

УДК 541.64 : 539.2

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ БОЛЬШЕПЕРИОДНОЙ
СТРУКТУРЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

Н. Султанов, Ш. Туйчиев, Д. Рашидов

Рентгенодифракционными методами изучены изменения большепериодной структуры в ПЭ низкой плотности в цикле нагревание — охлаждение. Сделаны предположения о том, что в области температур от комнатной до 85° в цикле нагревание — охлаждение наблюдаются обратимые изменения размеров, формы и плотности кристаллитов, а выше этой температуры происходит плавление части кристаллических участков, наименьших по размеру.

Отжиг ориентированных кристаллизующихся полимеров приводит к значительной перестройке уровней надмолекулярной организации полимеров [1, 2]. Наиболее чувствительным элементом для характеристики такой перестройки в процессе отжига является большой период d ; при достаточно высоких температурах он может увеличиваться в несколько раз [1, 2]. Поэтому исследование большепериодной структуры может дать ценную информацию о процессах кристаллизации и рекристаллизации, которые протекают при отжиге полимерных систем. Для понимания механизма структурных превращений особый интерес представляет цикл работ по исследованию обратимой рекристаллизации в ориентированных полимерах. В работе [3] показано, что в цикле нагревание — охлаждение ориентированных образцов из ПОМ наблюдаются значительные обратимые изменения d и интенсивности в максимуме малоуглового рефлекса. Аналогичные данные получены на ПЭ и ряде других полимеров [4—9].

Однако в цитируемых работах не рассматривается вопрос об изменении размеров и формы кристаллитов, которые существенно могут влиять не только на величину d , но и на распределение интенсивности малоуглового рефлекса. Исследование возможных обратимых изменений размеров и формы кристаллитов, а также установление предела обратимости величины d в цикле нагревание — охлаждение составляют содержание данной работы.

В качестве основного объекта исследования был выбран ПЭ низкой плотности со степенью кристалличности 50%. Образцы в виде пленки толщиной 1,5 мм получали прессованием из гранул под давлением 50 ат и 180°. Пленку подвергали ориентационной вытяжке в воздушной среде при комнатной температуре. Затем образцы отжигали в вакууме в свободном состоянии в течение 4 час. при температурах $T_0 = -45\text{--}105^\circ$. Затем при этих же температурах T_0 и постепенно охлаждая до комнатной температуры T_k , производили измерения. Для выявления обратимости наблюдаемых эффектов снова повторяли цикл нагревание — охлаждение. Для получения максимальных изменений в структуре в цикле нагревание — охлаждение малоугловые фоторентгенограммы непосредственно снимали при T_0 и T_k (рентгенограммы при T_k получали после 10 час. отдыха). Фоторентгенограммы под большими и малыми углами снимали на нестандартной малоугловой камере [10] на плоской пленке при расстоянии образец — пленка 45 и 175 мм для большеголового и малоуглового рассеяния соответственно. Ионизационные измерения под большими углами проводили на установке УРС-50И, а малоугловые на КРМ-1.

На рис. 1 приведены некоторые характерные малоугловые и большеголовые рентгенограммы, снятые при T_0 и T_k . Их схемы, соответствующие рис. 1, представлены на рис. 2.

В области $T_0=45-65^\circ$ четырехточечная картина малоугловых рентгенограмм практически остается неизменной; максимум интенсивности, как и у исходной, лежит вдоль слоевой линии (рис. 2, a, b). При $T_0=85^\circ$ малоугловая рентгенограмма принимает форму явно выраженной четырехточки (см. рис. 1, c ; 2, c). Здесь же наблюдается смещение максимума рефлексов вдоль слоевой к меридиану. При T_k четырехточка трансформируется в обычной штриховой рефлекс (рис. 1, c' ; 2, c'). В дальнейшем при $T_0=95^\circ$ указанная рентгенограмма принимает форму наклонной четырехточки, т. е. рефлексы отклонены от слоевой линии и направлены под некоторым углом к меридиану (рис. 1, d ; 2, d). После охлаждения до T_k наклонная четырехточка превращается в штриховой рефлекс; последний

