

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 12

УДК 541.64:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИВИТЫМ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ

*А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Герасимов,
Ю. А. Зубов, В. С. Щирец, Н. Ф. Бакеев*

Привитой полимеризацией акрилонитрила модифицировали пленки ПЭ низкого давления до и после их ориентационной вытяжки. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучены процессы формирования структуры привитых пленок непосредственно во время их изометрического нагревания в интервале температур 20–160°. ПАН образует дискретные привитые структуры, препятствующие релаксации ориентированных макромолекул ПЭ. Высокая теплостойкость привитых структур обеспечивает сохранение ориентации макромолекул ПЭ в расплаве и восстановление фибрillлярной структуры пленок при кристаллизации ПЭ. Привитые структуры не препятствуют образованию фибрillлярной структуры при вытяжке привитых пленок и не разрушают ее в случае прививки акрилонитрила в ориентированных пленках.

Ранее было установлено [1], что микрогетерогенность является основной структурной особенностью привитых ориентированных пленок ПЭ, определяющей весь комплекс их физико-химических свойств и отличия от свойств привитого полимера и матрицы. В настоящей работе проведено детальное изучение изменений надмолекулярной организации ПЭ в результате прививки ПАН, ориентационной вытяжки до и после прививки и изометрического отжига и охлаждения привитых ориентированных пленок. Выбранная в качестве модельной система ПЭ – ПАН удобна для рентгенографических исследований и обладает практически интересными физико-химическими свойствами, в частности способностью сохранять ориентированные структуры ПЭ при нагревании пленок в изометрическом состоянии выше температуры плавления ПЭ. Использование специальной методики [2] позволило наблюдать кинетику формирования привитых структур непосредственно в процессе изометрического отжига и охлаждения привитых пленок.

Опыты проводили с экструдированными пленками ПЭ низкого давления с молекулярной массой $M \sim 10^5$. Привитую полимеризацию акрилонитрила (АН) проводили по описанной ранее методике [1]. Содержание ПАН в образцах ΔP выражено в процентах от веса ПЭ. Ориентационную вытяжку пленок до и после прививки осуществляли методом локального разогрева (температура вытяжки 75°, кратность вытяжки λ равна отношению длины вытянутого образца к длине исходного). Плотность привитых пленок определяли методом градиентных труб [3].

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния снимали на установке КРМ-1 при 20°. Оценку размеров рассеивающих структур проводили по методике [4]. Рентгенографические исследования ориентированных привитых пленок непосредственно в процессе изометрического отжига и охлаждения проводили на специальной установке [2], позволяющей визуально наблюдать и за короткие промежутки времени фиксировать дифракционные картины рассеяния как в малых, так и в больших углах. Температуру в камере с образцом за 1,5–2 мин. поднимали до требуемой величины, выдерживали образец в течение 15 мин. при данной температуре, после чего фотометодом регистрировали дифракционные картины (время экспозиции 0,5–2 мин.).

Диаграммы изометрического нагрева (ДИН) снимали по известной методике [5]. Модули упругости привитых пленок определяли при 160°. Ориентированные пленки

