

УДК 678.742:678.01:53

**ИЗУЧЕНИЕ ПОПЕРЕЧНОЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ГЕТЕРОГЕННОСТИ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

C. Низамидинов, А. И. Слуцкер

Наиболее изученной в настоящее время является надмолекулярная структура ориентированных аморфно-кристаллических полимеров, что обусловлено сравнительной простотой этой структуры (в силу ее своеобразной «одномерности») и высокой информативностью прямых структурных методов: электронной микроскопии, дифрактометрии и рентгеновской дифракции (под малыми и большими углами).

Характерная надмолекулярная структура ориентированных аморфно-кристаллических полимеров состоит из фибрillоподобных образований, идущих вдоль оси ориентации полимера,

внутри которых с достаточной регулярностью чередуются кристаллические и аморфные области («большие периоды» [1–3]) (рис. 1). Большие периоды обусловлены, таким образом, продольной гетерогенностью полимера. Аморфные межкристаллитные прослойки в больших периодах («горизонтальные» прослойки (рис. 1)), играющие важную роль в определении механических [4–6], сорбционных [3, 7], термических [8, 9] и других свойств, подвергаются интенсивному изучению, и особенности их строения постепенно проясняются.

Относительно же «вертикальных» аморфных прослоек (см. рис. 1) известно пока значительно меньше, так как они оказались более трудно наблюдаемыми, чем горизонтальные, в силу, по-видимому, худшей регулярности структуры в поперечном направлении и меньшего отличия их плотности от плотности кристаллов, чем у горизонтальных

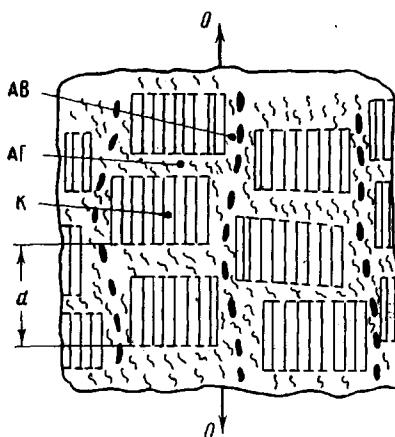


Рис. 1. Схема надмолекулярного строения ориентированного аморфно-кристаллического полимера:

O — O — ось ориентации; К — кристаллит; AG — горизонтальная аморфная прослойка; AB — вертикальная аморфная прослойка; d — величина большого периода; штрихи — границы фибрillоподобных образований

прослоек. Имеются лишь указания на высокую механическую податливость вертикальных прослоек [10, 11], сделанные на основе изучения расщепления рентгеновских лучей над большими углами, т. е. без прямого их наблюдения. Изучение вертикальных прослоек, бесспорно, представляет научный интерес, так как без сведений о них знания о надмолекулярной структуре ориентированных полимеров являются неполными.

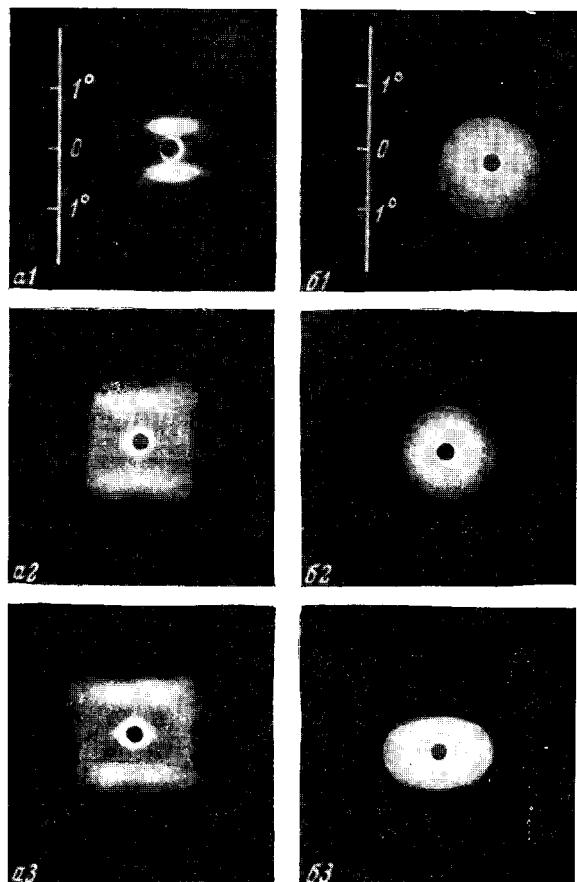


Рис. 3. Малоугловые фоторентгенограммы полиэтилена при направлении первичного пучка перпендикулярно (а) и параллельно (б) оси ориентации полимера:

