

УДК 541.64:539.2

**ИЗУЧЕНИЕ АМОРФНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ
В ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОРИЕНТИРОВАННОМ
ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

***Овчинников Ю. К., Кузьмин Н. Н., Маркова Г. С.,
Бакеев Н. Ф.***

Методом рассеяния рентгеновых лучей в больших углах изучена структура частично-кристаллического ПЭ. Предложен метод выделения аморфного гало, позволяющий установить существование двух структурных компонент, обуславливающих аморфное рассеяние от образца ПЭ. Одна компонента определяет рассеяние во всей области азимутальных углов; рассеяние от нее аналогично рассеянию от жидких парафинов. В случае другой компоненты — «паракристаллической» — обнаружена определенная корреляция в поведении с кристаллами, что выражается в хорошей ориентируемости компоненты и высокой плотности упаковки молекулярных цепей. Обнаружена обратная зависимость размера кристаллитов в направлении цепи от доли «паракристаллической» компоненты, что позволило связать существование «паракристаллической» компоненты с торцевым разрыхлением кристаллитов. Предложен метод расчета степени кристалличности ориентированного образца полимера. Изучены зависимости доли изотропной и «паракристаллической» компоненты от температуры и механического состояния образца.

Согласно последним исследованиям [1–5], описание частично-кристаллического полимера как двухфазной системы, состоящей из кристаллитов и аморфной компоненты, является явно недостаточным. Модель, в которой вводится представление о переходной области от кристаллита к аморфной прослойке, значительно более удовлетворяет совокупности экспериментальных данных, имеющейся к настоящему моменту. Введение понятия переходной зоны является вполне физически обоснованным и связано с тем обстоятельством, что длина полимерной молекулы существенно превышает размер кристаллитов и может своими фрагментами присутствовать как в аморфных, так и в кристаллических областях. Существование таких молекул и, в частности, так называемых проходных цепей, т. е. цепей, присутствующих в двух соседних кристаллитах, приводит к созданию на границе кристаллит — аморфная фаза условий, определяющих возникновение переходной зоны, обладающей свойствами, отличными как от кристаллической, так и от аморфной компонент.

Принципиальность введения понятия переходной области, крайне существенного для понимания частично-кристаллического состояния, сочетается с чрезвычайно скучной информацией об ее структуре. Имеющиеся рентгеновские исследования в большинстве своем сводились к тщательному изучению кристаллитов, включая их размер, дефектность, поведение при термообработках и механических воздействиях, что в сочетании с малоугловыми измерениями позволило сделать некоторые заключения о структуре некристаллической составляющей полимера. Однако следует признать, что этот подход является косвенным по отношению к областям, дающим диффузное рассеяние. Принципиальная сложность, возникающая при непосредственном изучении неупорядоченной фазы в кристаллическом полимере, связана, во-первых, с трудностью выделения аморфного гало из общего рассеяния и чрезвычайно малой информативностью картины рассеяния от аморфного состояния.

Однако, как показали последние исследования [6] структуры жидких парафинов и ПЭ, объем информации от аморфной фазы можно заметно повысить, если привлечь статистические методы обработки дифракционной картины. Этот подход позволил, например, обнаружить определенные различия между расплавами парафинов и ПЭ.

Цель данной работы — совершенствование метода выделения аморфного гало из дифракционной кривой частично-кристаллического ПЭ, разработка методики определения степени кристалличности применительно к ориентированным образцам посредством графического интегрирования и на основании этого изучение структуры аморфной фазы кристаллического ПЭ.

В качестве основного объекта исследования выбран промышленный линейный ПЭ (марки «Хостален» и «Марлекс»), исследуемый авторами на протяжении ряда лет и относительно хорошо охарактеризованный как в расплавленном, так и в кристаллическом состояниях.

Образцы получали одноосным растяжением лопаток (при 90° со скоростью 10 мм/мин до степени вытяжки $700\text{--}800\%$) размером $5\times 5 \text{ мм}$, вырубленных из пластин, спрессованных при 160° и давлении 5 атм . Далее образцы проходили первый цикл отжига при 125° в течение 7 час. для исключения необратимых изменений размеров кристаллитов и их совершенства, имеющих место в первом цикле отжига [7].

Исследование проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 ($\text{Cu } K_\alpha$) с асимметричным фокусирующим монохроматором (изогнутый кристалл кварца). Стабильность задаваемого температурного режима обеспечивалась специально сконструированным термоблоком [8] и электронным терморегулятором ВРТ-2 в пределах $\pm 0,5^\circ$.

Интенсивность рассеянного излучения регистрировали сцинтилляционным счетчиком. Съемку проводили в режиме сканирования со временем накопления 40 сек. и угловым шагом 0,1. Статистическая обработка результатов [6] показала, что ошибка в определении углового положения максимума аморфного гало в случае отсутствия кристаллических рефлексов не превышала $0,05^\circ$ и 1% для площади дифракционного гало. Размеры кристаллитов определяли по методике [9]. Для сравнения степень кристалличности, помимо рентгена, определяли методами ЯМР, ДТА и измерения плотностей (градиентные трубы).

Методика выделения аморфного гало. Как известно, на дифракционной кривой ПЭ (рис. 1) в области существования аморфного гало присутствуют два сильных кристаллических рефлекса (110) и (200) , по интенсивности более чем на порядок превышающие рассеяние от неупорядоченной фазы.

