

УДК 541(6+24):539.3:536.7

**ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ АМОРФНЫХ
ОБЛАСТЕЙ ПРИ УПРУГОМ НАГРУЖЕНИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ**

*Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Зубов Ю.А.,
Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А.*

Методом дифракции рентгеновских лучей в больших и малых углах изучено поведение плотности аморфных областей при упругом нагружении ориентированных пленок ПЭ различной молекулярной массы. Установлено, что величина и знак теплового эффекта упругой деформации и закон изменения средней плотности аморфных областей определяются количественным соотношением между процессами уплотнения и разуплотнения аморфных областей. Показано, что уплотнение аморфных областей при упругом нагружении происходит преимущественно в межфибриллярных областях, а разуплотнение — во внутрифибриллярных областях. По мере увеличения молекулярной массы ПЭ возрастает роль процесса уплотнения межфибриллярных аморфных областей при упругом нагружении ориентированных образцов.

Известно [1], что упругое нагружение ориентированных полимеров сопровождается тепловыми эффектами, обусловленными объемной упругостью аморфных областей. Наблюдаемые тепловые эффекты имеют обычно сложный вид [1–4] и могут характеризоваться как выделением тепла (экзоэффект), так и его поглощением (эндоэффект). Для объяснения термоупругого поведения ориентированного ПЭ в работах [2, 3] использовали упрощенную структурную схему (рис. 1), учитывающую гетерогенное строение аморфных областей. Согласно предложенной схеме, поглощение тепла связано с разуплотнением внутрифибриллярных аморфных областей, а выделение тепла — с уплотнением межфибриллярных областей в процессе упругого нагружения ориентированного образца. При этом различие в термоупругих свойствах исследуемых образцов объясняли различными количественными вкладами в суммарную теплоту упругого нагружения экзо- и эндоэффектов, т. е. процессов уплотнения и разуплотнения аморфных областей.

Однако структурного изучения деформации аморфных областей в работах [2, 3] не проводили. В то же время очевидно, что количественное соотношение между процессами уплотнения и разуплотнения аморфных областей, если они действительно имеют место при упругой деформации образцов, должно определять не только тепловой эффект при деформации, но и закон изменения средней плотности аморфных областей.

По этой причине целью данной работы явилось сравнительное изучение поведения плотности аморфных областей и тепловых эффектов при упругом нагружении ориентированных образцов ПЭ.

Для более четкой идентификации структурных изменений в аморфных областях из всех исследованных в работе [3] образцов были выбраны образцы, характеризующиеся максимальным эндо- и максимальным экзоэффектом, а также образец, упругое нагружение которого сопровождается сложным тепловым эффектом: начальное выделение тепла сменяется его поглощением (рис. 2).

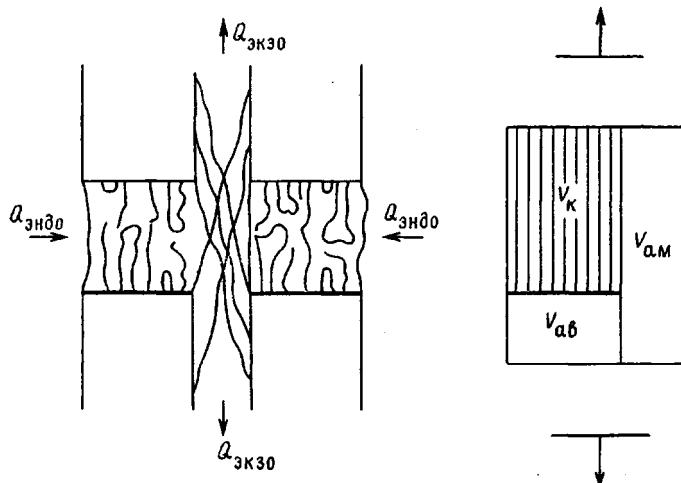


Рис. 1. Схема деформации аморфных областей и схема строения большого периода ориентированного полимера, состоящего из кристаллита объемом V_k , внутрифибриллярной аморфной области объемом V_{ab} , межфибриллярной аморфной области объемом V_{am} . Упругое нагружение происходит в направлении оси ориентации макромолекул

В качестве основных методов изучения строения аморфных областей использовали метод дифракции рентгеновских лучей в больших и малых углах.