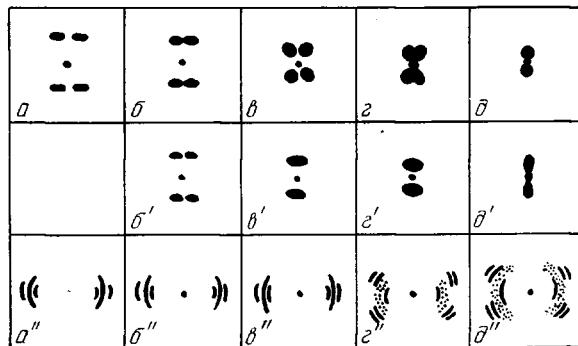


Рис. 2. Схемы рентгенограмм, соответствующие рис. 1

(по сравнению с рис. 2, c) сужается вдоль слоевой линии и заметно уширяется по направлению радиуса (рис. 1, c' ; 2, c'). При $T_0=105^\circ$ эта рентгенограмма принимает приблизительно форму шарового рефлекса; после охлаждения рефлекс становится более вытянутым вдоль радиуса (рис. 1, d, d' ; 2, d, d'). Таким образом, формы малоугловых рентгенограмм при всех температурах при переходе от T_0 к T_k существенно изменяются. Интересно отметить, что хотя для образцов, снятых при 105° и охлажденных до комнатной температуры, малоугловая рентгенограмма имеет форму радиального рефлекса, однако переход четырехточечной рентгенограммы в рефлексы радиального типа при нагревании или охлаждении осуществляется по-разному, т. е. для серии рентгенограмм с различными T_0 (рис. 2, $a-d$) обычная четырехточка переходит сначала в наклонную и затем принимает форму радиального рефлекса. Для серии рентгенограмм в малых углах из образцов, снятых при T_k , четырехточка трансформируется в обычные меридиональные рефлексы, которые в дальнейшем сужаются вдоль слоевой линии и, одновременно расширяясь по направлению радиуса малоугловых рентгенограмм, переходят также в рефлекс радиального типа (рис. 2, $a-d'$).

Характерные изменения в рентгенограммах, снятых под большими углами (рис. 2, $a''-d''$), следующие: до $T_0=85^\circ$ рентгенограммы практически остаются неизменными, однако при $T_0>85^\circ$ рефлексы на них расщепляются и отклоняются от экватора рентгенограммы (рис. 2, $c''; d''$). Во всех случаях при охлаждении до T_k заметных изменений на большеугловых рентгенограммах не наблюдается. Исключение составляет большеугловая рентгенограмма образца с $T_0=105^\circ$, охлажденного до T_k , где наблюдается частичное увеличение дугового размытия рефлексов.

Ионизационные малоугловые измерения показали, что для всех образцов в цикле нагревание — охлаждение наблюдается рост интенсивности в максимуме малоуглового рефлекса I_{\max} и смещение положения рефлекса в сторону меньших углов. На рис. 3 приведены зависимости d и I_{\max} от T_0 и T_k .