Для корректного разделения кристаллических и аморфного максимумов возникает необходимость в предельно точном определении профиля рефлексов (110) , (200) и углового интервала, в котором они расположены. Поскольку в частично-кристаллическом ПЭ присутствие аморфной компоненты усложняет нахождение формы крыльев кристаллических рефлексов (рис. 1), для точного определения профиля рефлексов был изучен практически $100\%-ный$ кристаллический ПЭ КВЦ*, в котором аморфная фаза не может оказать заметного влияния на крылья кристаллических максимумов.

Как следует из теории дифракционного анализа [15, 16], профиль кристаллического рефлекса может быть описан классическими функциями распределения, такими как распределения Гаусса $e^{-\frac{x^2}{2}}$ и распределения Коши $(1+\alpha x^2)^{-1}$, $(1+\alpha x^2)^{-2}$. Нами была сделана проверка применимости этих функций для описания экспериментальных кривых рассеяния (рис. 2). Оказалось, что профиль рефлекса ПЭ КВЦ точнее всего описывается квадратичным распределением Коши. Профиль пика обычного ПЭ, согласно данным Хоземана [15], описывается распределением Коши. Как видно из рис. 2, различие между обеими функциями в основном проявляется в области крыльев.

Отличие между частично-кристаллическими ПЭ и ПЭ КВЦ состоит прежде всего в почти полном отсутствии аморфной компоненты в последнем случае и больших размерах кристаллов ($>600 \text{ \AA}$ в ПЭ КВЦ и порядка 200 \AA в обычном ПЭ в направлении, перпендикулярном оси молекулы), а также в том, что кристаллиты ПЭ КВЦ содержат меньшее количество паракристаллических нарушений [17].

Как известно, на величину уширения линии кристаллического рефлекса оказывает влияние размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $\varOmega_{\text{окр}}$, инструментальные условия съемки $\varOmega_{\text{инст}}$ — паракристаллические нарушения — и микронапряжения $\varOmega_{\text{микр}}$, которые обычно не разделяют ввиду трудностей, возникающих при постановке эксперимента (необходимость съемки трех порядков отражения). Таким образом,

* Это так называемые кристаллы с выпрямленными цепями, полученные кристаллизацией под высоким давлением, подробно исследованные в серии работ [10—14].

общее уширение рефлекса равно $\beta_{\text{общ}} = \beta_{\text{окр}} + \beta_{\text{инст}} + \beta_{\text{пкн}}$. В нашем случае условия съемки одинаковы. Следовательно, для приведения обоих образцов к идентичным условиям необходимо учсть различия в ОКР и ПКН. Как было показано в работе [16], уширение рефлекса за счет ОКР и ПКН происходит при сохранении распределения. Копия для формы кристаллического рефлекса. Поэтому, задаваясь формой распределения, полученного для КВЦ, нами было проведено увеличение интегральной полуширины кристаллического рефлекса, обусловленное ОКР (в среднем оно не превышает 10–15 мин.). Различия в ПКР, как следует из работы [18], не могут оказать заметного влияния на кристаллический максимум в первом порядке отражения.

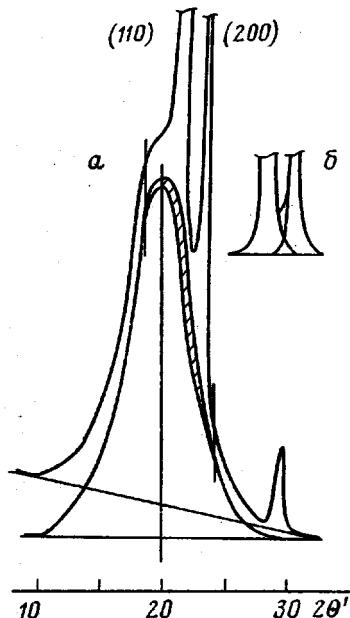


Рис. 1

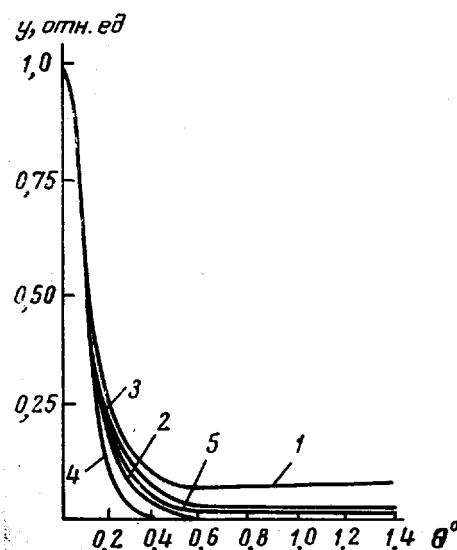


Рис. 2

Рис. 1. *a* – Дифрактограмма изотропного ПЭ. Заштрихованная область показывает возможный разброс в определении положения крыла аморфного гало; вертикальные штрихи определяют область, за пределами которой кристаллические рефлексы показывают влияние на рассеяние от аморфной компоненты; *б* – кристаллические максимумы, построенные после выделения аморфной компоненты

Рис. 2. Формы максимумов, построенные для экватора (1) (ориентированного ПЭ), КВЦ (2) и функций распределения $(1+\beta x^2)^{-1}$ (3); $e^{-\beta x^2}$ (4) и $(1+\beta x^2)^{-2}$ (5)

Из рис. 2 видно, что приведенный к условиям частично-кристаллического ПЭ профиль рефлекса для ПЭ КВЦ *прив* имеет заведомо больший размах крыльев, чем любой из функций распределения. Это, по всей видимости, вызвано присутствием в ПЭ КВЦ все же некоторой доли аморфной компоненты, что обнаруживается по рассеянию в области меридиана от образцов КВЦ, полученных из ориентированного ПЭ (рис. 3).