Исследовали одноосно ориентированные образцы трех типов линейного ПЭ. Молекулярные массы полимеров приведены в табл. 1. Образцы получали растяжением на воздухе при 10^8 изотропных лопаточках с рабочей частью $20 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$ со скоростью движения зажима 8 мм/мин . Их растягивали «в шейку» и характеризовали кратностью вытяжки λ , величина которой указана в табл. 1. Все образцы обладали C -осевой ориентацией кристаллитов.

Процедура теплофизических измерений описана ранее [2]. Для описания строения внутри- и межфибриллярных аморфных областей и для изучения поведения их плотностей при упругом нагружении использовали методы абсолютного [5] и относительного [6] измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния, а также измерение положения максимума аморфного гало.

Метод измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в относительных единицах (метод ОИ) позволяет [6, 7] определить разность плотностей $\Delta\rho_{av} = \rho_k - \rho_{av}$, где ρ — плотность кристаллических областей, ρ_{av} — плотность внутрифибриллярных аморфных областей (рис. 1).

Метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (метод АИ) дает значение средней разности плотностей $\bar{\Delta\rho} = \rho_k - \bar{\rho}_a$ [5], т. е. с учетом внутри- и межфибриллярных аморфных областей вместе взятых (рис. 1). При упругом нагружении ρ_k остается практически неизменной [6]. Таким образом, применение методов ОИ и АИ в сочетании с упругим нагружением ориентированных образцов дает информацию об изменении плотности внутрифибриллярных аморфных областей $\bar{\rho}_a(\varepsilon_m)$, о средней плотности аморфных областей $\bar{\rho}_m(\varepsilon_m)$.

Рис. 2. Вид термограмм и зависимость удельного теплового эффекта q упругого нагружения от величины деформации образца ε_m : 1 — ПЭ-1, 2 — ПЭ-2, 3 — ПЭ-3

в зависимости от величины упругой макродеформации ε_m .

Измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния проводили на установке КРМ-1 со щелевой схемой коллимации пучка ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, разрешение 5 угл. мин).

Таблица 1

Молекулярные и структурные характеристики исследуемых образцов

Образец	\bar{M}_v	λ	w_k	x	l_{002} , нм	L , нм	k	Тепловой эффект
ПЭ-1	$4,2 \cdot 10^4$	9,0	0,73	0	21	26	0,78	Эндо
ПЭ-2	$3 \cdot 10^5$	6,0	0,63	0,12	23	29	0,82	Смешанный
ПЭ-3	$3-8 \cdot 10^6$	4,5	0,44	0,23	18	29	0,60	Экзо

Примечание. \bar{M}_v — средневязкостная молекулярная масса; λ — кратность вытяжки; w_k — объемная степень кристалличности; x — объемная доля межфибрillарных аморфных областей [3]; l_{002} — продольный размер кристаллитов; L — величина большого периода; k — степень кристалличности по фибрillе ($k = l_{002}/L$).

Информацию о поведении аморфных областей при упругом нагружении получали также, исследуя изменения положения максимума аморфного гало ориентированных пленок ПЭ. Известно [8], что положение максимума аморфного гало отвечает среднему межмолекулярному расстоянию в аморфных областях. Изучая изменение положения аморфного гало в процессе упругого нагружения образцов, можно получить информацию об изменении плотности взаимной упаковки макромолекул в аморфных областях.

