

4. H. Fujita, A. Kishimoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
 5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
 6. E. N. Andrade, Phys. Mag., 17, 497, 1934.
 7. К. А. Валиев, М. И. Емельянов, Ф. М. Самигулин, Ж. структ. химии, 5, 371, 1964.

УДК 541(64+24):539.26

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ
СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

В. Н. Смола, В. П. Дущенко

Ранее проведено исследование влияния M на теплофизические свойства полиэтилена [1]. Для всестороннего объяснения полученных результатов в данной работе предпринята попытка определения зависимости некоторых параметров кристаллической структуры: степени кристалличности и размеров кристаллитов от величины M и ширины МВР.

В качестве объектов исследования использовали образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с $\bar{M}_w=10^4-1,06 \cdot 10^5$ и шириной МВР 2,5; 5,0; 10,0. Ширину МВР оценивали по отношению $\bar{M}_w/\bar{M}_n=B_0$. Для однозначной интерпретации полученных результатов все образцы для исследований готовили в одинаковом температурном режиме по методике [1]. Образцы с различными МВР получали механическим смещением нескольких фракций ПЭВП [2].

Рентгенографическое исследование проводили при комнатной температуре на дифрактометре УРС-50ИМ излучением медного анода с использованием в качестве селективного фильтра никелевой фольги толщиной 0,021 мм (щели 0,5–0,25–0,25 мм).

Известно, что расширение рефлексов на дифрактограммах обусловлено уменьшением размеров кристаллитов и их дефектностью. Во многих случаях возможно определение размеров кристаллитов с достаточно хорошим приближением, так как вклад в расширение линий за счет малости кристаллитов на порядок выше вклада за счет их дефектности. Это справедливо для низкомолекулярных кристаллов и некоторых кристаллизующихся полимеров, например для полиэтилена [3].

Исходя из этого, нами для определения размеров кристаллитов в направлении нормалей к отражающим плоскостям h, k, l была использована формула [3, 4]

$$L_{h, k, l} = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta_{h, k, l}}, \quad (1)$$

где $L_{h, k, l}$ — размер кристаллита, λ — длина волны падающего излучения, β — угловая полуширина дифракционной линии, $\theta_{h, k, l}$ — брэгговский угол данной интерференции. Полуширины дифракционной линии определяли по формуле

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (2)$$

где B — полуширина дифракционной линии исследуемого образца, b — полуширина дифракционной линии эталона, в качестве которого был использован монокристалл NaCl с наиболее интенсивным рефлексом при $2\theta=31,5^\circ$.

Для исследуемого полимера были использованы рефлексы 110 ($2\theta=21,6^\circ$) и 002 ($2\theta=74,7^\circ$). Первый дает возможность определить поперечный размер кристаллита (величину, близкую к длине складки) L_{110} , второй — толщину кристаллита (высоту складки) L_{002} . Рассчитанные таким образом размеры являются эффективными размерами кристаллитов в указанных направлениях. Для определения степени кристалличности χ из рентгеновских дифрактограмм нами использована методика, разработанная авторами [3] для ряда полимеров, в том числе и для полиэтилена.

Из рис. 1 видно, что для образцов с $M=(10-42) \cdot 10^3$ наблюдается рост L_{110} , а после $42 \cdot 10^3$ значительное его уменьшение. Аналогичные изменения происходят и с χ (рис. 2, кривая I). Для L_{002} характерно интенсивное увеличение до $M=42 \cdot 10^3$ и менее резкое увеличение в интервале $M=(42-106) \cdot 10^3$.

Такой характер изменений L_{110} и χ обусловлен существованием двух типов кристаллизации [6]: кристаллизации с образованием складок и кристаллизации вытянутых цепей (или их участков). Оба процесса происходят с разными скоростями и превалирование одного над другим зависит от факторов, определяющих процесс кристаллизации, причем складывание не может осуществляться, если M образца будет ниже некоторой критической величины.

Как показали наши исследования, критический M для ПЭВП равен $42 \cdot 10^3$, выше которого макромолекулы в кристаллитах складываются,

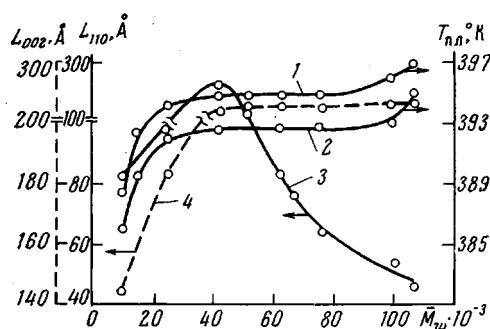


Рис. 1

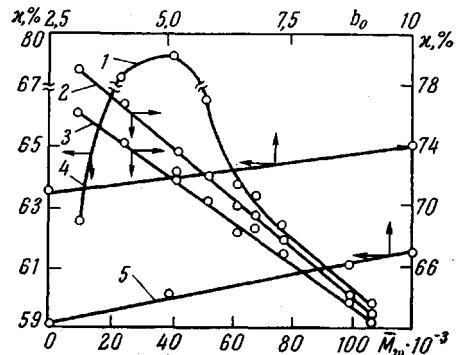


Рис. 2

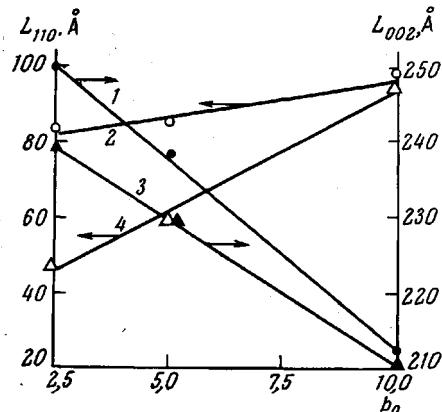


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости T_{pl} по данным калориметрических (1) и дилатометрических измерений (2) и размеров кристаллитов L_{110} (3) и L_{002} (4) образцов ПЭВП от молекулярного веса