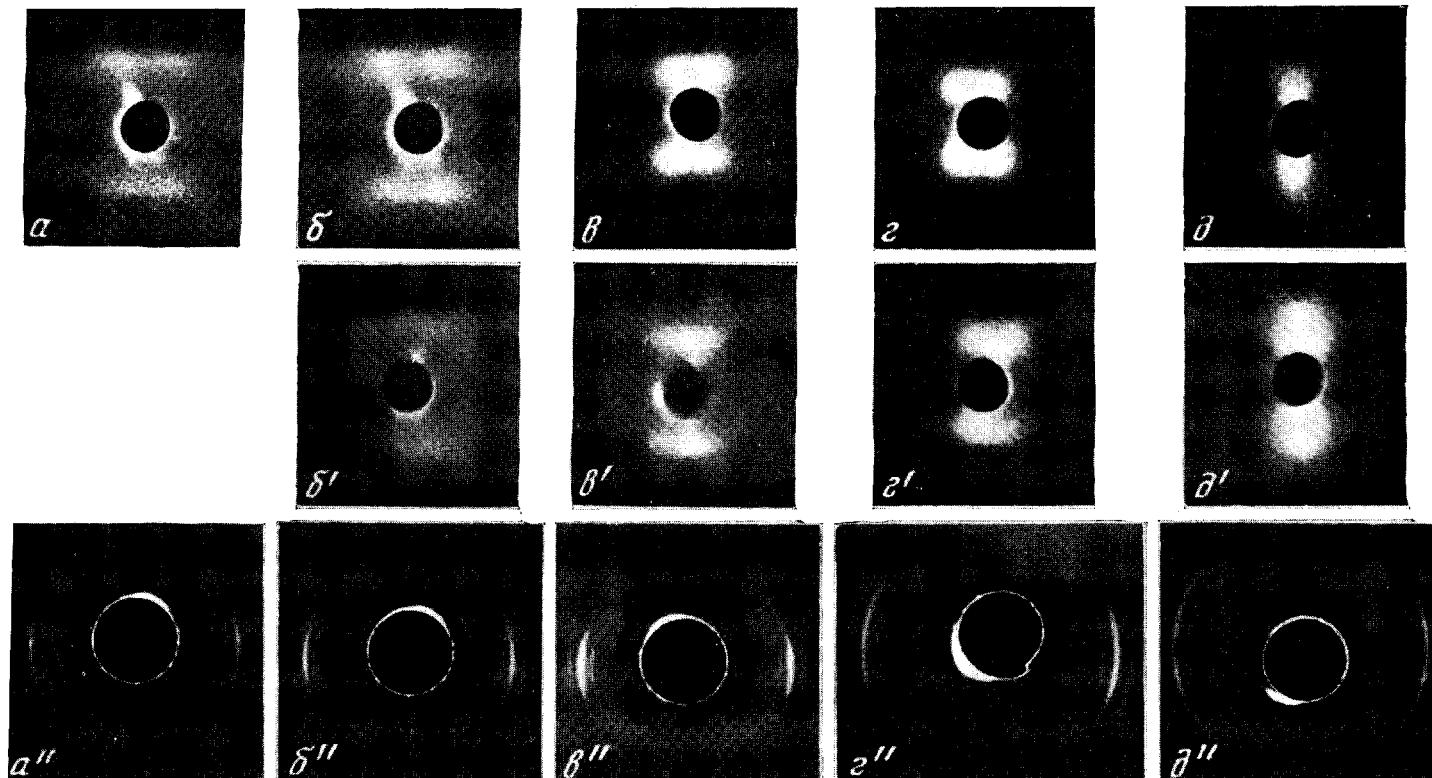


Рис. 1. Рентгенограммы, полученные под малыми ($\alpha-\delta$, $\beta'-\delta'$) и большими углами ($\alpha''-\delta''$) при нагревании ($\alpha-\delta$, $\alpha''-\delta''$) и охлаждении до T_c ($\beta'-\delta'$): α , α'' — исходная и при $T_0=45^\circ$; $\beta-\beta''$ — 65° ; $\gamma-\gamma''$ — 85° , $\varepsilon-\varepsilon''$ — 95° ; $\delta-\delta''$ — 105°

Теперь перейдем к структурной интерпретации полученных данных. Установлено, что если каким-либо образом изменить форму кристаллита, то это, несомненно, отражается на картине малоугловой рентгенограммы. В работе [11] показано, что с изменением параметра bt/a , где b – попечерный, a – продольный размеры кристаллита; $t = \text{tg } \varphi$ (φ – угол перекоса кристаллита), четырехточечная малоугловая рентгенограмма сначала принимает форму наклонной четырехточки, а затем переходит в рефлекс пшаровой формы.

