

УДК 536.4:539.26:541.64

**ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ**

*Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н.,
Бакеев Н. Ф., Белов Г. П.*

Методом регистрации малоуглового рентгеновского рассеяния в абсолютных и относительных единицах изучены закономерности изменения структуры и плотности аморфных областей в пленках линейного ПЭ в процессах ориентационной вытяжки и обратимой деформации ориентированных образцов. Показано, что плотность аморфных областей в пленках линейного ПЭ составляет, в зависимости от кратности вытяжки, величину 0,86—0,92 г./см³. Предложен количественный подход к описанию строения аморфных областей.

Известно, что кристаллизующиеся полимеры являются гетерогенными аморфно-кристаллическими системами. Методы рентгенографии и электронной микроскопии позволяют довольно полно описать строение кристаллической фазы полимера. Однако особый интерес представляет изучение структуры аморфных областей, ответственных за многие физико-механические свойства ориентированных полимеров [1—4]. Одна из основных задач в этой области — определение плотности аморфных областей. Эта задача является сложной. Достаточно сказать, что даже для наиболее изученного полимера — полиэтилена (ПЭ) результаты, полученные различными методами, не согласуются между собой.

В большом количестве работ [5—10] для определения плотности ρ_a аморфных областей в ориентированных полимерах использовали метод относительных измерений изменения интенсивности малоуглового меридионального рефлекса. Наибольшее применение нашла методика, предложенная в работе [8]. Следуя работе [8], введем обозначения: $I(\varepsilon)$ — интенсивность меридионального малоуглового рефлекса от нагруженной ориентированной пленки со степенью обратимой деформации вдоль оси вытяжки ε : $i(\varepsilon) = \sqrt{I(\varepsilon)}$; $j(\varepsilon) = i(\varepsilon)/i(0)$; $F(\varepsilon) = j(\varepsilon)(1+\varepsilon)^{2.25} - 1$.

Предполагается [8], что при обратимом растяжении гладкой двухфазной фибрillы деформация заключена целиком в аморфных областях и происходит без увеличения массы этих областей. Тогда

$$\rho_a(\varepsilon) = \rho_a(0) / [1 + \varepsilon / (1 - k(0))], \quad (1)$$

где $k(0)$ — доля кристаллита в большом периоде.

Можно показать [11], что в общем случае

$$\frac{dF}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} = n = \frac{1}{1 - k(0)} - \frac{1}{(\rho_k - \rho_a(0))} \frac{d\rho_a}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0}, \quad (2)$$

здесь n — тангенс угла наклона зависимости $F(\varepsilon)$ при $\varepsilon=0$, ρ_k — плотность кристаллитов.

Для закона (1) изменения $\rho_a = \rho_a(\varepsilon)$ из уравнения (2) получаем, как и в работе [8],

$$\rho_a(0)/\rho_k = 1 - 1/[n(1 - k(0))] \quad (3)$$

Расчет отношения $\rho_a(0)/\rho_k$ по уравнению (3) в предположении (1) дает $\rho_a = (0,4-0,6) \rho_k$ для различных ориентированных полимеров [8], что не согласуется со значениями средней плотности образцов.

С другой стороны, в работе [12] использовали метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рассеяния для оценки изменения $\Delta\rho = \rho_k - \rho_a$ при отжиге ориентированных пленок ПЭ. Было найдено, что $\Delta\rho$ зависит от температуры отжига и составляет величину $0,08-0,14 \text{ г/см}^3$, что находится в противоречии с результатами работы [8], хотя из теории малоуглового рассеяния [13] следует, что оба метода для модели гладкой фибрillы должны давать одинаковые значения $\Delta\rho$.

Нами в сообщении [11] было показано, что применение метода абсолютных измерений в сочетании с обратимым растяжением ориентированных пленок ПЭ вдоль оси вытяжки позволяет в принципе устранить противоречие между двумя рентгеновскими методами определения ρ_a и использовать их совместно для характеристики строения аморфных областей.

