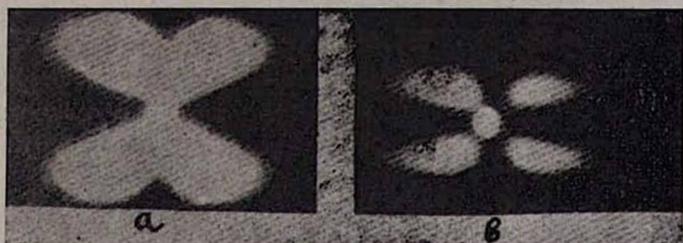


Рис. 5.  $H_v$  дифрактограмма пленки ПЭВД, отожженной и сократившейся до 160% при 70°C (а) и вновь растянутой до 400% (б).

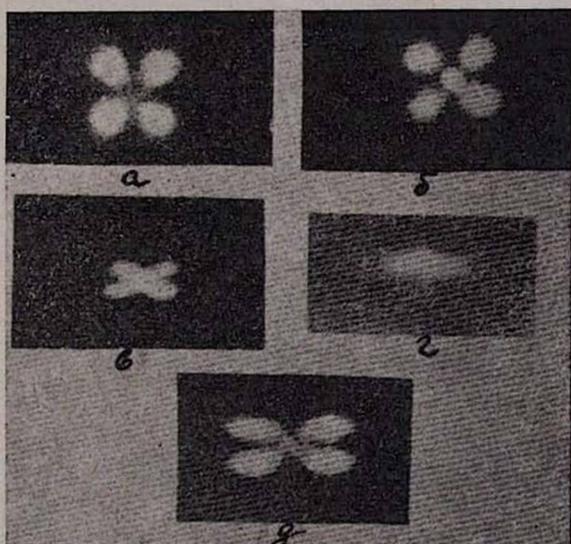


Рис. 6.  $H_v$  дифрактограммы пленки ПХ15 при  $\epsilon = 0\%$  (а), 20% (б), 300% (в), и 900° (г) и после разгрузки  $\epsilon = 100\%$  (д).

ние (без расщепления) и деформация „сферолитных“ рефлексов и образование из них слоевых линий. Деформация пленки ПХ15 до 200—300% происходит полностью обратимо при комнатной температуре с восстановлением при разгрузке и картины рассеяния, и размеров образца. Увеличение степени вытянутости до 300—900% приводит уже к некоторой остаточной деформации и к отличию  $H_0$  дифрактограммы от чисто „сферолитной“ при разгрузке образца. Отжиг пленки при

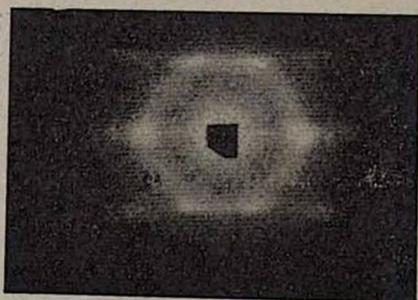
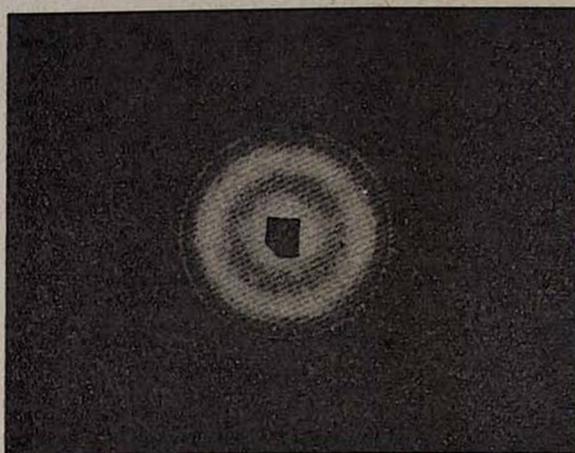
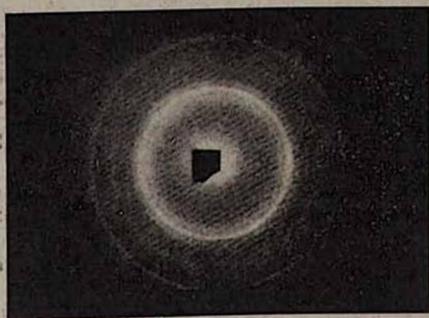


Рис. 7. Рентгенограммы пленки ПХ15 при  $\varepsilon=0\%$  (а), 300% (б); и 900 (в).