Распределение интенсивности аморфного гало в ориентированных образцах может носить анизотропный характер вследствие ориентации макромолекул в аморфных областях при ориентационной вытяжке. По этой причине положение максимума аморфного гало должно быть определено по крайней мере в двух взаимно перпендикулярных направлениях: меридиональном (угол азимутальной ориентации $\beta=0^\circ$) и экваториальном ($\beta=90^\circ$). Выделение аморфного гало в экваториальной области осложнено наличием в этой области кристаллических рефлексов ПЭ: 110 и 200. По этой причине при съемке аморфного гало образец располагали таким образом, чтобы угол азимутальной ориентации β был равен 70° . В этом случае влияние кристаллических рефлексов было пренебрежимо мало. Угловое положение максимума аморфного гало $2\theta_{\max}$ рассчитывали следующим образом [9]: из экспериментальной криевой интенсивности вычитали линию фонового рассеяния, проведенную по касательной к крыльям аморфного гало. Величину $2\theta_{\max}$ определяли по положению середины отрезков, проведенных на различных высотах параллельно линии фона. На основании углового положения максимума аморфного гало рассчитывали среднее межмолекулярное расстояние d . Для расчета d использовали соотношение из работы [8].

$$1,8d \sin \theta_{\max} = \lambda, \quad (1)$$

где $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ для $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Плотность аморфных областей рассчитывали в предположении плотной гексагональной упаковки макромолекул в аморфных областях с ребром d [10]. Исследование поведения аморфного гало при упругом нагружении и определение размеров кристаллитов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение) [11].

Съемку аморфного гало проводили в режиме сканирования со временем накопления 40 с и угловым шагом $0,2^\circ$. Обработка результатов показала, что суммарная погрешность в определении величины $2\theta_{\max}$ не превышала $\pm 0,05^\circ$. Необходимо отметить, что для устранения систематической ошибки в определении величины $2\theta_{\max}$, которая могла быть вызвана, например, неточной установкой образца, перед каждой съемкой аморфного гало определяли точное угловое положение рефлекса 110 (ошибка составляла $\pm 0,01^\circ$). Для этого записывали профиль кристаллического рефлекса справа и слева от первичного пучка и с поворотом образца на 180° , что позволило рассчитать величину систематической ошибки и определить истинное значение углового положения максимума аморфного гало $2\theta_{\max}$.

На рис. 2 приведены зависимости удельного теплового эффекта q [2, 3] упругого нагружения от величины относительной деформации ε_m образцов ПЭ-1 — ПЭ-3. Видно, что растяжение образца ПЭ-1 характеризуется поглощением (эндоэффект), при упругом нагружении ПЭ-2 наблюдается смешанный тепловой эффект, т. е. первоначальное выделение тепла сменяется его поглощением, и, наконец, упругое нагружение ПЭ-3 сопровождается экзотермическим эффектом. Таким образом, по мере увеличения ММ исследуемых образцов увеличивается вклад экзотермического эффекта в суммарную теплоту упругого растяжения. Согласно предложенной

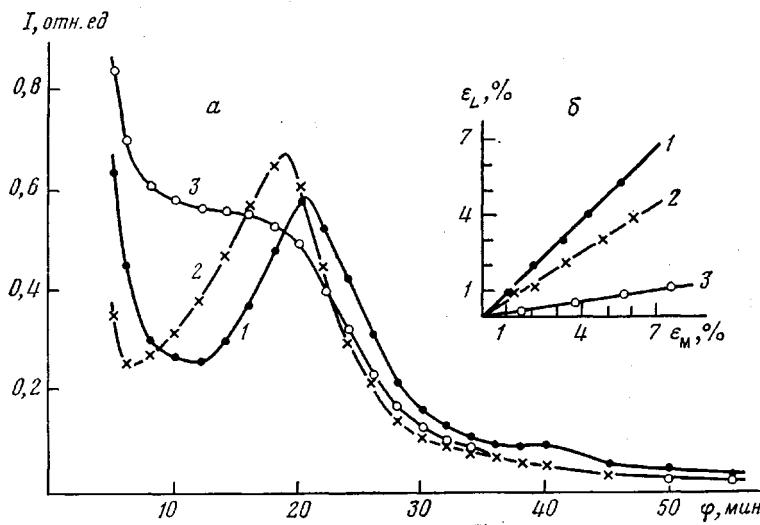


Рис. 3. Меридиональное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в ориентированных образцах (а) и зависимость деформации большого периода ε_L от макродеформации образцов ε_m (б):
1 — ПЭ-1, 2 — ПЭ-2, 3 — ПЭ-3