Следовательно, принимая за эталон профиль уширенного рефлекса ПЭ КВЦ, мы задаемся тем самым заведомо большим размахом крыльев кристаллического рефлекса, но даже в этом случае отношения интенсивностей в крыле максимума на расстоянии 3,5 и 2,5° от вершины составляют $\frac{I_{\max}}{I_{3,5^\circ}} \approx 0,01$, $\frac{I_{\max}}{I_{2,5^\circ}} \approx 0,08\%$ соответственно.

Расчет показывает, что интенсивность кристаллического максимума для частично-кристаллического ПЭ, содержащего 30% аморфной компоненты на расстоянии 2,5° от его вершины, составляет лишь 3% от общей интенсивности. Следовательно, с хорошей достоверностью можно утверждать, что вклад рефлексов (110) и (200) (со стороны меньших и больших углов соответственно) в суммарную интенсивность кривой рассеяния от обычного ПЭ является существенным лишь в интервале $\pm 2,5^\circ$ от вершины максимума.

После определения области существования кристаллических рефлексов становится очевидным (рис. 1), что довольно значительная часть аморфного гало, особенно со стороны меньших углов, на экспериментальной кривой оказывается неискаженной.

Таким образом, по неискаженным крыльям аморфного гало можно попытаться восстановить полную картину рассеяния от неупорядоченных областей. Обратимся сначала к кривым рассеяния от расплавов ПЭ и жидких парафинов. На основании экспериментальных данных, представленных в работе [6], нами был проведен анализ формы аморфного гало, который показал, что для всех указанных объектов в широком диапазоне молекулярных масс и температур от 0 до 350° форма аморфного гало сохраняется практически одинаковой и представляет собой симметричную колоколообразную кривую. Это дает нам основание считать, что симметричная форма аморфного гало сохраняется и в случае присутствия кристаллических рефлексов для изотропных образцов и ориентированного образца в экваториальной части рассеяния.

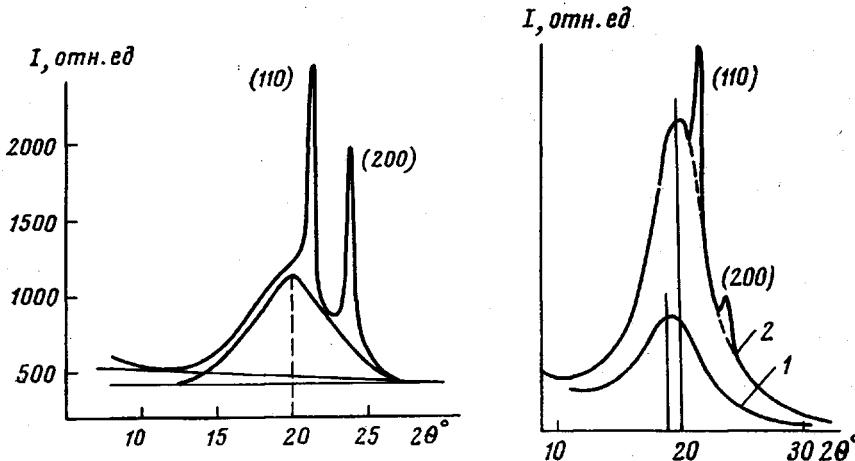


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Дифрактограмма, полученная для меридиональной части ориентированного образца ПЭ КВЦ ($\rho=0,997 \text{ г}/\text{см}^3$)

Рис. 4. Дифрактограммы ориентированного ПЭ для углов азимутальной ориентации $\varphi=90^\circ$ (1) и 15° (2)

Существуют и дополнительные аргументы в пользу подобного предположения. Прежде всего, меридиональное рассеяние от ориентированного ПЭ при температурах ниже температуры плавления сохраняет такую же симметричную форму аморфного гало, как и в случае расплавов ПЭ и парафина; изменяется только полуширина. Более того, форма максимума остается неизменной в области углов ориентации вплоть до 15° к экватору, причем положение максимума и площадь заметно меняются (рис. 4). Кроме того, оказалось, что искусственно искашение симметричной формы аморфной кривой при разделении максимумов приводит к появлению ложных плеч и отклонению профиля кристаллического рефлекса прежде всего в области крыльев от вышеупомянутых функций распределения.

Используя номограммы аморфного гало, полученные для меридиана, по неискаженным крыльям можно восстановить всю кривую аморфного рассеяния в случае, если присутствуют кристаллические рефлексы. Номограммы построены для кривых, полученных в тех же температурных условиях, что и экспериментальные. В результате этого построения было установлено, что ошибка метода в определении площади восстановленного гало равна $\approx 5\%$, а положение максимума определяется с точностью до $0,1\%$.

Если нет необходимости в определении площади аморфного гало, то удовлетворительная точность может быть достигнута при определении положения аморфного гало по середине горизонтального отрезка, проведенного на $1/5-1/7$ высоты пика. Погрешность в определении при этом не превышает величины $\pm 0,1^\circ$, что лишь немногим уступает точности $\pm 0,05^\circ$, получаемой по методике, рекомендованной в работе [6].

Контрольное разделение кристаллического и аморфного рефлексов, проведенное, исходя из определенной с повышенной точностью (интервал сканирования $-0,01^\circ$, время накопления 100 сек.) формы кристаллического рефлекса (обратный подход), показывает, что выделенная кривая рассеяния от аморфной компоненты симметрична по форме и практически не отличается от полученной вышеупомянутым способом.