температуре ниже  $T_{пл}$  не восстанавливает ни картины рассеяния, ни размеров пленки. Более детальные сведения об остаточной деформации пленок ПХ и о релаксации ее во времени можно найти в работе [15].

Параллельно наблюдениям оптической дифракции растягиваемых пленок полихлоропрева были сняты их широкоугольные рентгенограммы [6]. Как следует из рис. 7, в недеформированной пленке и при удлинениях до 200% рентгенограммы состоят из кольцевых рефлексов, которые по мере увеличения удлинений превращаются во все более и более четкие текстуррентгенограммы.

### Обсуждение результатов

Обратимся вначале к обсуждению надмолекулярных переходов в пленках ПЭВД, в которых переход от сферолитного к ориентационному надмолекулярному порядку происходит более сложно, чем в случае ПХ15.

В области малых степеней растяжения ( $<40\%$ ) удлинение пленки ПЭВД происходит полностью за счет деформации аморфных участков лучей, расположенных в полярных (т. е. в направлении растяжения) областях сферолита. Поперечный размер сферолита при этом либо не изменяется вообще, либо изменяется очень мало. Такое механическое поведение сферолитов ПЭВД при деформации может иметь место, когда существует прочная сшивка между отдельными лучами внутри сферолита и относительная высокоэластичность внутрилучевых „аморфных“ областей, чередующихся с кристаллическими.

Ранее [12] при использовании условия, определяющего направление максимального азимутального рассеяния [7],

$$\sin \mu_{\max} = \left[ 1 + \frac{\lambda_2^2}{\lambda_3^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

(где  $\lambda_2$ —степень уменьшения поперечного, а  $\lambda_3$ —увеличение продольного размеров сферолита) в предположении о постоянстве площади плоского сферолита при деформации (т. е.  $\lambda_2 = 1/\lambda_3 = \lambda_s$ ) было найдено соотношение для быстрого нахождения степени вытянутости сферолита по опытным  $H_v$  фотодифрактограммам:

$$\lambda_s = \sqrt{\operatorname{tg} \mu_{\max}}. \quad (3)$$

В рассматриваемом случае условие неизменности поперечного размера сферолита при деформации означает, что  $\lambda_2 = 1$  и  $\lambda_3 = \lambda_s$ , тогда на основании (2) имеем

$$\lambda_s^2 = \operatorname{tg} \mu_{\max}. \quad (4)$$

В общем случае удобно пользоваться следующим соотношением:

$$\lambda_s = (\operatorname{tg} \mu_{\max})^n, \quad (5)$$

где  $n$  является некоторой экспериментальной характеристикой механических свойств сферолита и изменяется от 0,5 (при сохранении по

стоянства площади  $\left(\lambda_3 = \frac{1}{\lambda_2} = \lambda_s\right)$  до 1,0 (при постоянстве поперечного размера  $(\lambda_2=1)$ ) при деформации.

В случае малых размеров сферолитов, когда рефлексы дифрактограмм наблюдаются под довольно большими углами  $\theta$ , точность определения  $\mu_{\max}$  из опытных фотодифрактограмм мала, поэтому на рис. 8 вместо точек приведены вертикальные линии, указывающие на большой разброс экспериментальных значений  $\lg \mu_{\max}$  для пленок ПЭВД. Сплошными линиями на графике зависимости  $\lg(\lg \mu_{\max})$  от  $\lg \lambda'_s$  (где  $\lambda'_s$  — степень удлинения макросистемы) указаны два крайних случая изменения поперечного размера: I — когда  $\lambda_3$  обратно пропорционально  $\lambda_2$  и II — когда  $\lambda_3=1$ . Видно, что экспериментальные точки лежат ближе к прямой II, что говорит об очень малом изменении поперечного размера сферолита ПЭВД при  $\lambda'_s > 40\%$ . Обратимость деформации при комнатной температуре при разгрузке образца также говорит в пользу предположения о том, что начальные удлинения сферолитной пленки ПЭВД происходят в основном за счет высокоэластичных „аморфных“ областей сферолита.