а — ось ориентации вертикальна; б — ось ориентации перпендикулярна плоскости рисунка. Условия ориентации образцов:
1 — 96° ; 2 — 20° ; 3 — сжат перпендикулярно оси ориентации на 12 % (ось сжатия горизонтальна)

В настоящей работе делается попытка подойти к изучению данных прослоек на основе использования метода дифракции рентгеновских лучей под малыми углами.

Этот метод является основным при изучении больших периодов и входящих в них (горизонтальных) аморфных прослоек [1—6, 8, 9]. Подавляющее количество экспериментов здесь проводится так, что первичный пучок направляется перпендикулярно оси ориентации полимера (рис. 2, а). Тогда продольная регулярная гетерогенность вызывает появление мериди-

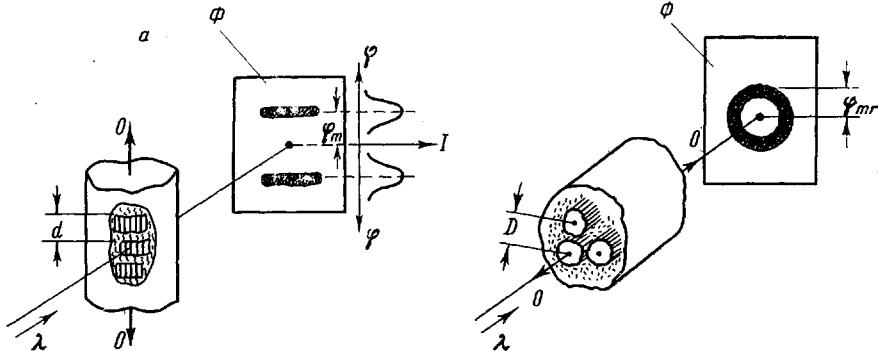


Рис. 2. Схемы рентгенодифракционных съемок под малыми углами при направлении первичного пучка λ перпендикулярно (а) и параллельно (б, рисунок справа) оси ориентации полимера:

$O-O$ — ось ориентации полимера; λ — направление первичного пучка; Φ — фотопленка;
 φ_m, φ_{mr} — значения углов, отвечающие максимумам интенсивности дифракции соответственно в меридиональном направлении (а) и в радиальном направлении (б)

нальных слоевых дифракционных рефлексов, положение которых простым образом связано со средней величиной периодов (d):

$$\varphi_m = \lambda / d, \quad (1)$$

где φ_m — угол, при котором наблюдается максимум интенсивности рефлекса; λ — длина волны рентгеновского излучения.

Интенсивность рефлекса связана с разностью плотностей чередующихся кристаллитов и аморфных прослоек и с соотношением их долей в величине большого периода [2, 8, 12].

При подобной съемке поперечная гетерогенность (т. е. наличие боковых (вертикальных) аморфных прослоек) могла бы проявляться в наличии нулевой слоевой дифракционной линии или в появлении нецентральных максимумов на меридиональных малоугловых рефлексах (квадрантная или четырехточечная рентгенограмма). И действительно, подобные рентгенограммы наблюдали в работе [2, 13]; однако во многих случаях этого не наблюдается.

Поэтому весьма важно так ставить малоугловой эксперимент, чтобы основным типом гетерогенности, обусловливающим дифракционную картину, оказывалась именно поперечная гетерогенность, а не продольная, как в случае описанного распространенного взаиморасположения объекта и первичного пучка.

Такому требованию отвечает геометрия съемки или измерений, когда первичный пучок направляется вдоль оси ориентации полимера (рис. 2, б). Данное взаиморасположение пучка и образца будем называть съемкой «в торец». Дифракционный максимум от продольных больших периодов в этом случае уходит на большие углы порядка десяти градусов (согласно выражению: $\varphi_m = \sqrt{2}\lambda / d$) и не должен «мешать» проявлению поперечной гетерогенности в дифракционной картине. Наличие этой гетерогенности должно вызвать появление в малых углах изотропного рассеяния вокруг

первичного пучка (при одноосной ориентации): монотонно спадающего с углом или же рассеяние кольцевого типа (в случае достаточной регулярности поперечной гетерогенности). Пока имеются лишь единичные данные по наблюдению малоугловой дифракции при торцевой съемке [14], но без сколько-нибудь ее детального анализа.