Обратимся к результатам эксперимента, полученным в соответствии с изложенной выше методикой. Анализ зависимостей, приведенных на

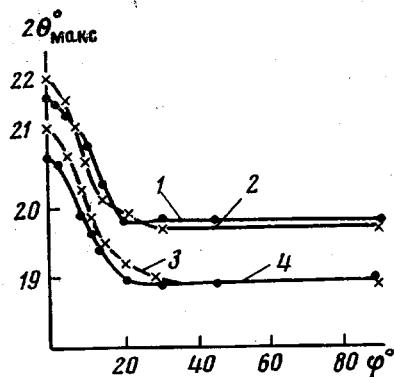


Рис. 5

Рис. 5. Изотермические зависимости положения дифракционного максимума $2\theta_{\max}$ от угла азимутальной ориентации ϕ при свободном (1, 4) и изометрическом отжиге (2, 3) при 10° (1, 2) и 100° (3, 4)

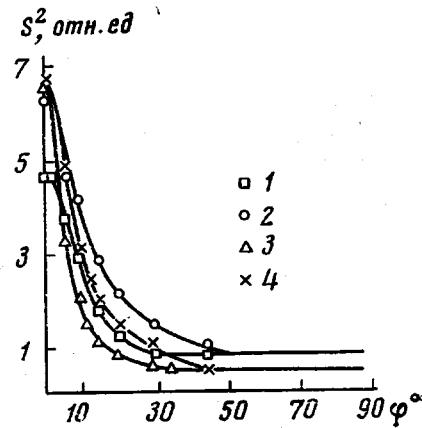


Рис. 6

Рис. 6. Изотермические зависимости площади под аморфным гало S^2 от угла азимутальной ориентации ϕ для образцов при свободном (1, 2) и изометрическом отжиге (3, 4) при 10° (1, 3) и 100° (2, 4)

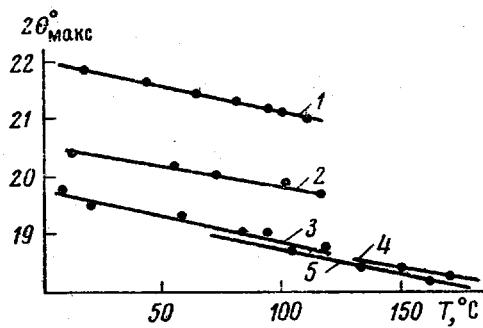


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость положения дифракционного максимума $2\theta_{\max}$ от температуры. Ориентированный образец: 1 — угол азимутальной ориентации $\phi=0^{\circ}$; 2 — изотропный образец ПЭ; 3 — $\phi=90^{\circ}$; 4 — расплав ПЭ; 5 — расплав пафана

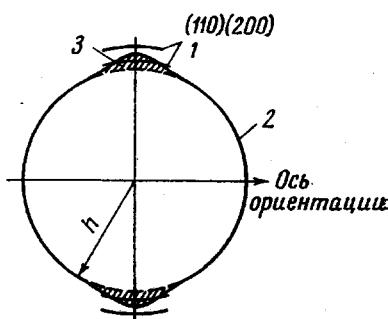


Рис. 8

Рис. 8. Схема распределения векторов обратного пространства для кристаллической (1), жидкой (2) и переходной компонент (3)

рис. 5, 6, позволяет выделить из общей дифракционной картины рассеяние от трех структурных единиц. Первое — рассеяние от изотропной аморфной компоненты, представляющее собой, как показано на рис. 5, 6, сферически симметричную картину с неизменной интенсивностью и положением максимума в области азимутальных углов вплоть до экватора. Естественно предположить, что в экваториальной части оно также остается неизменным как по положению максимума, так и по интенсивности. Основанием к тому служит хотя бы то, что зависимость $2\theta-T$ (рис. 7) для изотропных расплавов ПЭ и пафана является продолжением аналогичной зависимости для меридиана.

Рассеяние от второй компоненты (назовем ее условно промежуточной), ориентированное с несколько большим углом разброса текстуры, чем рассеяние от кристаллитов, характеризуется различным положением макси-

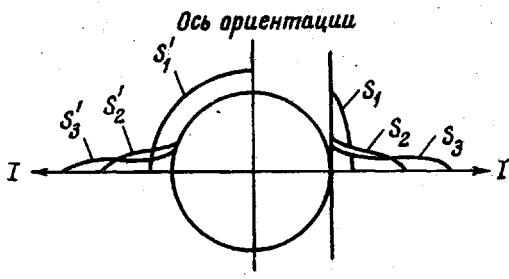


Рис. 9

Рис. 9. Схема перехода от сферической системы координат к цилиндрической; слева — распределения плотности векторов обратного пространства \mathbf{h} для трех компонент в сферической системе координат; справа — распределения плотности векторов обратного пространства \mathbf{h} для трех компонент в цилиндрической системе координат

Рис. 10. Зависимости плотности ρ (1) и среднего межмолекулярного расстояния d (2) от температуры для $\varphi=90^\circ$

мума и его интенсивности (рис. 5, 6). Наконец рассеяние от третьей, ориентированной в направлении вытяжки кристаллической компоненты меняется по интенсивности в зависимости от угла азимутальной ориентации при неизменности положения максимумов.

Теперь восстановим картину обратного пространства для данного случая (рис. 8, 9). Нетрудно представить, как распределены векторы обратного пространства $\mathbf{h} = 2\sin \theta / \lambda$ для первого порядка отражения трех рассматриваемых компонент: S_1, S_2, S_3 . Функция распределения векторов \mathbf{h} первой компоненты сферически симметрична, т. е. не зависит от угловых переменных. Векторы \mathbf{h} второй и третьей компонент распределены по сферическим поясам с определенным углом разориентации φ_2 и φ_3 . Причем, у второй компоненты в интервале ее углового существования φ_2 изменяется как модуль средних векторов \mathbf{h} , так и их плотность, а у третьей только плотность распределения.