При рекристаллизации ПЭ ось С элементарной ячейки, ранее ориентированная перпендикулярно к лучу, приобретает ориентацию, совпадающую с направлением растяжения. Это означает, что при ре-

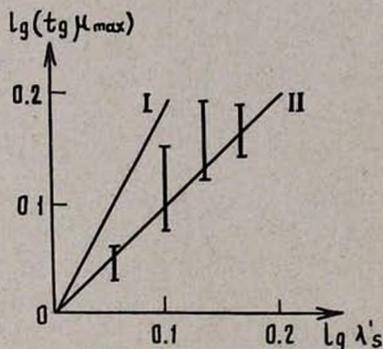


Рис. 8. Зависимость  $\lg(\lg \mu_{\max})$  от  $\lg \lambda'_s$  для ПЭВД в области малых удлинений; I при  $n = 0,5$  и II — при  $n = 1,0$ .

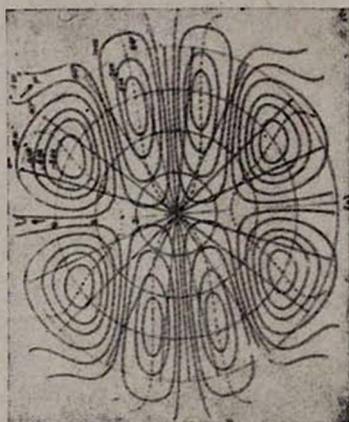


Рис. 9. Теоретическое распределение интенсивности  $H_\theta$  дифрактограммы от частично рекристаллизованных сферолитов.

кристаллизации знак двулучепреломления лучей изменяется с отрицательного на положительный. Штейном с сотрудниками [17] для такого случая теоретически было предсказано расщепление каждого из рефлексов  $H_n$  дифрактограммы на два, азимутальные ориентации которых различны (рис. 9). Сравнение рис. 9 и 2 показывает, что появление „нового“ рефлекса на экспериментальных фотодифрактограммах может быть хорошо объяснено именно наложением процесса рекристал-

лизации на процесс деформации сферолита при растяжении пленки ПЭВД.

Необратимость таких деформаций ( $\lambda_s' > 50\%$ ) также говорит об изменениях неэластического характера, а наличие напряженных, но нерекристаллизованных лучей может обеспечивать полную обратимость при отжиге.

Схематически переход от сферолитной к ориентационной надмолекулярной организации, рассеяние от которой может давать слоевые линии, показан на рис. 10.

Переход I → II соответствует обратимой области деформации сферолита; II → III — процессу рекристаллизации при дальнейшем растяжении; и III → IV — образованию ориентационной надмолекулярной организации.

Окончательная организация типа IV в пленках ПЭВД образуется при удлинениях порядка (200–300)%, начиная с этих удлинений дифрактограмма имеет вид двух слоевых линий, расстояние между которыми уменьшается при дальнейшем растяжении пленки без изменения формы линий вплоть до разрыва образца, т. е. до удлинений порядка 600% и выше. По изменению углового расстояния между слоевыми линиями можно проследить за ходом увеличения периодичности; зависи-

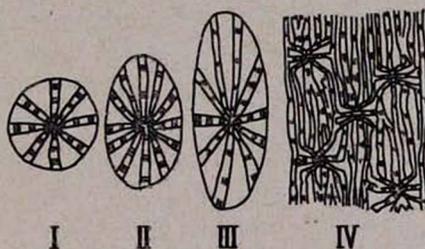


Рис. 10. Схема перехода от сферолитного к ориентационному надмолекулярному порядку.