На рис. 4 представлены схемы структурных изменений, соответствующие изменениям на рентгенограммах, снятых под малыми и большими

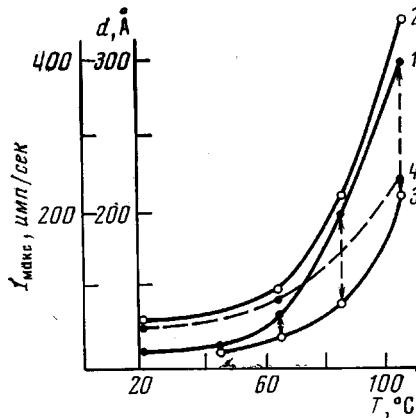


Рис. 3

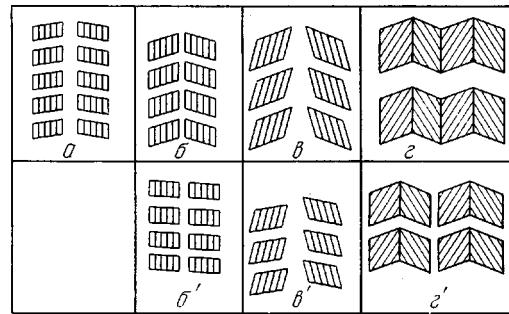


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость большого периода d (1, 3) и I_{\max} (2, 4) от температуры: 1, 2 – при T_0 ; 3, 4 – после охлаждения до T_k

Рис. 4. Схемы структурных изменений, соответствующие изменениям малоугловых и большеугловых рентгенограмм на рис. 2 при нагревании ($a-e$) и охлаждении ($a'-e'$)

углами. Как видно, с ростом T_0 фибрillярная структура постепенно переходит в слоевую. В этом случае наблюдаемые трансформации рефлексов на картинах малоугловых рентгенограмм можно связать с изменением параметра bt/a – кристаллита (см. также [11]). Заметим, что при $T_0 \leq 65^\circ$ изменения формы кристаллитов практически не наблюдается, о чем свидетельствует неизменность формы малоугловых рентгенограмм, хотя в этой области температур наблюдается рост d . При охлаждении до T_k для всех образцов наблюдается заметное обратимое уменьшение b и a , которое сопровождается уменьшением φ (рис. 4, б, в, б', в'). Хотя формы рефлексов, снятых непосредственно при $T_0 = 105^\circ$ и после охлаждения этого же образца до T_k , характерны для слоевой структуры (рис. 4, г, г'), однако, как следует из изменения малоугловых рентгенограмм, снятых для образцов при разных T_0 и T_k , переход фибрillярной структуры в слоевую проходит по-разному; при T_0 (рис. 4, а–г) переход осуществляется путем увеличения линейных размеров кристаллитов и их заметным перекосом, а при T_k (рис. 4, б'–г') этот процесс происходит в основном только путем роста линейных размеров кристаллита. Другой возможной причиной изменения рентгенограмм при переходе от T_0 к T_k могут быть частичные изменения наклонов ламелей, хотя это на большеугловых рентгенограммах менее четко выражено (рис. 1 и 2, в, в', г, г'). Из анализа большеугловых рентгенограмм следует, что в области $T_0 > 85^\circ$ наблюдается частичное отклонение С-осей молекул от оси текстуры; охлаждение до T_k не приводит к заметному изменению ориентации С-осей. Лишь при охлаждении образца от $T_0 = 105^\circ$ до T_k наблюдается увеличение наклона С-оси молекул. Полученные нами данные согласуются с результатами работы [9] по исследованию структурных изменений в процессе отжига и плавления

ориентированного ПЭ среднего давления. Как видно из рис. 3, наблюдается экспоненциальный рост d и I_{\max} от температуры, и во всех случаях при охлаждении образцов от T_0 до T_k происходят обратимые уменьшения d и I_{\max} до их исходного значения; при этом, чем больше разность T_0 и T_k , тем больше обратимые изменения d и I_{\max} .

Таким образом, в цикле нагревание — охлаждение наблюдаются обратимые изменения размеров и формы кристаллитов. Естественно полагать, что этот процесс определенным образом влияет на значения d и I_{\max} .