Таким образом, задача определения соотношения компонент сводится к интегрированию функции $F(\mathbf{h})$ для каждой из компонент по объему обратного пространства, заключенному для нашего случая в области отражения

первого порядка $\int_{V_h} F(\mathbf{h}) d^3 h$ или в сферических координатах

$$2\pi \int_0^{h_1} \int_0^{h_2} f(h, \varphi) h^2 \sin \varphi dh d\varphi \quad (1)$$

Поскольку функциональная зависимость распределения векторов для каждой из рассматриваемых компонент может быть найдена только приближенно, решение задачи может быть получено графическим интегрированием. Для этого необходимо взять двукратный интеграл

$$2\pi \int_0^{h_1} \left(\int_0^{h_2} f(h, \varphi) h^2 dh \right) \sin \varphi d\varphi$$

(так как функция $f(h, \varphi)$ для каждой из компонент непрерывна в области существования, то двойной интеграл от нее равен двукратному).

На первой стадии экспериментальные дифракционные кривые для каждого угла азимутальной ориентации образца, полученные в координатах $f(2\theta)$, перестраиваем в координатах $f(\mathbf{h}) h^2$, после чего проводим графическое интегрирование, т. е. вычисляем величину интеграла

$$\int f(\mathbf{h}) h^2 dh$$

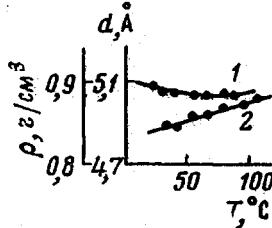


Рис. 10

Далее строим зависимость величин полученных интегралов от угла азимутальной ориентации ϕ и, проведя графическое интегрирование в этих координатах, получаем соотношение наших рассеивающих компонент в виде величин интегралов (1).

Значения интегральных интенсивностей трех компонент позволяют судить о степени кристалличности G исследуемого образца (см. ниже). Здесь же приведены сравнительные величины степени кристалличности, полученные независимыми методами ДТА, ЯМР и измерениями плотности.

Методы:	рентгеновский	ЯМР	измерение плотности	ДТА
$G, \%$	77	76	78	78

Видно, что все представленные значения хорошо согласуются между собой, что является подтверждением правильности предложенной методики.

Следует отметить, что данная методика позволяет получить некоторые количественные характеристики переходной и чисто изотропной аморфных областей.

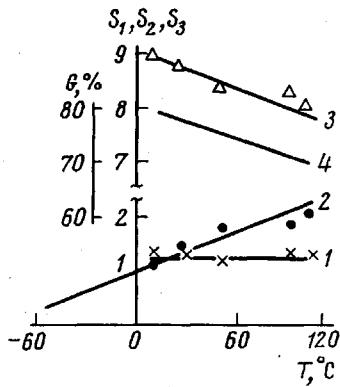


Рис. 11

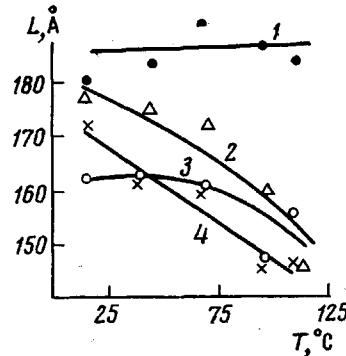


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость изменения доли меридиональной фазы S_1 (1), паракристаллической составляющей S_2 (2), кристаллической фазы S_3 (3) и степени кристалличности G (4) от температуры

Рис. 12. Зависимость размеров кристаллитов в направлении (110) (1, 3) и (002) (2, 4) от температуры

Основные результаты исследования ориентированного и изотропного образцов ПЭ в виде зависимости положения аморфного максимума $2\theta_{\max}$ от температуры для различных углов ϕ образца приведены на рис. 7. На этом же рисунке показаны полученные ранее [19] зависимости $2\theta_{\max}$ от T для расплавов ПЭ и парафина ($C_{17}H_{36}$). Можно видеть, что кривая рассеяния от изотропного образца не совпадает с соответствующей кривой от расплава парафина или, что практически одно и то же, с продолжением зависимости $2\theta_{\max} - T$ для расплава ПЭ при комнатной температуре. Кроме того, обнаруживается существенное различие в положениях $2\theta_{\max}$ экваториального и меридионального рассеяния, максимум первого из которых находится в области рефлексов (110) и (200) для кристаллического ПЭ, а второго — совпадает с рассеянием для жидкого парафина. Из изотермических зависимостей $2\theta_{\max} - \phi$, представленных на рис. 5, следует, что положение $2\theta_{\max}$ меридионального гало не меняется в интервале углов от 90° до 30° к экватору. Подобным образом ведет себя и такой параметр, как площадь под аморфным максимумом (рис. 6), которая неизменна в этом же интервале углов. При приближении к экватору обнаруживается изменение

Характеристики кристаллической, экваториальной и меридиональной компонент*

ПЭ	$T, ^\circ\text{C}$	S_1	S_2	S_3	ΔS_2^*	ΔS_3^0	$L_{002}, \text{\AA}$	$L_{110}, \text{\AA}$	$D, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$G_\rho, \%$
Ориентированный, изометрический отжиг	10	9	13	78	11	8,5	171	162	231	0,954	77,5
	100	8	22	70	18	—	147	148	—		
Ориентированный свободный отжиг	10	12	10	78	18	8,5	177	181	240	0,955	77,5
	100	11	18	71	21	—	147	185	—		
Изотропный	10	24	—	76	—	—	—	—	—	0,955	77,5
	100	34	—	66	—	—	—	—	—		