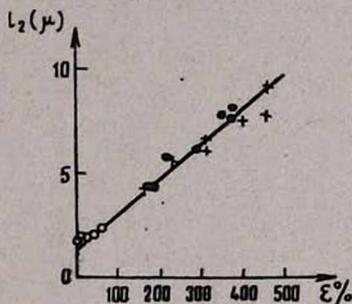


Рис. 11. Зависимость периодичности ориентационного надмолекулярного порядка от степени удлинения пленки ПЭВД.

мости величины этой периодичности, обозначенной как  $C_2$ , от степени вытяжки при растяжении пленки в области 200–500% приведены на рис. 11 (сплошные точки). Незакрашенные точки в области малых удлинений соответствуют размерам деформируемого сферолита в направлении растяжения, рассчитанным по данным рис. 8. Интересно то, что чистая экстраполяция изменения  $C_2$  на нулевое удлинение дает величину очень близкую к радиусу недеформированного сферолита

$$\left( R_0 = 1,2 \text{ мк, а } \frac{C_2}{\varepsilon} = 1,0 \text{ мк} \right).$$

Прямая проверка зависимости  $C_2$  от  $R_0$  была проведена при сравнении дифрактограмм исходной и растянутой на  $\varepsilon > 200\%$  пленок

ПЭВД, содержащих сферолиты различного радиуса (0,5; 1,0 и 2,5 мк); во всех случаях получались прямые типа приведенной на рис. 11. Отсюда следует, что величина  $C_2/R_0$  не зависит от  $R_0$  и полностью определяется степенью вытянутости пленки. Теперь мы можем сделать крайне важный вывод (вытекающий из действительно прямого сравнения сферолитной и ориентационной надмолекулярной организации), что морфологические элементы надмолекулярной организации пленок ПЭВД при удлинении порядка 600% генетически связаны с морфологическими элементами надмолекулярной организации не растянутой пленки.

Как уже указывалось выше, при отжиге пленок ПЭВД происходит поворот рефлексов в сторону меньших  $\mu$ , тем больший, чем выше температура отжига. При этом имеет место макроскопическая усадка образцов, также возрастающая с ростом температуры.

Если отвлечься от формы рефлексов и по-прежнему считать их слоевыми линиями (слоевыми в том смысле, что рассеяние происходит на периодически чередующихся сложных по строению неоднородностях в ориентированной матрице), то  $C_2$ , вычисляемое по расстоянию между ними, точно ложится на прямую, приведенную на рис. 11. Более того, деформация отоженной пленки ПЭВД (рис. 5) уменьшает расстояние между слоевыми линиями, а  $C_2$ , определяемое из дифрактограмм, по-прежнему ложится на прямую рис. 11 (крестики).

Перейдем теперь к анализу поведения аморфнокристаллических пленок ПХ15. То, что при удлинении порядка 300% деформация полностью обратима и рентгенограмма не показывает наличия преимущественной ориентации кристаллитов, убедительно свидетельствует о том, что удлинения пленки ПХ15 в этой области полностью происходят за счет аморфных участков лучей в полярных областях сферолита. При этом нет ни необратимых рекристаллизационных процессов, ни разворота лучей. Повышение степени вытянутости пленки приводит уже и к необратимым рекристаллизациям (остаточная деформация), и к развороту лучей сферолита (появление дуговых рефлексов на рентгенограммах). Однако эти процессы не заходят так далеко, как в случае ПЭВД, и поэтому при разгрузке наблюдается значительная высокоэластическая усадка и повторные деформации происходят уже по высокоэластическому механизму. Сохранение при разрушении рентгеновской дифрактограммы с размытыми дуговыми рефлексами подтверждает предположение о рекристаллизационных процессах в сферолите и говорит о том, что остаточная деформация полностью определяется степенью этой рекристаллизации. Известно [16] также, что при выдерживании пленки ПХ15 в растянутом состоянии тектуррентгенограмма сохраняется и при разгрузке образца, что говорит о том, что в этом случае имеет место остаточность деформации за счет необратимости разворота и рекристаллизации лучей сферолита.