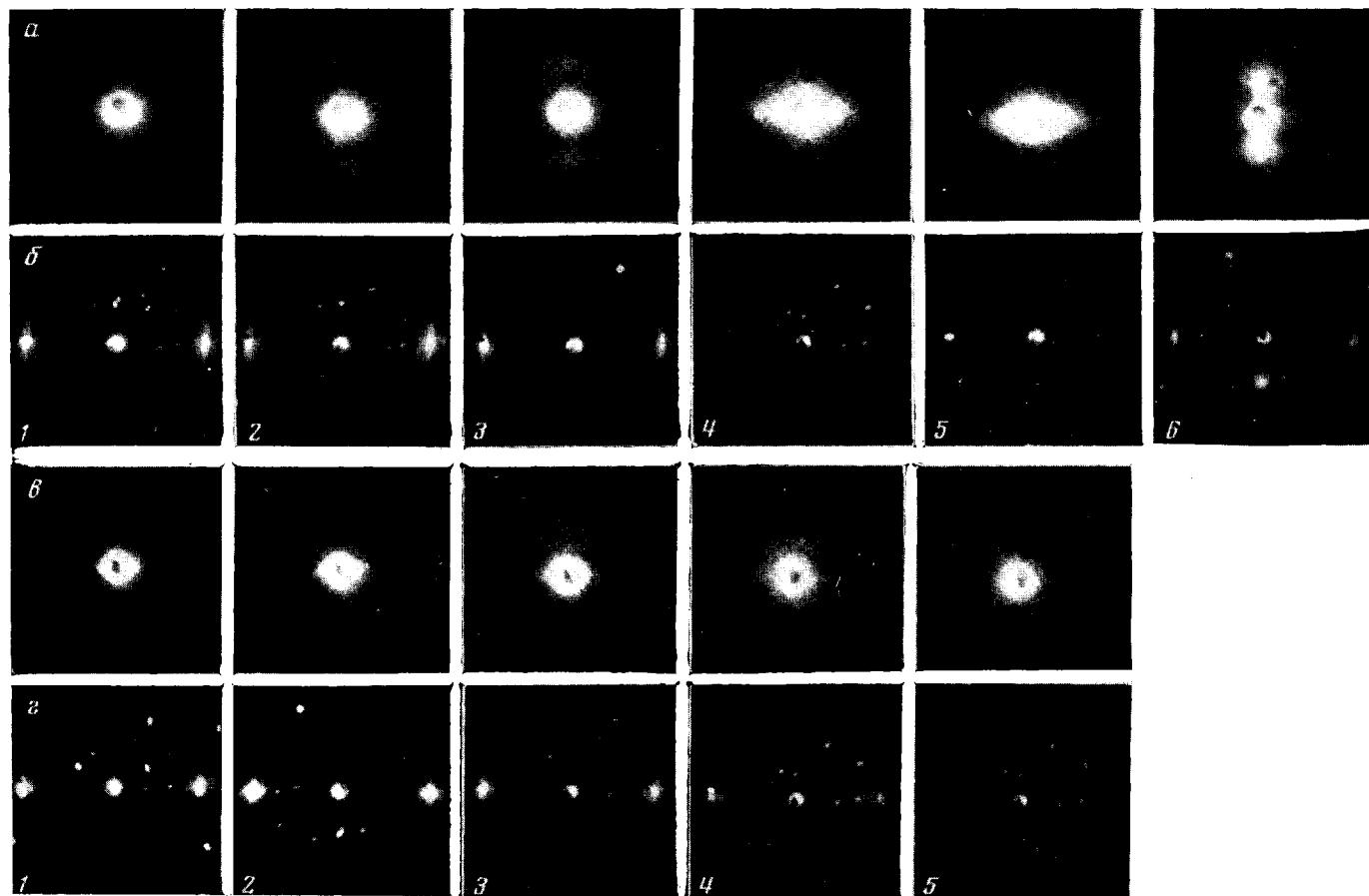


Рис. 2. Рентгенограммы в малых (α, β) и больших углах (γ, δ) образцов 6 (α, β) и 4 (γ, δ):
 α, β — при 20° (1) и после изометрического отжига при 90 (2), 120 (3), 125 (4) и 160° (5); δ — при 20° после изометрического отжига при 160° и охлаждения в изометрическом состоянии; γ, δ — при 20° (1) и после изометрического отжига при 60 (2), 90 (3), 120 (4) и 130° (5)

в течение 1 часа предварительно отжигали при 140° в свободном состоянии. Образцы растягивали до $\lambda=1,2-1,3$, выдерживали в течение 30 мин., затем регистрировали напряжение σ . Величину условно-равновесного модуля упругости E_p рассчитывали по классическому уравнению теории высокомодульности [6]

$$E_p = \sigma / (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (1)$$

На рис. 1 приведены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов 1—6 (таблица). Кривые 1, 2 относятся к непривитым образцам (1 — к исходной пленке ПЭ, 2 — к вытянутой, $\lambda=8$). Видно, что исходная пленка имеет анизотропную структуру, так как кривые рассеяния по экватору и меридиану существенно отличаются. При вытяжке образца 1 интен-