В настоящей работе приводятся результаты изучения поперечной гетерогенности методом малоугловой торцевой съемки и измерений на ориентированных образцах и сопоставления ее с продольной гетерогенностью.

Малоугловые фоторентгенограммы получали на установке с точечной коллимацией и острофокусной рентгеновской трубкой, описанной в [15]. Малоугловые измерения проводили на щелевой установке со сцинтилляционной регистрацией [16, 17]. Все исследования велись на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Объектами служили образцы из полиэтилена высокого давления. Неориентированные образцы имели форму брусков с поперечными размерами в несколько миллиметров. Эти образцы ориентировали вытяжкой в 4,5–5 раз (до предела) при комнатной и повышенной (96°) температурах.

На рис. 3 (см. вклейку в стр. 1145) приведены малоугловые фоторентгенограммы для образцов полиэтилена, ориентированных при комнатной и повышенной температурах.

На рис. 3, а можно видеть характерные меридиональные рефлексы, обусловленные продольной гетерогенностью — большими периодами. Из рентгенограмм видно, что более высокая температура ориентационной вытяжки приводит к рефлексам, расположенным ближе к центру рентгенограммы. Это означает увеличение больших периодов (см. (1)) с увеличением температуры ориентации, что является хорошо известным и характерным свойством большепериодной структуры [2, 18]. Наиболее же интересной разницей следует считать то, что на рис. 3, а2 имеется заметное расщепление рефлекса вдоль его длины (четырехточечный тип рентгенограммы), а на рис. 3, а1 такого расщепления не видно. Указанная разница, казалось бы, позволяет ожидать заметных отличий в поперечной регулярности и, следовательно, отличий в торцевых рентгенограммах. Однако особого различия в соответствующих торцевых рентгенограммах не видно (рис. 3, б1 и б2). Здесь в обоих случаях наблюдается кольцевой тип рентгенограммы. Такой кольцевой тип свидетельствует, как указано выше, о наличии определенной поперечной регулярности приблизительно одинаковой в обоих случаях (близкие размеры колец).

Поскольку малоугловые фоторентгенограммы, хорошо передавая общий вид дифракционной картины, не всегда удобны при сравнении интенсивностей и определении угловых характеристик дифракции, то те же самые образцы были изучены на щелевой малоугловой установке с ионизационной регистрацией. При этих измерениях толщины всех образцов, как и условия проведения экспериментов, были одинаковыми (оптимальная толщина образцов 2,2 мм [19]), что позволило проводить сравнительное изучение интенсивности малоугловой дифракции.

На рис. 4 приведены результаты ионизационных измерений. Измерения при направлении первичного пучка параллельно оси ориентации проводили перемещением приемной щели вдоль меридиана малоугловой дифракционной картины (т. е. вдоль вертикали на рис. 3, а1 и а2). Из рис. 4 отчетливо видна отмеченная выше разница в величине больших периодов: Φ_m составляет $28'$ и $45'$ соответственно, а периоды, согласно выражению (1), 190 и 120 \AA . Обращает на себя внимание большая разница интенсивностей (\sim в 2,5 раза). Эта разница свидетельствует о различии внутри больших периодов (возможно, разные плотности аморфных прослоек, разные геометрические характеристики элементов, составляющих большие периоды).

Торцевые же измерения (кривые 2 на рис. 4) показали и здесь значительную близость дифракции. Более того, если кривая 1 на рис. 4, а проходит выше, чем на рис. 4, б, то кривая 2 на рис. 4, а идет несколько ниже,

чем на рис. 4, б. Угловой ход кривых 2 на рис. 4 оказывается достаточно близким: эффективный спад интенсивностей начинается в обоих случаях с углов $\sim 30-40^\circ$. Естественно, щелевые измерения, практически не иска-