Рассмотрим эти процессы в терминах схемы, приведенной на рис. 10. При деформации пленок ПХ15 имеют место все указанные на

этом рисунке типы переходов, но все они несколько сдвинуты по шкале удлинений. Так, если переход  $1 \rightarrow II$  для ПЭВД имеет место при удлинениях  $0-50\%$ , то для ПХ15—при  $0-300\%$ , переход  $II \rightarrow III$  для ПХ15 выражен менее ярко, именно поэтому (из-за того, что изменение знака лучей начинается при высоких степенях удлинения, когда сферолит уже нельзя моделировать эллипсом) на  $H_v$  дифрактограммах нет расщепления рефлексов и, вероятно, можно говорить лишь о переходе  $II \rightarrow IV$ . Надмолекулярный ориентационный порядок ПХ15 по-прежнему имеет чередование оптически анизотропных неоднородностей в направлении растяжения, что приводит к появлению рефлексов типа четырехточечных слоевых линий. При разгрузке образца происходит переход типа  $IV \rightarrow II$ , но лучи в полярных областях остаются рекристаллизованными и поэтому сферолит имеет эллипсоидальную форму, что и дает дифрактограммы типа, приведенного на рис. 6, в соответствии с рассеянием от несколько вытянутых сферолитов.

Количественный анализ изменений  $H_v$  дифрактограмм при растяжении пленок ПХ15 показывает, что в области малых удлинений поперечный размер сферолита остается постоянным и изменение  $R_{\text{max}}$  подчиняется соотношению (4). После появления слоевых линий периодичность, соответствующая их угловому положению, пропорциональна общей степени вытянутости пленки, кроме того эта периодичность всегда пропорциональна радиусу исходного сферолита. Прямая проверка (т. е. сравнение периодичностей, возникающих при растяжении до одинаковых степеней удлинения пленок, содержащих сферолиты различного (от 1,5 до 2,5 мк) размера) подтверждает наличие прямой генетической связи между сферолитным и ориентационным надмолекулярным порядком многократно растянутых (до  $900\%$ ) пленок ПХ15.

## В ы в о д ы

1. Проведено поляризационно-дифрактометрическое изучение изменений надмолекулярного порядка сферолитных пленок полиэтилена высокого давления, содержащих сферолиты с  $R_0$  от 0,5 до 3,0 мк, при их многократном растяжении при комнатной температуре. Выявлено наличие, по крайней мере, трех этапов изменения  $H_v$  дифрактограмм при растяжении пленок ПЭВД, первый из которых соответствует области обратимой деформации, второй—необратимым изменениям при рекристаллизации и третий—образованию и развитию картин рассеяния типа двух слоевых линий.

2. При удлинениях пленки ПЭВД порядка  $60-70\%$  наблюдалось предсказанное ранее теоретически Р. Штейном для случая рекристаллизации полярных лучей сферолита на ранних стадиях деформации расщепление „сферолитных“ рефлексов  $H_v$  дифрактограммы.

3. Одновременное наблюдение рентгеновской и оптической дифракции от кристаллизующихся сферолитных пленок полихлоропрена при

их растяжении позволило показать, что деформация таких пленок в области 0—300%, происходит за счет полярных областей и лишь в области удлинений 350—800% имеют место разворачивание и рекристаллизация лучей, лежащих вблизи экватора сферолита,

4. Усадка пленки полихлорпрена при разгрузке объясняется частичной обратимостью деформации полярных областей и процесса разворота лучей; остаточная деформация, может быть объяснена сохранением размеров рекристаллизованных полярных лучей сферолита при разгрузке пленки.

5. Количественные изменения периодичности ориентационного надмолекулярного порядка и сравнение их с размерами исходных сферолитов однозначно показывают, что морфологические элементы надмолекулярной организации полиэтилена при удлинениях порядка 600% и полихлорпрена порядка 900% генетически связаны с исходным сферолитным порядком. Более того, в случае полиэтилена высокого давления периодичность в направлении растяжения равна произведению степени вытянутости пленки на радиус исходного сферолита.