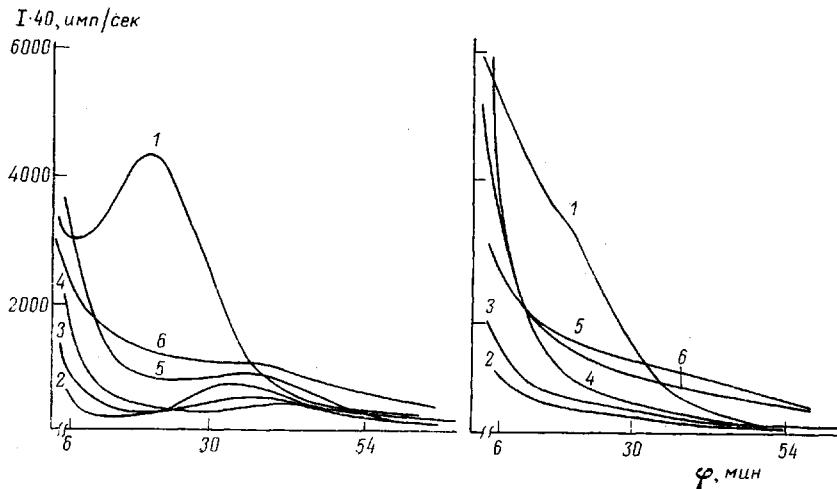


Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского меридионального (a) и экваториального (b) рассеяния привитых пленок. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

сивность малоуглового рассеяния уменьшается. Величина большого периода при вытяжке также уменьшается от 260 до 150 Å.

Кривые 3—6 относятся к привитым образцам. Образцы 3 и 4 с ΔP , равным 15,2 и 26,7% соответственно, получены прививкой в ориентированных пленках ($\lambda=8$); образец 5 с $\Delta P=26,8\%$ — прививкой в исходной пленке; образец 6 — вытяжкой ($\lambda=5$) образца 5.

Из сопоставления кривых 2 и 3, 4 видно, что в результате прививки в ориентированном ПЭ интенсивность рефлексов снижается, а интенсивность диффузного рассеяния вблизи первичного пучка увеличивается тем сильнее, чем выше ΔP образца. Величина большого периода при прививке в ориентированном ПЭ практически не изменяется, сохраняясь на уровне 140 Å.

В результате прививки в исходном образце 1 интенсивность малоуглового рассеяния уменьшается (особенно сильно в области экстремальной

Характеристика привитых пленок

Образец, №	Доза облучения, Mrad	ΔP , %	λ	r , Å	Размеры рассеивающих структур, Å		
					H_d	H_m	s
1	0	0	9 *	—	150	400	0,4
2	0	0	8	—	300	190	1,6
3	2,2	15,2	8	76	—	—	—
4	3,2	26,7	8	84	270	240	1,1
5	2,2	26,8	9 *	84	270	240	1,1
6	2,2	26,8	5 **	84	270	270	1,0

* Э — экструдированная пленка. ** Образец вытянут после прививки.

дифракции), а сам максимум интенсивности рассеяния смещается от центра рентгенограммы к периферии, что отвечает уменьшению большого периода от 260 до 100 Å (кривая 5). Изменения кривых малоуглового рассеяния при прививке в исходном ПЭ подобны изменениям, происходящим при его ориентационной вытяжке.

При вытяжке образца 5, полученного в исходном ПЭ, интенсивность диффузного рассеяния вблизи первичного пучка несколько увеличивается, а интенсивность дискретного рассеяния, наоборот, уменьшается (кривая 6).

Размеры рассеивающих структур, обеспечивающих появление диффузного рассеяния вблизи первичного пучка H_s и H_m (в направлении вытяжки и поперек этого направления соответственно), а также значения фактора анизотропии $S = H_s/H_m$ образцов 1—6 приведены в таблице.