Для выявления предела обратимости изменения d и I_{\max} при цикле нагревание — охлаждение более детально количественные исследования

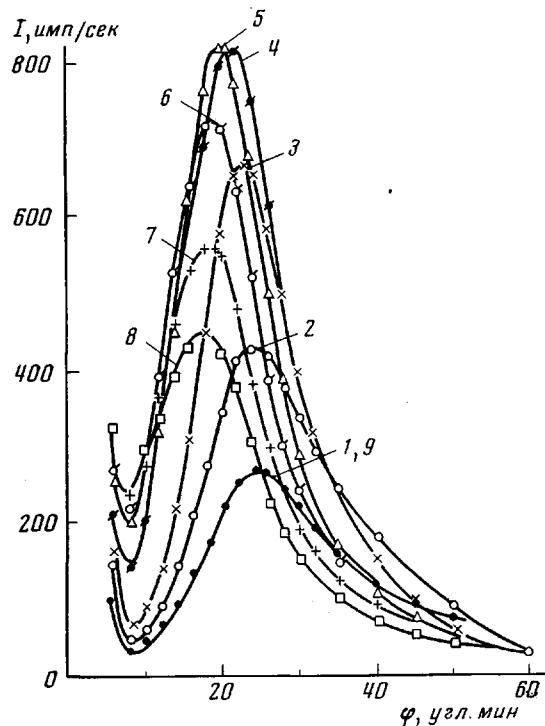


Рис. 5. Изменение распределения интенсивности малоугловых рентгенограмм при $T_0=20(1)$, $45(2)$, $65(3)$, $75(4)$, $85(5)$, $90(6)$, $100(7)$, $105^{\circ}(8)$ и после охлаждения до $T_k(9)$

были проведены на образцах с $T_0=105^{\circ}$ (рис. 2, δ , δ'). Были изучены образцы, ориентированные при 20 , 85° и отожженные в течение 4 час. в свободном состоянии при 105° ; для удобства в дальнейшем их обозначим $20-105$ и $85-105$ соответственно. При отжиге усадка для $20-105$ составляла 50%, а для $85-105$ — 40%. Опыты проводили также на образцах типа $20-105$, находящихся в фиксированном состоянии (обозначим их $20-105\phi$).

Разные типы образцов были взяты с целью показать, что независимо от предыстории и состояния образцов наблюдаются качественно одинаковые закономерности изменения d и I_{\max} от температуры. На рис. 5 приведены распределения интенсивности малоуглового рефлекса в цикле нагревания для образца $20-105$; кривые, соответствующие циклу охлаждение (за исключением комнатной температуры), не приведены, так как при ступенчатом охлаждении кривые рассеяния малоугловых рентгенограмм при нагревании и охлаждении практически совпадают.

На рис. 6 приведены значения d и I_{\max} как функции от температуры. Как видно, независимо от типа образца с ростом T_0 наблюдается возраста-

ние d ; во всех случаях при охлаждении до T_k большой период восстанавливается до исходного значения (рис. 6, а, прямая 4). Максимальное обратимое изменение d в цикле нагревание — охлаждение составляет 100—120 Å. Для образца 85—105 эта зависимость расположена выше, чем для 20—105. Что касается I_{\max} , то сначала она растет с увеличением T_0 , а при $T_0 > 85^\circ$ для всех типов образцов наблюдается падение I_{\max} (рис. 6, б). Следует отметить, что изменение I_{\max} как функции от T_0 для образцов 20—105 и не отличается от 20—105 в свободном состоянии (рис. 6, б, кривые 1, 2).

По методике, описанной в [12], определяли поперечные размеры областей когерентного рассеяния D (рис. 7). На этом же рисунке представлены поперечные размеры кристаллитов L_k , вычисленные по формуле