* S_1 — меридиональная фаза; S_2 — паракристаллическая составляющая; S_3 — кристаллическая фаза; L_{002} — размер кристаллита в направлении цепи; L_{110} — размер кристаллита в направлении, перпендикулярном к оси молекул; ΔS_2^* — степень азимутальной ориентации паракристаллической составляющей, определяемой по полуширине распределения; ΔS_3^0 — степень азимутальной ориентации кристаллической фазы, определяемой по полуширине распределения; D — большой период; ρ — плотность; G_ρ — степень кристалличности (определенна по плотности).

нение положения $2\theta_{\max}$, а также существенное возрастание интегральной интенсивности аморфного рассеяния.

Из анализа зависимостей, представленных на рис. 5—7, можно заключить, что аморфное рассеяние в ориентированном образце происходит от двух различных компонент, первая из которых определяет изотропное рассеяние с неизменным положением $2\theta_{\max}$ во всей области углов, включая экваториальную, вторая ответственна за рассеяние лишь в экваториальной области углов. Причем этой компоненте свойственна высокая степень текстурированности, почти такая же, как и кристаллитам.

Надо отметить, что обе компоненты сравнительно независимы друг от друга. Это следует хотя бы из того факта, что изменение степени ориентации полимера приводит к изменению угла разброса текстуры как кристаллитов, так и экваториальной составляющей, не изменяя при этом изотропной части рассеяния (назовем ее меридиональной), которая в этих случаях в той или иной степени «скрыта» значительно более интенсивным экваториальным рассеянием. Если из экваториального рассеяния вычесть изотропное рассеяние, которое, согласно приведенным выше рассуждениям, неизменно как по интенсивности, так и по расположению, зависимость $2\theta_{\max}$ — T для экватора несколько изменит свое положение и «обострится». Однако ввиду того, что в области экватора основное рассеяние определяется ориентированной компонентой, это изменение крайне незначительно.

На основании полученных зависимостей $2\theta_{\max} - T$ и пользуясь уравнением

$$1,075\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2)$$

полученным для расплавов парафинов и ПЭ, была рассчитана зависимость среднего межмолекулярного расстояния от температуры (рис. 10). Кроме того, пользуясь допущением гексагональной симметрии, была рассчитана аналогичная зависимость для плотности ρ меридиональной компоненты (рис. 10). Расчет, проведенный для экваториальной компоненты при 10° , дал явно завышенное значение плотности $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$. Это означает, что приближение гексагональной симметрии, а следовательно, и применение уравнения (2), полученного для гексагональной упаковки молекул ПЭ, несправедливо. Поскольку среднее межмолекулярное расстояние для экваториальной компоненты меньше меридионального (что следует из того факта, что $2\theta_{\max, \text{экв}} > 2\theta_{\max, \text{мерид}}$, а гексагональная упаковка не проходит), можно полагать, что молекулы в этой компоненте не обладают достаточной свободой вращения и упакованы более компактно, чем в случае меридиональной компоненты. Обращает на себя внимание следующее обстоятельство

ство: положение максимума экваториального рассеяния находится в той же области углов, где находятся рефлексы от плоскостей (110) и (200) кристаллитов ПЭ. Экваториальное аморфное рассеяние имеет высокую степень текстурированности, приближающуюся к совершенству одноосной текстуры кристаллитов ПЭ. Все эти обстоятельства вместе взятые дали нам основание заключить, что экваториальное рассеяние вызвано микрокристаллитами настолько малых размеров и высокодефектных, что кристаллические рефлексы претерпевают существенное уширение. Проверить это можно было взвешиванием двух сильных кристаллических рефлексов (110) и (200). Их центр тяжести с учетом веса (интенсивности) дает значение $2\theta_{\max}$, хорошо совпадающее с полученным нами положением аморфного гало для экватора. Более того, независимость меридиональной и экваториальной фаз, с одной стороны, и почти одинаковая ориентируемость экваториальной фазы и кристаллитов, с другой, дает право предположить, что две последние компоненты сравнительно жестко связаны друг с другом.

Наряду с положением $2\theta_{\max}$ для аморфных компонент из полуширины рефлексов (110) и (002) были рассчитаны размеры кристаллитов, а также величина большого периода. Полученные данные сведены в таблице.

Из рис. 11 видно, что в процессе свободного и изотермического нагревания ориентированного образца ПЭ происходит увеличение S_2 , уменьшение S_3 и соответственно уменьшение степени кристалличности, если под степенью кристалличности понимать $G=S_1/(S_1+S_2+S_3)$. Доля S_1 практически неизменна во всем интервале температур. Рассмотрим, что происходит с кристаллитами при нагревании (рис. 12). В процессе нагревания изотермически закрепленного образца происходит некоторое уменьшение размера кристаллитов как в направлении (110), так и в направлении вдоль оси молекул (002), причем во втором случае изменение более ярко выражено. В случае нагревания образца в свободном состоянии размеры кристаллитов в направлении (110) остаются постоянными, а в направлении вдоль оси молекулы размер кристаллита заметно уменьшается (с 180 Å при 15° до 150 Å при 115°). Аналогичное поведение кристаллитов отмечалось и в других работах [7].