Для изучения кинетики структурных превращений в процессе изометрического нагревания и охлаждения были выбраны образцы 4 и 6 (рис. 2), которые имеют практически одинаковые величины ΔP , но отличаются последовательностью стадий прививки и ориентационной вытяжки. При 20° оба образца на рентгенограммах в больших углах (БУР) имеют рефлексы с-текстуры ПЭ, а на рентгенограммах в малых углах (МУР) — меридиональные рефлексы фибрillярного типа и экваториальное диффузное рассеяние. При повышении температуры расстояние между меридиональными рефлексами на МУР обоих образцов уменьшается — растет большой период d (рис. 3, кривые 4, 5). Характер изменения формы пятна диффузного рассеяния в процессе изометрического нагревания зависит от последовательности стадий прививки и ориентационной вытяжки. В образце 4, вытянутом до прививки, форма пятна диффузного рассеяния не меняется при повышении температуры до 130°, а в образце 6, вытянутом после прививки, пятно диффузного рассеяния при 125° резко вытягивается по экватору. Фактор анизотропии при этом возрастает от 1 до 4,2 (рис. 3, кривые 3, 6). На БУР обоих образцов в процессе изометрического нагревания происходят следующие изменения: до 120° для образца 4 и 125° для образца 6 интенсивность и полуширина кристаллических рефлексов не изменяются; при дальнейшем повышении температуры возрастает интенсивность аморфного гало и уменьшается интенсивность кристаллических рефлексов без измерения их полуширины. При 130° кристаллические рефлексы полностью исчезают (кристаллиты ПЭ переходят в расплав). Однако диффузное рассеяние на МУР сохраняется и при 160°. Обращает на себя внимание совпадение температур начала плавления кристаллитов ПЭ и резкого возрастания величин d и S .

Образец 4 оказался менее теплостойким, чем образец 6. В процессе изометрического нагревания образец 4 разрушался уже при 140°, в то время как образец 6 не разрушался и при 160°. Величины E_p при 140° равны 0,4 и 2,8 кГ/см² для образцов 6 и 4 соответственно, т. е. при одинаковом ΔP образец 6, вытянутый после прививки, усилен в большей степени, чем образец 4, вытянутый до прививки.

После изометрического отжига при 160° образец 6 был охлажден в изометрическом состоянии до комнатной температуры. При этом на БУР появились рефлексы с-текстуры кристаллитов ПЭ. На МУР сохраняется экваториальное диффузное рассеяние, причем размеры пятна при 20° значительно меньшие, чем при 160°, и, кроме того, появляются меридиональные рефлексы слоевого типа. Восстановление ориентации кристаллитов ПЭ при охлаждении расплава свидетельствует о сохранении ориентации макромолекул ПЭ в расплаве. Сохранение внутренних напряжений на ДИН образца 6 (рис. 3, кривая 1) при температурах, значительно превышающих температуру плавления кристаллитов ПЭ, обусловлено, очевидно, ориентацией макромолекул ПЭ в расплаве.

Измеренные величины плотности привитых образцов (рис. 4) оказались близки к рассчитанным в предположении аддитивного вклада полимеров

в плотность по уравнению

$$1/\rho = (1-x)/\rho_{\text{ПЭ}} + x/\rho_{\text{ПАН}}, \quad (2)$$

где x — весовая доля ПАН в образце ($\rho_{\text{ПАН}} = 1,15 \text{ г}/\text{см}^3$).

ПАН несовместим с ПЭ и не набухает в реакционной смеси, следовательно, растущие цепи привитого полимера должны образовывать частицы

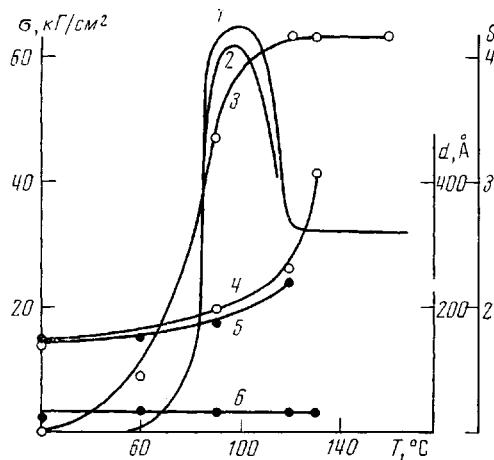


Рис. 3. Зависимость внутренних напряжений σ (1, 2), фактора анизотропии (3, 6) и величины большого периода d (4, 5) от температуры при изометрическом нагревании образцов 6 (1, 3, 4) и 4 (2, 5, 6), вытянутых до (2, 5, 6) и после (1, 3, 4) прививки ПАН