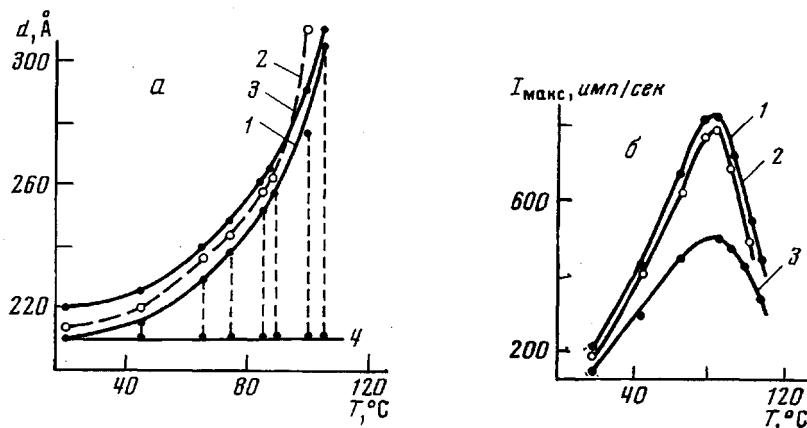


Рис. 6. Зависимость d (а) и I_{\max} (б) малоугловых рентгенограмм от температуры: 1 — 20—105; 2 — 20—105ф; 3 — 85—105; 4 — образец 20—85 после охлаждения до T_k

Дебая — Шеррера по рефлексу 110; L_k во всем интервале температур практически остаются неизмененными. Повышение температуры приводит к возрастанию D , но при температурах выше 85° он остается постоянным. В цикле нагревание — охлаждение существенные изменения претерпевает распределение интенсивности большеуглового рассеяния: при $T_0 > 85^\circ$ наблюдается падение интенсивности кристаллических рефлексов, которое сопровождается ростом диффузного рассеяния (рис. 8).

Значительные обратимые изменения d , а также и D (рис. 3 и 6) в цикле нагревание — охлаждение связаны, по всей вероятности, с обратимыми рекристаллизационными процессами [1, 2, 8]. Теперь рассмотрим зависимость I_{\max} от температуры. Рост I_{\max} при $T_0 < 85^\circ$, возможно, связан, во-первых, с изменением размеров и формы кристаллита (исходя из данных по зависимости d и D от температуры) и, во-вторых, с усовершенствованием их структуры. Действительно, теоретические и экспериментальные работы Фишера [13, 14] показали, что в процессе отжига в ПЭ при $T_0 = 90^\circ$ паряду с изменением размеров кристаллитов наблюдается увеличение их плотности. Аналогичные выводы сделаны также в работе [15] при отжиге ПЭТФ. По-видимому, в области $T_0 \leq 85^\circ$ при нагревании увеличивается плотность кристаллитов, которая приводит к возрастанию I_{\max} ; охлаждение не приводит к уменьшению плотности и обратимому изменению I_{\max} до исходного значения. Изменение плотности кристаллитов не является единственной причиной обратимого изменения I_{\max} . На I_{\max} может также заметно влиять изменение формы кристаллитов в цикле нагревание — охлаждение [15, 16].

При $T_0 > 85^\circ$ наблюдается дальнейшее увеличение размеров областей когерентного рассеяния (рис. 6, а и рис. 7, кривая 1). Здесь возможны

сильные нерегулярности на границе складок (из-за увеличения амплитуды колебания атомных групп), которые должны привести к росту аморфного фона. Действительно, как следует из данных большеугловых рентгенограмм, уже при $T_0=85^\circ$ аморфный фон растет (рис. 8, кривая 2). Начиная с $T_0=90^\circ$, с ростом температуры наблюдается сильное возрастание аморфного фона и падение интенсивности кристаллических рефлексов, что связано с плавлением части наименьших по размеру кристаллитов без последующей их рекристаллизации. Аналогичные данные были получены в работах [9, 17]. Как видно из рис. 8, чем выше T_0 , тем большее количество кристаллических участков находится в расплавленном состоянии; при

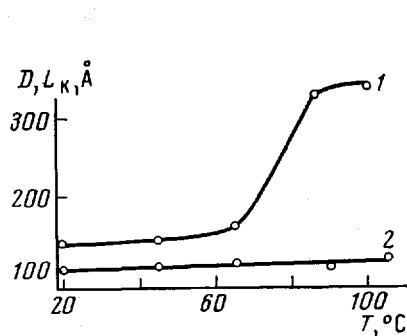


Рис. 7

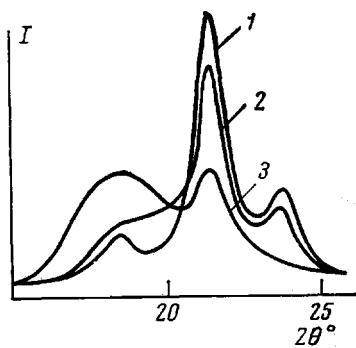


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость поперечных размеров фибрill D (1) и кристаллитов L_k (2) от температуры