Цель данной работы – изучение закономерностей изменения структуры и плотности аморфных областей в пленках линейного ПЭ в процессах ориентационной вытяжки и обратимой деформации ориентированных образцов. В качестве основного метода исследования было выбрано изменение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в абсолютных (метод АИ) и относительных (метод ОИ) единицах.

Использовали ПЭ низкого давления (ПЭНД) с малой степенью разветвленности ($\leq 0,5$ групп СН₃ на 1000 атомов С), узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2-3$) и средневязкостным молекулярным весом $\bar{M}_n = 550\,000$ [14, 15], а также линейный ПЭ Марлекс-5005 (ПЭМ) с $\bar{M}_n \approx 100\,000$.

Ориентационную вытяжку образцов проводили на воздухе при 100° до разной кратности вытяжки λ .

Рентгенографическое исследование под малыми углами с регистрацией интенсивности рассеяния в абсолютных и относительных единицах проводили на установке КРМ-1 по методике [11]. Измерения размеров кристаллитов выполняли на дифрактометре ДРОН-1 [16]. Все рентгенографические измерения проводили на Cu K_α-излучении. Малую обратимую деформацию вдоль оси вытяжки предварительно ориентированных пленок ПЭ осуществляли при комнатной температуре в приспособлении рамочного типа, устанавливаемом в стандартные держатели КРМ-1 и ДРОН-1. Деформацию образца ε при нагружении измеряли по меткам с помощью оптического микроскопа. Степень кристалличности определяли калориметрически [11]. Среднюю макроскопическую плотность образцов измеряли методом градиентных труб (толуол – хлорбензол) при 25° .

Известно [17, 18], что ориентационная вытяжка неориентированных полимеров сопровождается уменьшением интенсивности меридионального малоуглового рефлекса с ростом λ , что связано с увеличением плотности аморфных областей.

В табл. 1 приведены значения ρ_a и ρ_k в неориентированных (кратность вытяжки $\lambda=1$) и ориентированных ($\lambda=8$) пленках ПЭМ и ПЭНД, рассчитанные по методу АИ. Ошибка в определении величины $\Delta\rho$ составляла 5–7 %.

Данные табл. 1 показывают, что значения ρ_a , определяемые методом АИ, в ориентированных пленках ПЭМ и ПЭНД для одинаковых λ близки между собой и существенно выше, чем в неориентированных образцах.

На рис. 1 показана зависимость ρ_a от кратности вытяжки λ для пленок ПЭМ, найденная по методу АИ. Плотность аморфных областей в предельно вытянутых пленках ПЭМ достигает величины $0,92 \text{ г/см}^3$. Для проверки справедливости закона изменения $\Delta\rho = \Delta\rho(\lambda)$, полученного методом АИ, необходимо провести анализ изменения интенсивности малоуглового рефлекса в максимуме.

На рис. 2 приведено распределение интенсивности меридионального рассеяния для пленок ПЭМ в зависимости от λ . Наряду с уменьшением интенсивности рефлекса с ростом λ , наблюдалось увеличение его полуширины, которое может быть связано с увеличением дисперсии больших периодов по размерам [19]. Выражение для интенсивности малоуглового рефлекса с учетом этого фактора имеет вид [19]

$$I_m \sim (\Delta\rho)^2 \sin^2(\pi l_{002}/L) (\varphi_m/\Delta\varphi), \quad (4)$$

где φ_m — положение рефлекса, $\Delta\varphi$ — его полуширина, l_{002} — продольный размер кристаллита и L — большой период.

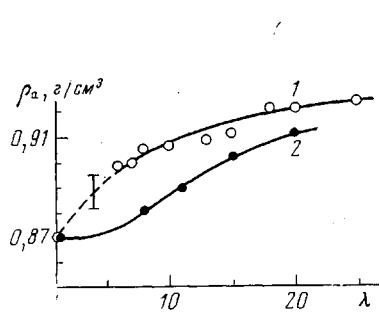


Рис. 1

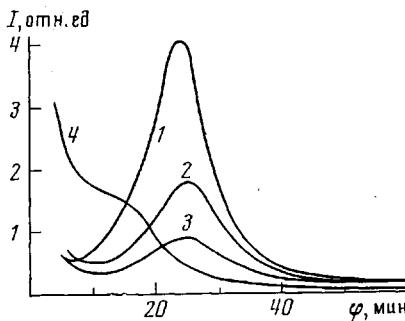


Рис. 2

Рис. 1. Плотность аморфных областей ρ_a в зависимости от кратности вытяжки λ для ПЭ «Марлекс-5005» (метод АИ) (1) и ПЭ «Марлекс-6050» (метод ИК-спектроскопии) [20] (2)