Таким образом, наблюдаемое увеличение доли компоненты S_2 происходит параллельно с изменением размера кристаллита (в направлении (002)) и некоторым уменьшением его поперечного размера в направлении (110)). Здесь следует отметить, что совершенство кристаллита с изменением температуры, как показано в работе [20], остается практически неизменным.

Вся совокупность приведенных выше данных, включая определенную корреляцию в поведении при ориентации кристаллитов и компоненты S_2 , позволяет предположить, что существование микропаракристаллической компоненты S_2 связано с торцевым разрыхлением кристаллитов. Под этим понимается не торцевое плавление кристаллитов при температуре ниже 115–120°, как это часто называется в литературе, поскольку доля S_1 неизменна, а «раздробление» торца кристаллита на мелкие части проходными цепями. Этот процесс приводит к уширению рефлексов (110) и (200) и к увеличению угла разориентации. Повышение температуры приводит к увеличению конформационного набора цепей, что выражается в стремлении цепей к сокращению. Это означает, что с повышением температуры проходные цепи в большей мере «возмущают» торцевую поверхность кристаллита, причем начинают нагружаться даже те проходные цепи, которые ранее не были напряжены. В противоположность этому в кристаллите с повышением температуры взаимодействие ослабевает, что и приводит к тому, что глубина проникновения искажений, вызванных проходными цепями, увеличивается, приводя к возрастанию доли S_2 . В изометрически закрепленном образце торцевые искажения кристаллитов значительно выше, чем в образце, находящемся в свободном состоянии, что проявляется в уменьшении угла разориентации.

Мы обсуждали увеличение компоненты S_2 лишь за счет торцевых изменений кристаллитов, но, как указывалось ранее, происходит некоторое уменьшение размера в направлении, перпендикулярном оси молекул. Вообще говоря, те процессы, о которых идет речь, могут приводить и к расщеплению кристаллитов вдоль оси растяжения. Это приводит к уменьшению размеров по направлению (110).

Как было сказано выше, положение $2\theta_{\max}$ аморфного гало для изотропного образца отличается как от меридионального, так и от экваториального и находится в промежуточной области (рис. 7). Полагая, что аморфное рассеяние в изотропном образце происходит от двух различных компонент, мы пробовали рассчитать их количественное соотношение. Положения аморфного гало для изотропной аморфной и кристаллической фаз были

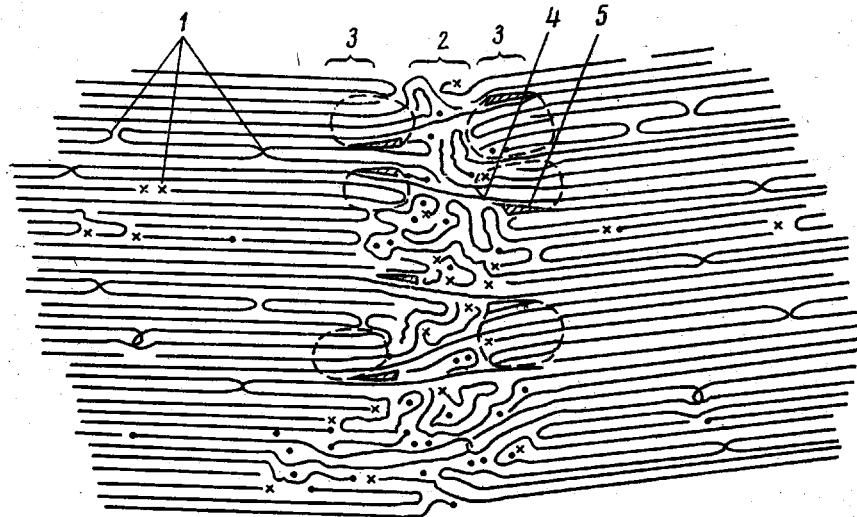


Рис. 13. Двухмерная модель структуры ориентированного частично-кристаллического ПЭ (обозначения — см. текст)

взяты из данных, полученных для ориентированного образца. Расчет показал, что соотношение этих фаз в изотропном образце является практически таким же, как и в ориентированном, свободном отожженном образце, причем соотношение фаз в нем меняется с температурой так же, как и в ориентированном.

В связи с изложенным выше встает вопрос, что мы понимаем под степенью кристалличности G ориентированного и изотропного образцов. Если степень кристалличности определять как

$$G = S_3 / (S_1 + S_2 + S_3),$$

это означает, что по чисто формальному признаку рассеяние от микрокристаллитов мы относим к аморфному и тем самым занижаем G . Будет ли справедливо тогда определять степень кристалличности как $G = (S_3 + S_2) / (S_1 + S_2 + S_3)$? Этот расчет с физической точки зрения также не совсем справедлив, поскольку аморфное рассеяние на экватор включает весь диапазон углов от $2\theta_{\max}$, отвечающему положению S_1 , до $2\theta_{\max}$, равному усредненному положению кристаллических рефлексов (110) и (200) с учетом их интенсивностей, т. е. отвечает широкому набору структурных состояний от жидкости до кристаллита. Кроме того, такой расчет привел бы к неправильному заключению, что остается постоянной в интервале температур от 10 до 120°, поскольку $S_1 = \text{const}$, естественно, с той точностью, которой нам удалось добиться. На основании данных о процентном

содержании аморфной S_1 , переходной S_2 и кристаллической компоненты S_3 , а также значений плотности для кристаллической компоненты ($\rho_{kp}=1,00 \text{ г}/\text{см}^3$), аморфной прослойки ($\rho_a=0,856 \text{ г}/\text{см}^3$) и макроплотности образца ($\rho_{изм}=0,955 \text{ г}/\text{см}^3$) можно рассчитать плотность переходной компоненты

$$\rho_{пер} = \frac{\rho_{изм} - \rho_a S_1 - \rho_{kp} S_3}{S_2},$$

$\rho_{пер}=0,730 \text{ г}/\text{см}^3$, т.е. средняя плотность переходной ниже плотности аморфной компоненты.