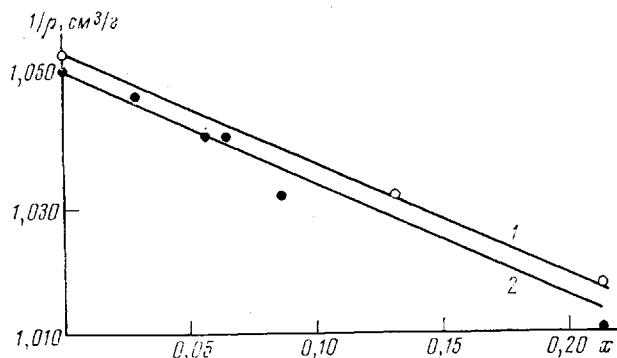


Рис. 4. Зависимость плотности привитых пленок от содержания ПАН:

1 — пленки, ориентированные до прививки, 2 — экструдированные пленки. Прямые рассчитаны по уравнению (2); точки — экспериментальные значения

микрофазы. Скорость прививки в ПАН значительно ниже, чем в ПЭ [7]; концентрация одновременно растущих в одной микрообласти образца цепей ПАН при данном способе прививки мала. Следовательно, частицы микрофазы привитого полимера включают, вероятно, не более одной цепи ПАН. Оценка средних концентраций и размеров привитых цепей может быть проведена, исходя из условий и результатов прививки [8]. Расчет показывает, что концентрация привитых цепей варьируется от $2 \cdot 10^{17}$ до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а диаметр частиц микрофазы привитого полимера, оцененный по объему цепи, составляет 140 — 180 \AA , что по порядку величин близко к величинам концентраций и размеров кристаллитов ПЭ.

Результаты структурных исследований не противоречат представлениям о микрогетерогенной структуре ориентированного привитого ПЭ. На малоугловых рентгенограммах привитых пленок ПЭ, ориентированных как

до, так и после прививки, наблюдается, в отличие от непривитого ориентированного ПЭ, сильное диффузное экваториальное рассеяние вблизи первичного пучка. Это рассеяние сохраняется и при температурах, более чем на 30° превышающих температуру плавления ПЭ, что позволяет утверждать, что рассеивают частицы микрофазы привитого ПЭ, имеющие более высокую электронную плотность, чем ПЭ, а не субмикротрещины [4]. Дополнительным подтверждением этого предположения служит наблюданное одновременно с появлением диффузного рассеяния вблизи первичного пучка снижение интенсивности экстремальной дифракции в привитых пленках ПЭ, вытянутых до прививки.

Анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния привитых пленок ПЭ, ориентированных до прививки, показывает, что частицы микрофазы привитого полимера располагаются в основном в межфибрillлярном аморфном пространстве, но в то же время какая-то часть привитых цепей может оказаться и во внутрифибрillлярной аморфной области, что приводит к некоторому выравниванию плотностей аморфной и кристаллической частей фибрill и соответствующему снижению интенсивности малоуглового дискретного рассеяния.

Привитые пленки, вытянутые после прививки, характеризуются более высокой интенсивностью диффузного рассеяния вблизи первичного пучка, чем пленки, вытянутые до прививки, что связано, вероятно, с тем, что при ориентационной вытяжке привитого ПЭ в межфибрillлярное аморфное пространство вытесняется большая часть привитых структур.

Большой период ПЭ во всех случаях остается неизменным; ориентация кристаллитов ПЭ, как видно из БУР, в результате прививки существенно не меняется. Следовательно, прививка ПАН не приводит к разрушению фибрillлярной структуры в пленках ПЭ, ориентированных до прививки, и не препятствует фибрillогенезу при ориентационной вытяжке привитых пленок.

Большой интерес представляет изменение характера малоуглового рентгеновского рассеяния, экструдированного ПЭ в результате прививки, однако дать ему удовлетворительное объяснение не представляется пока возможным. Резкое снижение интенсивности экстремальной дифракции связано, вероятно, с образованием частиц микрофазы привитого полимера в межламеллярном аморфном пространстве. Менее понятно значительное снижение величины большого периода ПЭ при прививке и последующее увеличение ее при ориентационной вытяжке.