Рис. 2. Меридиональное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в ориентированных образцах ПЭМ при значениях λ , равных 7 (1), 16 (2), 19 (3) и для ПЭНД с $\lambda=8$ (4)

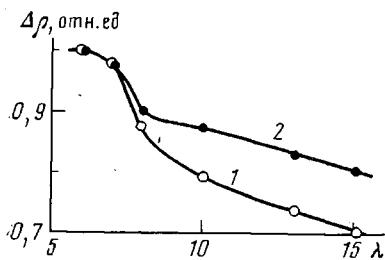


Рис. 3. Разность плотностей $\Delta\rho$ кристаллических и аморфных участков в зависимости от кратности вытяжки λ для пленок ПЭМ, определенных по методу ОИ (1) и методу АИ (2)

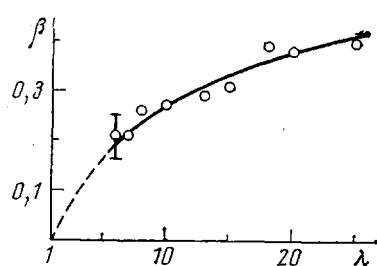


Рис. 4. Изменение объемной доли в выпрямленных проходных макромолекул при ориентационной вытяжке пленок ПЭМ

Зависимость $\Delta\rho = \Delta\rho(\lambda)$, рассчитанная по уравнению (4), показана на рис. 3. Там же представлена зависимость $\Delta\rho(\lambda)$, найденная методом АИ. Видно, что ход изменения плотности внутрифибриллярных аморфных областей (метод ОИ) и средней плотности этих областей (метод АИ) при ориентационной вытяжке пленок ПЭМ совпадает. Таким образом, можно считать, что модель гладкой фибриллы хорошо описывает строение ориентированных пленок ПЭМ.

Характер зависимости ρ_a от λ , аналогичный полученному методом АИ, следует также из данных ИК-спектроскопии [20] (кривая 2, рис. 1) и опытов по изучению диффузии в ориентированном ПЭ [21].

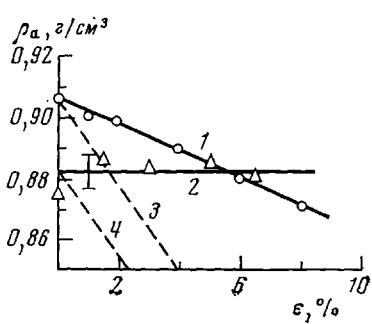


Рис. 5

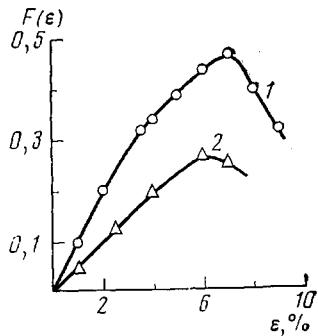


Рис. 6

Рис. 5. Изменение ρ_a в зависимости от степени обратимого растяжения ε ориентированных пленок ПЭМ (метод АИ) с $\lambda=9$ (1) и ПЭНД (метод АИ) с $\lambda=8$ (2), 3 и 4 – рассчитанное по уравнению (1)

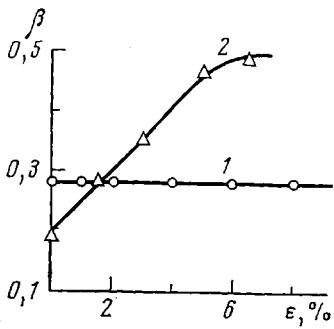


Рис. 7

Рис. 6. Изменение $F(\varepsilon)$ при обратимом растяжении ориентированных пленок ПЭМ с $\lambda=9$ (1) и ПЭНД с $\lambda=8$ (2)