Рис. 2. Зависимости χ от M (1–3) и МВР (4, 5) на основании рентгенографических (1), дилатометрических (2) и калориметрических измерений (3) при $M_w \cdot 10^{-3} = 62$ (4) и 106 (5)

Рис. 3. Зависимости размеров кристаллитов L_{002} (1, 3) и L_{110} (2, 4) от ширины МВР при $M_w \cdot 10^{-3} = 106$ (1, 4) и 62 (2, 3)

а ниже — образуют кристаллиты с вытянутыми цепями. Отсюда вытекает, что с увеличением M размер L_{110} кристаллитов с вытянутыми цепями должен увеличиваться. Для складчатых кристаллитов характер изменения L_{110} с увеличением M обусловлен изменениями строения макромолекул. Как установили авторы работы [5], с увеличением M нарушение регулярности происходит в результате увеличения числа разветвлений в макромолекулах. Следовательно, причиной уменьшения L_{110} для интервала $M = (42–106) \cdot 10^3$ является возросшее количество боковых ответвлений в макромолекулах ПЭВП.

Как известно [7], высота складки определяется в основном температурой кристаллизации T_{kp} образца. Между последней и температурой плавления T_{pl} , определенной нами из калориметрических и дилатометрических исследований (рис. 1, кривые 1, 2), существует соотношение $T_{kp} = 0,82T_{pl}$ [8]. Некоторые различия в значениях T_{pl} , полученных двумя разными методами, объясняются тем, что T_{pl} в дилатометрических измерениях —

равновесные температуры, в то время как калориметрический эксперимент проводили в режиме монотонного разогрева. Таким образом, можно утверждать, что рост L_{002} с увеличением M обусловлен увеличением $T_{\text{кр}}$.

Результаты исследования зависимости степени кристалличности (рис. 2, кривые 4, 5) и размеров кристаллитов (рис. 3) от ширины МВР указывают на увеличение как κ , так и L_{110} , а также и на уменьшение L_{002} с ростом ширины МВР. Эти факты, по всей вероятности, обусловлены способом получения образцов с данными МВР [2]. Последние оказались таковыми, что при их расширении увеличились низкомолекулярные «хвосты».

Рентгенографическое определение κ показало хорошее соответствие значений степени кристалличности со значениями, полученными из дилатометрических и калориметрических измерений (рис. 2, кривые 1–3). Причем дилатометрический метод дает наибольшие из полученных значений κ , что обусловлено тем, что он характеризует интегральную упорядоченность макромолекул полимера во всем спектре упорядочения кристаллических и аморфных областей ПЭВП, включая различного рода дефектные области. Если рентгеновская степень кристалличности учитывает «геометрическую» упорядоченность [3], то определение κ из данных калориметрического эксперимента основано на учете кристаллической доли полимера в термодинамическом понимании. Следовательно, κ , определенная по теплотам фазовых превращений, меньшие значений степени кристалличности, полученных как из дилатометрических, так и из рентгенографических исследований.

Из рис. 2 видно, что характер зависимости κ от M для рентгенографических исследований отличается в области низких молекулярных весов от таких же зависимостей, полученных другими методами. Увеличение κ с ростом M в области $(10–42) \cdot 10^3$ обусловлено тем, что ниже $M=42 \cdot 10^3$ кристаллизация ПЭВП происходит по иному механизму (кристаллизация вытянутых цепей), характерному для нормальных парафинов, чем кристаллизация в области $M=(42–106) \cdot 10^3$. Результаты такой кристаллизации можно определить лишь при помощи рентгенографического метода исследования.

Как уже отмечалось выше, с увеличением M возрастает разветвленность макромолекул ПЭВП, что затрудняет процесс кристаллизации и приводит к уменьшению ее скорости. Следовательно, причиной наблюдаемого в рентгенографических исследованиях уменьшения степени кристалличности с ростом M от $42 \cdot 10^3$ до $106 \cdot 10^3$ является уменьшение скорости кристаллизации в связи с образованием складчатых кристаллитов.

Из рис. 1–3 можно сделать вывод о взаимосвязи изменений степени кристалличности и размеров кристаллитов, однако всестороннее и подробное объяснение ее может быть дано лишь на основе тщательного анализа вкладов, вносимых в процесс кристаллизации, с одной стороны, термодинамическими и, с другой стороны, кинетическими факторами.

Киевский государственный педагогический
инstitut им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
27 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Смола, В. П. Дущенко, В. М. Барановский, В. С. Тытюченко, Сб. физика твердого тела, Киев, 1972, стр. 150.
2. Р. А. Рафф, К. В. Док, Кристаллические полиолефины, «Химия», 1968, т. 2, стр. 72.
3. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 30.
4. Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 261.
5. В. С. Шифрина, Н. Н. Самосатский, Полиэтилен, Госхимиздат, 1961, стр. 41.
6. Т. Kawat, Makromolek. Chem., 84, 294, 1965.
7. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 525.
8. Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., A11, 2129, 1969.