Изучение структурных превращений ориентированных привитых пленок в процессе изометрического нагревания и охлаждения дает возможность обнаружить сохранение ориентации ПЭ в расплаве. Кроме того, обнаруживается разница в характере изменения формы рассеивающих частиц в процессе изометрического нагревания в зависимости от последовательности стадий прививки и ориентационной вытяжки: в пленках, ориентированных после прививки, фактор анизотропии при повышении температуры возрастает, а в пленках, ориентированных до прививки,— не изменяется.

Сопоставление расчетных и измеренных размеров привитых структур показывает, что оцененный из данных малоуглового рентгеновского рассеяния объем привитых структур в несколько раз превышает рассчитанный в предположении, что привитые структуры состоят из одной привитой цепи. Можно предположить, что привитые структуры состоят из смеси ПАН и ПЭ. Для того чтобы обеспечить наблюдаемое на малоугловых рентгенограммах рассеяние, плотность привитых структур должна на $0,05$ — $0,1 \text{ г}/\text{см}^3$ отличаться от плотности ПЭ. Поскольку плотность ПАН равна $1,15$, а плотность расплава ПЭ $\sim 0,9 \text{ г}/\text{см}^3$, доля ПЭ в привитых структурах может достигать $0,5$ — $0,7$. Таким образом, привитые структуры состоят из смеси ПЭ и ПАН и создают микрообласти с высокой концентрацией узлов сетки ПЭ, которыми служат зацепления макро-

молекул. Каждая привитая структура, как показывает сопоставление числа привитых структур с эффективной концентрацией узлов сетки, определенной из величины условно-разновесного модуля упругости, по своей эффективности эквивалентна ~100—1000 узлам обычной сетки. Этим объясняется высокая эффективность влияния привитых структур на теплостойкость ориентированного ПЭ.

Привитые структуры в ориентированном ПЭ выполняют функции усиителя при любой последовательности стадий прививки и ориентационной вытяжки [5] и, следовательно, всегда нагружены. Однако при температурах, меньших температуры стеклования ПАН, равной 90—100° [9], они не деформируются. При нагревании до 90—100°, когда ПАН размягчается и нагрузка от энтропийной упругости ПЭ приходится на привитые структуры, последние вытягиваются вдоль оси ориентации ПЭ. Отсутствие деформации нагретых выше температуры стеклования ПАН привитых структур в образце, вытянутом до прививки, означает, что они не подвергаются растягивающей нагрузке. Объяснить этот интересный факт можно следующим образом. Пленки ПЭ микронеоднородны по структуре и проницаемости. От особенностей их надмолекулярной организации зависит характер распределения вырастающих в них привитых структур по размерам, форме и эффективности «сшивания» ПЭ в аморфных микробластиах, которые сами различаются не только по размерам, но и по степени ориентации входящих в их состав цепей ПЭ. Оценка величины S по форме рассеяния носит условный характер. Размер пятна на МУР обратно пропорционален размеру рассеивающих частиц, и по нему можно судить о форме привитых структур тех фракций, рассеяние от которых создает достаточно резко выделяющееся в выбранных условиях регистрации пятно на рентгенограмме. В случае прививки в ориентированном ПЭ именно эти привитые структуры формируются таким образом, что оказываются вне действия достаточно больших растягивающих усилий преимущественно вдоль оси вытяжки образца. В случае вытяжки привитых пленок доля слабо нагруженных структур привитого ПАН мала, и рассеяние от них не может существенно исказить информацию о процессах деформации нагруженных привитых структур. Вероятно, различиями в долях слабо нагруженного привитого ПАН обусловлена также замеченная зависимость величины модуля упругости расплава ПЭ в образцах с одинаковыми ΔP от последовательности процессов прививки и вытяжки ПЭ.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
16 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 209, 144, 1973.
2. М. М. Бутслов, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.
3. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, т. 3, «Мир», 1966, стр. 44.
4. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 9, 2391, 1967.
5. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, Докл. АН СССР, 207, 401, 1972.
6. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
7. А. И. Куриленко, В. П. Якимцов, Докл. АН БССР, 16, 901, 1972.
8. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Л. П. Круль, Л. Г. Кот, Высокомолек. соед., A16, 98, 1974.
9. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.