Рис. 7. Изменение объемной доли β выпрямленных проходных макромолекул при обратимом растяжении ориентированных пленок ПЭМ с $\lambda=9$ (1) и ПЭНД с $\lambda=8$ (2)

Согласно теории пластической деформации [17, 18, 22–24], увеличение плотности аморфных областей при ориентационной вытяжке связано с увеличением количества проходных макромолекул в аморфных областях за счет уменьшения количества цепей со складчатой конформацией в кристаллатах. Проходные макромолекулы в аморфных областях могут образовывать тяжи с плотностью, близкой к ρ_a [6, 25].

Попытаемся на основании значений ρ_a из рис. 1 оценить количество проходных молекул в исследуемых образцах. В первом приближении будем считать, что аморфные области состоят из сегментов цепей с двумя типами упаковки: долю β от всего объема аморфной области занимают квазикристаллические зоны малых размеров с плотностью $1,0 \text{ g/cm}^3$, обусловленные выпрямленными проходными макромолекулами, остальную долю $(1-\beta)$ составляют петли, концы цепей и проходные макромолекулы с плотностью упаковки, как в неориентированном образце (табл. 1). Тогда

$$\rho_a = 1,0\beta + 0,87(1-\beta) \quad (5)$$

Уравнение (5) позволяет, зная величину $\rho_a = \rho_a(\lambda)$, рассчитать значение $\beta = \beta(\lambda)$ (рис. 4). Видно, что значения β монотонно возрастают с ростом λ и достигают предельных значений ($\sim 0,4$) для предразрывных удлинений.

Хорошее совпадение рассчитанной по уравнению (5) объемной доли β плотноупакованных зон в аморфных областях ориентированных пленок ПЭМ с объемной долей проходных макромолекул в ориентированных образцах ПЭ, найденной из результатов ИК-спектроскопических измерений [26], служит веским основанием для предположения, что величина β определяет объемную долю выпрямленных плотноупакованных проходных макромолекул в аморфных областях ориентированных образцов.

Таблица 1

Значения ρ_a и ρ_k в пленках ПЭМ и ПЭНД

Образец	λ	$(\Delta\eta^2) \cdot 10^3$ (моль электронов/ см^3) ²	$W_k(\Delta H)$	$\Delta\rho$	$\bar{\rho}$	ρ_a	ρ_k
				г/см^3			
ПЭМ	1	1,37	0,62	0,13	0,952	0,871	1,004
	8	0,59	0,62	0,09	0,953	0,897	0,987
ПЭНД	1	1,50	0,60	0,14	0,951	0,867	1,007
	8	0,97	0,60	0,11	0,953	0,887	0,998

Примечание. Здесь $(\Delta\eta^2)$ — среднеквадратичная флуктуация электронной плотности, $W_k(\Delta H)$ — объемная доля кристаллической фазы, определяемая из калориметрических измерений [11].

Таблица 2

Объемные доли основных зон в аморфных областях нерастворенных ориентированных пленок ПЭМ и ПЭНД

Образец	Объемная доля		
	складок, петель, ресничек α	выпрямленных проходных макромолекул $\beta(0)$	невыпрямленных проходных макромолекул $1-\alpha-\beta(0)$
ПЭМ ($\lambda=9$)	0,20	0,28	0,52
ПЭНД ($\lambda=8$)	0,28	0,19	0,53

Таблица 3

Изменение размеров кристаллитов при обратимом растяжении пленок ПЭМ и ПЭНД

	ПЭМ, $\lambda=8$			ПЭНД, $\lambda=8$		
	$\varepsilon, \%$	0	7	0	0	7
$l_{002}, \text{Å}$	164	159	165	260	246	254
$l_{110}, \text{Å}$	175	122	156	188	150	172

Можно ожидать, что увеличение доли выпрямленных проходных макромолекул происходит не только при ориентационной вытяжке, но и при обратимом растяжении вдоль оси вытяжки предварительно ориентированных образцов.