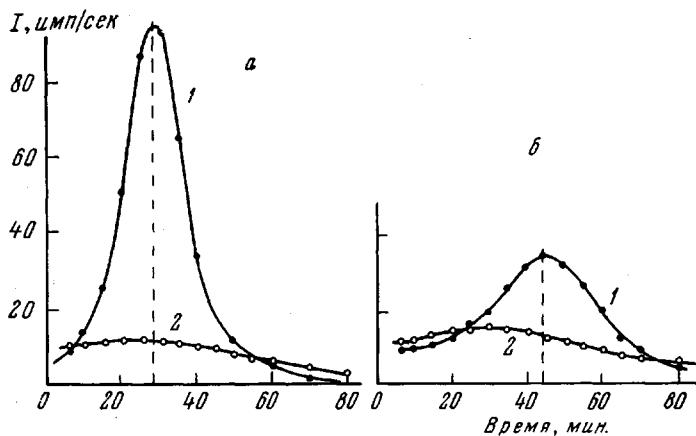


Рис. 4. Малоугловая рентгеновская дифракция в полиэтилене при направлении первичного пучка перпендикулярно (1) и параллельно (2) оси ориентации образца
Температура при ориентации: а — 96° и б — 20°

жая меридиональное распределение интенсивности в измерениях типа 1, в значительной мере «замазывают» радиальный экстремум («кольцо») в измерениях типа 2.

Несложный расчет показывает, как трансформируется кольцевое распределение интенсивности дифракции при щелевой съемке (рис. 5). Результаты этого расчета позволяют приближенно оценить угловой радиус кольца (φ_{mr}) по углу слабо выраженного при щелевой съемке максимума (φ_{ml}): $\varphi_{mr} \approx 1,4 \varphi_{ml}$. Кривые 2 на рис. 4 дают $\varphi_{ml} \approx 25-30^\circ$. Следовательно, $\varphi_{mr} \approx 35-40^\circ$.

Если применить для оценки периода в поперечной упорядоченности полимера то же общее выражение, которое используется для вычисления продольных больших периодов (1), то получим, что средние величины периода поперечной гетерогенности (D) составят $130 \div 150 \text{ \AA}$. Эту величину можно назвать средним расстоянием между фибрillоподобными элементами структуры ориентированного полиэтилена или же средней эффективной величиной диаметра этих элементов. Как следует из данных рис. 3 и 4, эти размеры мало зависят от температурного режима ориентации образцов. Слабое различие интенсивности рассеяния при различных температурах ориентации свидетельствует и о близости внутреннего строения этих поперечных периодов.

Таким образом, нам представляется возможным сделать вывод о том, что поперечная и продольная гетерогенность в ориентированном полиэтилене в значительной мере независимы друг от друга.

Продольная гетерогенность, как уже отмечалось, представляет собой чередование кристаллических и аморфных участков вдоль оси ориентации полимера. Как установлено в ряде работ [5, 14, 20], кристаллиты занимают в этом направлении большую долю периода $\sim 70-80\%$. Следовательно,

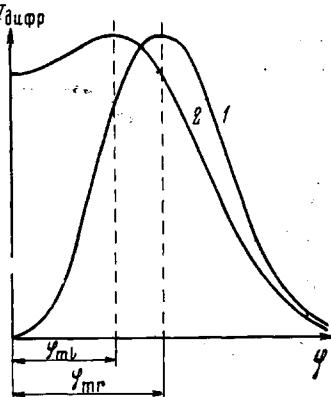


Рис. 5.1 — Модельное радиальное распределение интенсивности дифракции; 2 — результат его «промера» длинной тонкой щелью

фибрillоподобное образование — «стопка» из кристаллитов и прослоек между ними представляет на 70—80% кристаллическое образование. Поэтому поперечная гетерогенность должна быть чередованием таких преимущественно кристаллических образований и вертикальных аморфных прослоек между ними. Уже отмечалось, что ряд сравнительно косвенных данных позволяет заключить о высокой механической податливости этих прослоек.

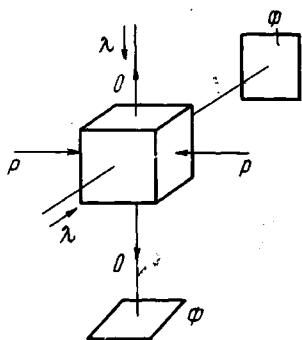


Рис. 6. Схема малоугловых фоторентгеносъемок нагруженных образцов. $P - P$ — направление сжимающей силы

упругими (обратимыми): после разгрузки образец восстанавливал исходную форму.

Результаты наблюдений малоугловой дифракции при направлении первичного пучка перпендикулярно и параллельно оси ориентации показаны на рис. 3, 3, а схемы съемок нагруженных образцов — на рис. 6.