Рис. 8. Изменение распределения интенсивности большеугловых рентгенограмм от температуры: 1 – исходная, 2 – 85, 3 – 105°

этом расплав является анизотропным. Об этом судили по азимутальному распределению интенсивности аморфного гало, максимум которого находится вблизи дуги кристаллических рефлексов (рис. 2, г, д и 8). Если исходить из возможности локальности процесса плавления отдельных кристаллитов, то одномерный порядок в расположении молекул расплава, по-видимому, сохраняется благодаря взаимодействию соседних кристаллитов. Если провести аналогию со сплошным расплавом, где также сохраняется ориентация цепей [18], то в данном случае кристаллиты играют роль «сшивок». Видимо, для каждой температуры существуют условия равновесия между кристаллическими и аморфными компонентами образца. Во всех случаях охлаждение до комнатной температуры приводит к возрастанию объемной доли кристаллитов и соответственно интенсивности кристаллических рефлексов до исходного значения. Плавление части кристаллитов в общей матрице кристаллических слоев, естественно, приводит к уменьшению их средней плотности, которая, видимо, и является одной из причин падения I_{\max} в области $T_0 > 85^\circ$.

Таким образом, совокупность данных по рентгенограммам, полученным под малыми и большими углами, позволяет предположить, что в цикле нагревание – охлаждение происходит обратимое изменение размеров и формы кристаллита. В области $T_0 \leq 85^\circ$ при нагревании растет плотность кристаллитов, однако при температурах выше 85° возможно плавление части кристаллитов без их последующей рекристаллизации.

Температурные зависимости большепериодной структуры были исследованы также для волокон из ПВС с различной степенью вытяжки w ; пленок из ТАЦ и поликацроамида (ПА-6). Характерными особенностями изменения d и I_{\max} для этих полимеров являются следующие: 1) для ПВС с различной w наблюдается аналогичная закономерность изменения d и

I_{\max} , что и для ПЭ, однако эти изменения менее четко выражены; 2) для ПА-6 изменение d наблюдается при температурах выше 200°. В области температур 200–220° d обратимо изменяется от 130 до 170 Å, но I_{\max} остается практически постоянной; 3) для ТАЦ на кривой малоуглового рассеяния при комнатной температуре наблюдается едва заметное плато. Повышение температуры измерения до 150° приводит к появлению явного малоуглового рефлекса; при изменении T_0 от 150 до 250° I_{\max} увеличивается в 18 раз, причем заметного изменения d от температуры не обнаружено. При охлаждении четкие малоугловые рефлексы переходят в плато. Специфика структурных изменений в цикле нагревание – охлаждение в ПА-6 и ТАЦ является предметом дальнейших исследований.

Таджикский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1967.
2. Л. Манделькири, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
3. К. O'Leary, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B1, 147, 1967.
4. W. B. Krigbaum, J. J. Balta, G. H. Via, Polymer, 2, 61, 1966.
5. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 157, 943, 1964.
6. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 1848, 1965.
7. В. А. Москаленко, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., B10, 268, 1968.
8. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 187, 126, 1969.
9. Я. В. Генин, В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A15, 1798, 1973.
10. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
11. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.
12. Б. М. Гинзбург, Ю. В. Бресткин, П. А. Ильченко, К. Б. Курбанов, М. А. Мартынов, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 621, 1973.
13. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 118, 144, 1968.
14. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 119, 170, 1969.
15. Д. Я. Цванкин, Диссертация, 1969.
16. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2083, 1964.
17. B. Belboch, A. Guinier, Makromolek. Chem., 31, 1, 1959.
18. J. T. Judgi, R. S. Stein, J. Appl. Phys., 32, 2357, 1961.