Значения ρ_a в ориентированных пленках ПЭМ и ПЭНД при одинаковых λ близки между собой. Однако форма малоуглового меридионального рефлекса для этих образцов резко отличается друг от друга (рис. 1, кривые 1 и 4) и изменение ρ_a при обратимом растяжении этих образцов происходит существенно по-разному.

На рис. 5 показан ход зависимости $\rho_a = \rho_a(\varepsilon)$ для пленок ПЭМ и ПЭНД, полученный методом АИ. Видно, что ρ_a для ПЭМ монотонно падает с ростом ε , тогда как ρ_a для ПЭНД в пределах ошибки вычисления остается неизменной вплоть до $\varepsilon=7\%$. Попытаемся выяснить причину различного поведения ρ_a для исследуемых образцов.

Выше было показано, что модель гладкой фибриллы хорошо описывает строение ориентированных пленок ПЭМ. Примем, что это справедливо и для пленок ПЭНД. Тогда для характеристики строения аморфных областей можно использовать метод ОИ (уравнение (2)).

На рис. 6 приведены значения $F(\varepsilon)$ для образцов ПЭМ и ПЭНД. Из рис. 6 следует, что значение величины n в уравнении (2) составляет 10,2 для ПЭМ и 5,0 для ПЭНД.

В работе [8] считали, что деформация аморфной области при обратимом растяжении происходит с постоянной массой, так что закон изменения $\rho_a(\varepsilon)$ описывается уравнением (1). Тогда расчет из рис. 6 величины $\rho_a(0)/\rho_k$ по уравнению (3) дает значения 0,70 и 0,23 для ПЭМ и ПЭНД соответственно. Однако для этих значений отношения $\rho_a(0)/\rho_k$ рассчитанная интенсивность рассеяния в абсолютных единицах превосходит наблюдаемую для ПЭМ в 25 раз, а для ПЭНД — в 100 раз.

В сообщении [11] показано, что данное противоречие в рамках модели гладкой фибриллы можно устранить, если принять, что деформация аморфных областей при обратимом растяжении происходит с увеличением

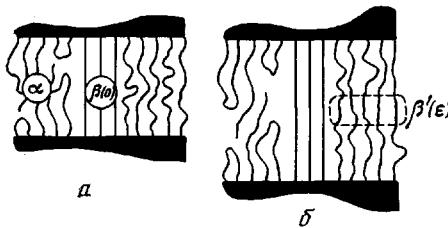


Рис. 8. Схема деформации аморфной области, показывающая увеличение массы области и выпрямление проходных макромолекул при обратимом растяжении: а — исходное состояние; б — растянутое

их массы. В этом случае только некоторая доля α от всего объема аморфной области (складки, петли, реснички) изменяет свою плотность при растяжении по закону (1). Остальная доля ($1-\alpha$) (проходные макромолекулы) сохраняет или даже увеличивает свою плотность, что при возрастаании объема растянутой аморфной области означает увеличение ее массы. Обозначим, как и выше, β — доля выпрямленных проходных макромолекул в аморфной области. При растяжении аморфной области величина β изменяется по закону $\beta(\varepsilon)=\beta(0)+\beta'(\varepsilon)$. При $\varepsilon=0$ $\beta'(0)=0$, а $\beta(\varepsilon=0)=\beta(0)$ — значение β для ориентированного нерастянутого состояния. Остальная доля ($1-\alpha-\beta(\varepsilon)$) приходится на невыпрямленные проходные макромолекулы.