Можно видеть, что изотропное до нагружения кольцо на рентгенограмме превратилось в сжатом образце в эллипс, вытянутый вдоль оси сжатия. При этом его малая ось примерно равна диаметру исходного кольца. Такое поведение легко связывается со сближением фибрillоподобных образований друг с другом вдоль оси сжатия. Такое сближение в соответствии с выражением (1) и вызывает удаление максимума интенсивности дифракции в данном направлении. После разгрузки образца восстанавливается исходная кольцевая форма рентгенограммы. При этом же сжатии съемка в направлении, перпендикулярном ориентации, не выявила заметных отличий по сравнению с ненагруженным образцом (рис. 3, а3).

Авторы выражают искреннюю признательность С. Н. Журкову за внимание и интерес к работе.

Выводы

1. Изучение малоугловой рентгеновской дифракции при направлении первичного пучка вдоль оси ориентации полимерного образца (съемка «в торец») позволяет исследовать поперечную (относительно оси ориентации) надмолекулярную гетерогенность полимера.

2. Эта гетерогенность обусловлена чередованием преимущественно кристаллических фибрillоподобных элементов и аморфных прослоек между ними (вертикальных прослоек).

3. Характеристики поперечной и продольной (большие периоды) аморфно-кристаллической гетерогенности более или менее независимы друг от друга. В ориентированном полимере имеется два сорта аморфного вещества — в вертикальных и горизонтальных прослойках, первые из которых обладают, по-видимому, более высокой плотностью, о чем свидетельствует меньшая интенсивность малоугловой дифракции.

4. Вертикальные аморфные прослойки (так же, как и горизонтальные) обладают большой механической податливостью, что свидетельствует об их важной роли в формировании механических свойств полимера в целом.

5. Четырехточечная малоугловая рентгенограмма (при направлении первичного пучка перпендикулярно оси ориентации полимера), очевидно, сложным и более косвенным образом связана с поперечной гетерогенностью. Требуется дальнейшее изучение для объяснения рентгенограмм такого типа.

Ленинградский
физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess, H. Kiessig, *Kolloid-Z.*, **130**, 10, 1953.
2. R. Hosemann, *Polymer*, **3**, 349, 1962.
3. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, *Физика твердого тела*, **7**, 441, 1965.
4. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, *Докл. АН СССР*, **153**, 303, 1963.
5. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, *Физика твердого тела*, **6**, 3601, 1964.
6. D. E. Beresford, H. Bevan, *Polymer*, **5**, 247, 1964.
7. K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig, I. Avisiers, *Kolloid-Z.*, **153**, 128, 1957.
8. B. Belbeoch, A. Guinier, *Makromolek. Chem.*, **31**, 1, 1959.
9. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваники, *Высокомолек. соед.*, **7**, 1848, 1965.
10. И. Сакурада, Т. Ито, К. Накамае, *Химия и технол. полимеров*, 1964, № 10, 19.
11. В. С. Куксенко, С. Низамидинов, А. И. Слуцкер, *Физика твердого тела*, **9**, 1996, 1967.
12. А. А. Ястребинский, *Диссертация*, 1965.
13. H. A. Stuart, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **83**, 3, 1959.
14. W. Statton, G. Godard, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1111, 1957.
15. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, *Приборы и техника эксперим.*, 1964, № 3, 165.
16. А. И. Слуцкер, Е. А. Егоров, *Приборы и техника эксперим.*, 1959, № 5, 89.
17. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, *Физика твердого тела*, **4**, 2534, 1962.
18. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, *Angew. Chem.*, 1962, 551.
19. A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, London, 1955.
20. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваники, *Высокомолек. соед.*, **6**, 1231, 1964.
21. А. И. Слуцкер, В. С. Куксенко, *Physical Basis of Yield and Fracture*, Conference Proceedings, Oxford, 1966, 190.

STUDYING OF TRANSVERSAL SUPERMOLECULAR HETEROGENEITY IN ORIENTED POLYETHYLENE

S. Nizamidinov, A. I. Slutsker

Summary

Transversal heterogeneity (in direction perpendicular to orientation axis of polyethylene samples) is studied by means of low angle X-ray diffraction at direction of primary beam along orientation axis. Transversal heterogeneity has been compared with longitudinal (long spacings at direction of primary beam perpendicular to orientation axis). Behavior of transversal heterogeneity at elastic compression of the oriented samples perpendicular to the orientation axis has been studied.