Суммируя изложенные выше данные, попытаемся изобразить двухмерный вариант структурной модели ориентированного частично-кристаллического ПЭ.

На рис. 13 представлены основные дефекты в кристаллите: складки, концы цепей, перехлесты и т. д. 1, изотропная аморфная компонента 2,

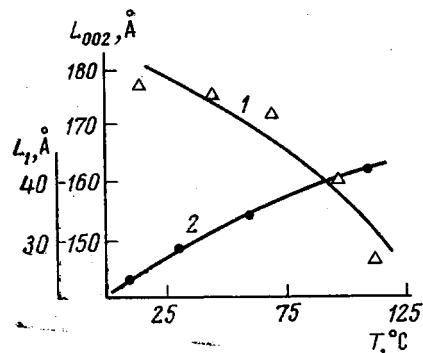


Рис. 14. Графики зависимости измерения размера кристаллита L_{002} (1), L_4 паракристаллической компоненты S_2 (2) в направлении (002) от температуры

переходная область 3, в которой показаны искаженные напряженными проходными молекулами 4 микрокристаллиты (обведенные области), а также клинообразные микрокрейзы 5, возникающие при искажении торцевой поверхности кристаллита.

В заключение нам представляется интересным остановиться еще на двух моментах, следующих из проведенного эксперимента. Во-первых, экстраполированная зависимость S_2-T пересекается с осью абсцисс при -90° , что отвечает температуре стеклования ПЭ; во-вторых, если задаться данной моделью строения полимера, то, зная долю, приходящуюся на истинный кристалллит и паракристаллическую торцевую компоненту, можно рассчитать глубину возмущенной области в кристаллите. Результаты расчета приведены на рис. 14, где даны линейные размеры кристаллитов и глубина разрыхления на каждом из торцов кристаллита. Отсюда следует, что при данной температуре не могут существовать кристаллиты с размерами, меньшими величины двух возмущенных зон с торцов кристаллита, по крайней мере в той области температур, которую мы исследовали. С этой точки зрения обратимые изменения большого периода с температурой можно связать с распадом ряда наиболее мелких кристаллитов, вызванного увеличением искаженной торцевой поверхности.

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

Поступила в редакцию
11 X 1977

Литература

1. L. Mandelkern, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 50, 457, 1975.
2. R. Hosemann, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 50, 265, 1975.
3. A. H. Windle, J. Mater. Sci., 10, 252, 1975.
4. H. W. Wickoff, J. Polymer Sci., 62, 83, 1962.
5. Akira Odajima, Shigeru Yamane, Reports on progress in Polymer Physics in Japan, Tokio, 1975, p. 207.

6. Yu. K. Ovchinnikov, E. M. Antipov, G. S. Marcova, N. Ph. Bakeev, Makromolek. Chem., 177, 1567, 1976.
7. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 187, 126, 1969.
8. Е. М. Антипов, Н. Н. Кузьмин, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Приборы и техника эксперимента, 1975, № 2, 214.
9. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Щирец, А. И. Озерин, Высокомолек. соед., A16, 1681, 1974.
10. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3997, 1964.
11. B. Wunderlich, T. Davidson, J. Polymer Sci., 7, A-2, 2043, 1969.
12. P. H. Geil, D. U. Reneker, J. Polymer Sci., A2, 3707, 1964.
13. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Сокольский, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A14, 2090, 1972.
14. М. Б. Чижмаков, М. Б. Константинопольская, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев, Н. М. Кетов, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A18, 1121, 1976.
15. R. Hosemann, W. Wilke, F. J. Balta-Calleja, Acta Crystallogr., 21, 118, 1966.
16. W. Wilke, R. Hosemann, Faserforsch. und Textiltechn., 18, 2, 1967.
17. A. Schönfeld, Verhande, Deutsch. Phys. Ser., 4, 167, 1968.
18. S. Kavesh, J. M. Shultz, J. Polymer Sci., 8, A-2, 213, 1970.
19. Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B18, 131, 1976.
20. W. Schmidt, W. Vogel, Colloid. and Polymer Sci., 253, 898, 1975.

STUDY OF AMORPHOUS COMPONENT IN PARTIALLY CRYSTALLINE ORIENTED POLYETHYLENE

Ovchinnikov Yu. K., Kuzmin N. N., Markova G. S., Bakeev N. F.

Summary

The structure of partially crystal polyethylene (PE) has been studied by the X-ray diffraction method in wide angles. The method of amorphous halo isolation is presented allowing to find out the existence of two structural components that stipulate amorphous scattering from a PE specimen. One component defines the scattering within the entire region of azimuthal angles; the scattering from it is the same as that from liquid paraffin. In case of another component, the «paracrystal» one, the definite correlation in the behavior with crystallites is discovered that results in good orientation ability of the component and in high density of the packing of molecular chains. The inverse relationship has been discovered between the dimention of crystallites in the chain direction and the fraction of «paracrystal» component. It allows to relate the existence of the «paracrystal» component with the facial loosening-up of crystallites. The method is proposed for the calculation of the degree of crystallinity of the oriented polymer specimen. The relationship has been studied between the fraction of isotropic and «paracrystal» component and temperature and the mechanic state of the specimen.