Примем, что плотность складок, петель, ресничек ρ_{a1} , так же как и плотность невыпрямленных проходных макромолекул ρ_{a2} , равна плотности аморфных областей в неориентированных образцах (табл. 1), а плотность выпрямленных проходных макромолекул ρ_{a3} равна $1,0 \text{ г}/\text{см}^3$. В общем виде

$$\rho_a(\varepsilon) = [\beta(0) + \beta'(\varepsilon)]\rho_{a3} + \frac{\alpha\rho_{a1}}{1 + \frac{\varepsilon}{1-k(0)}} + [1-\alpha-\beta(0)-\beta'(\varepsilon)]\rho_{a2} \quad (6)$$

Тогда из уравнения (2) получаем:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dF}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} &= n = \frac{1}{1-k(0)} - \\ &- \frac{1}{(\rho_k - \rho_a(0))} \left[(\rho_{a3} - \rho_{a2}) \left. \frac{d\beta'(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} - \frac{\alpha\rho_{a1}}{1-k(0)} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

Величина $\beta(0)$ определяется непосредственно из уравнения (6) и рис. 5 при $\varepsilon=0$. После этого методом последовательных приближений, используя рис. 5 и 6, можно найти величины α и $\beta'(\varepsilon)$, удовлетворяющие уравнениям (6) и (7). Таким образом, были вычислены объемные доли основных структурных зон в аморфных областях ориентированных пленок ПЭМ и ПЭНД (табл. 2 и рис. 7).

Основным результатом проведенного анализа является вывод о том, что в аморфных областях пленок ПЭНД имеется заметное количество проходных макромолекул, которые выпрямляются при обратимом растяжении и увеличивают свою плотность. В пленках ПЭМ таких макромоле-

кул практически нет. Различная структура аморфных областей исследуемых пленок определяет различное поведение $\rho_a(\epsilon)$ и $F(\epsilon)$ при растяжении.

Увеличение массы аморфных областей при растяжении ориентированных пленок связано с выдергиванием части материала из кристаллитов в аморфные области [11]. Этот процесс может сопровождаться изменением размеров кристаллитов. В табл. 3 приведены изменения продольных l_{002} и поперечных l_{110} размеров кристаллитов в ПЭМ и ПЭНД при обратимой деформации. Учет нарушений в кристаллической решетке показал, что наблюдаемое при растяжении уширение рефлекса 110 связано только с уменьшением поперечных размеров.

Схема деформации аморфного промежутка с увеличением его массы и расправлением проходных макромолекул показана на рис. 8. Следует подчеркнуть, что анализ строения аморфных областей был выполнен нами без рассмотрения переходной зоны кристаллит — аморфная область. Учет этого фактора может привести к уменьшению значений β , найденных для ПЭМ и ПЭНД.

Таким образом, совместное применение методов абсолютной и относительной регистрации малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет определить плотность аморфных областей в ориентированных полимерах и провести анализ строения этих областей.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 360, 1964.
2. D. R. Beresford, H. Bevan, Polymer, 5, 247, 1964.
3. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. Я. Савицкий, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
4. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 1002.
5. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 119, 170, 1968.
6. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2025, 1970.
7. Н. М. Больбит, Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 427, 1973.
8. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
9. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, К. Б. Курбанов, Ш. Туйчиев, Высокомолек. соед., A13, 1993, 1971.
10. K. Shimamura, S. Murakami, K. Kobayashi, Bull. Inst. Chem. Res., 52, 359, 1974.
11. А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, С. Н. Чевалун, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2128, 1976.
12. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 118, 144, 1968.
13. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 211, 14, 1966.
14. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
15. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков, Europ. Polymer J., 6, 29, 1970.
16. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Ширец, А. Н. Озерин, Высокомолек. соед., A16, 1681, 1974.
17. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.
18. Ю. Д. Андриченко, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 2126, 1965.
19. Л. И. Слуцкер, Диссертация, 1972.
20. W. Glenz, N. Morosoff, A. Peterlin, J. Polymer Sci., B9, 211, 1971.
21. A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B11, 57, 1975.
22. A. Peterlin, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216—217, 129, 1967.
23. A. Peterlin, Polymer Engng Sci., 9, 172, 1969.
24. A. Peterlin, J. Mater. Sci., 6, 490, 1971.
25. A. Peterlin, G. Meinel, J. Polymer Sci., 6, A-2, 587, 1968.
26. W. Glenz, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1191, 1971.