Ереванский государственный  
университет

Поступила 29.IX.1969

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. К. Ванштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. Изд. АН СССР, М., 1963.
2. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., 1950.
3. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолекул. соединения, 7, 854 (1965).
4. Т. И. Волков, Высокомолекул. соединения, А9, 2734 (1967).
5. R. S. Stein, D. A. Keedy, M. B. Rhodes, J. Polymer Sci. 62, 73 (1962).
6. В. Г. Баранов, Высокомолекул. соединения, 8, 2117 (1966).
7. R. S. Stein, S. Clough, J. J. van Uartsen, J. Appl. Phys. 36, 3072 (1965).
8. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys. 31, 1873 (1960).
9. R. Samuels, J. Polymer Sci., 13 C, 37 (1966).
10. В. Г. Баранов, Оптика и спектр. 22, 610 (1966).
11. К. А. Гаспарян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолекул. соединения А10, 198 (1968).
12. К. А. Гаспарян, А. Голубек, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолекул. соединения, А10, 86 (1968).
13. А. И. Рудаков, Н. В. Семенов, Механика полимеров, 5, 378 (1965).
14. А. Е. Грозов, А. И. Слуцкий, Карбоцепные высокомолекул. соединения. Изд. АН СССР, 1963 г., стр. 247.
15. Ю. А. Рапян, П. А. Безиригян. Ученые записки Ер. гос. университета (в печати).
16. Н. М. Кочарян, Ю. А. Рапян, П. А. Безиригян, Высокомолекул. соединения А9, 545 (1967).
17. R. S. Stein, P. Erhardt, J. J. van Uartsen, S. Cough, M. B. Rhodes, J. Polymer, Sci., C13, 1 (1966).
18. Ю. А. Рапян, сб. статей Ер. гос. ун-та, 1965, № 2 стр. 139.

ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆԻ ԵՎ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԱՐՏԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ  
ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻԱՌԱՆՑՔԱՅԻՆ  
ՋԳՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Վ. Գ. ԲԱՐԱՆՈՎ, Պ. Հ. ԲԵԶԻՐԳԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, ՑՈՒ. Ա. ՌԱՓՅԱՆ

Սինթետիկ պոլիմերների երկու իրարից տարբեր ներկայացուցիչների՝ պոլիքլորոպրենի (նաիրիտ) և պոլիէթիլենի թաղանթներում, արտամոլեկուլային անցումների ուսումնասիրման համար օպտիկական և օպտիկական հետազոտությունների օրինակով, ցուցադրված է ուլտրա գենետիկական կապ սֆերուլիտային և թաղանթների բաղաձայն անգամ կրկնվող ձգման ժամանակ առաջացող կողմնորոշված արտամոլեկուլային կարգի միջև:

Տրված է այդ երկու պոլիմերների բարձր կողմնորոշվածություն ունեցող թաղանթներում պարբերականություն (օպտիկական և դիֆրակտոգրամաներում շերտային գծերի պատճառ հանդիսացող) առաջացումը բացատրող սխեմա:

Նաիրիտի թաղանթներում մնացորդային դեֆորմացիայի ներկայությունը կարելի է կապել վերաբյուրեղացման ոչ դարձելի լինելու և առանձին սֆերուլիտներում ճառագայթների շրջման հետ:

Նաիրիտի բննաթափման ժամանակ առաջացող բոլոր դեֆորմացիայի և թաղանթների նըստեցման (усадка) պրոցեսները կարող են լրիվ բացատրվել արտամոլեկուլային անցումներով:

A COMPARATIV INVESTIGATION OF THE SUPERMOLECULAR  
TRANSITIONS OF POLYETHYLENE AND POLICHLOROPRENE  
FILMS IN THE UNIAXIAL STRAIN CASE

W. G. BARANOV, P. H. BEZIRGANIAN, K. A. GASPARIAN,  
Yu. RAPIAN

Observation and quantitative description of structural transitions, presented in this paper, have been carried out by means of X-ray and optical diffraction, allowing to detect the changes taking place in films at two different levels: the optical (submicron and micron dimensions) and the X-ray (Ångström and tens of Ångströms).

This approach allows a most comprehensive characteristic of changes in supermolecular structure on formation or destruction of a particular polymeric system.