структурной модели упругого нагружения ориентированного ПЭ [2], это означает, что при переходе от образца ПЭ-1 к ПЭ-2 и к ПЭ-3 (с увеличением ММ полимера) возрастает роль процесса уплотнения межфибриллярных аморфных областей.

Очевидно, что наличие процессов уплотнения-разуплотнения аморфных областей, существование которых было предположено в работах [2, 3] для объяснения термоупругого поведения ориентированных образцов, должно приводить к различным зависимостям изменения плотности аморфных областей при упругом нагружении образцов ПЭ, показывающих разные тепловые эффекты (рис. 2).

Для изучения структурных изменений в аморфных областях исследуемых ориентированных образцов ПЭ при упругом нагружении использовали результаты, полученные методом дифракции рентгеновских лучей в малых и больших углах.

Малоугловые измерения. Меридиональное распределение интенсивности малоуглового рассеяния исследуемых образцов приведено на рис. 3, а. При упругом нагружении образцов наблюдали смещение малоуглового меридионального рефлекса в область меньших углов и рост его интенсивности. После разгрузки кривые малоуглового рассеяния полностью восстанавливались. По смещению максимума малоуглового меридионального рефлекса $\Phi_{\text{макс}} = \Phi_{\text{макс}}(\varepsilon_m)$ определяли деформацию большого периода по формуле $\varepsilon_L = (\Phi_{\text{макс}}(0)/\Phi_{\text{макс}}(\varepsilon_m)) - 1$. На рис. 3, б приведены зависимости деформации большого периода ε_L от макродеформации ε_m .

Отметим, что деформация большого периода ε_L пропорциональна макродеформации образца ε_m с коэффициентом единица только для образца ПЭ-1. В образцах ПЭ-2 и ПЭ-3 $\varepsilon_L < \varepsilon_m$, что может быть связано с наличием в них большого количества межфибриллярных аморфных областей [3], которые обусловливают неоднородный характер деформации аморфных областей вследствие смещения соседних микрофибрил относительно друг друга.

Выражение для интенсивности малоуглового рефлекса, учитывающее наряду с другими факторами влияние дисперсности больших периодов по размерам, имеет следующий вид [12]:

$$I_{\text{макс}} \sim (\Delta\rho_{ab})^2 \sin^2(\pi l_{002}/L) \cdot \Phi_{\text{макс}}/\Delta\varphi, \quad (2)$$

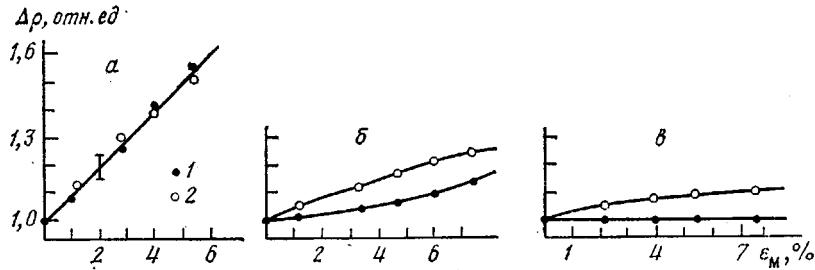


Рис. 4. Разность плотностей $\Delta\rho$ кристаллических и аморфных областей в зависимости от величины деформации ε_m для ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б), ПЭ-3 (в), определенных по методу АИ (1) и ОИ (2)

где $\Delta\rho_{ab}$ — разность плотностей кристаллической и внутрифибриллярной аморфной области, l_{002} — продольный размер кристаллита, L — большой период, Φ_{\max} — положение рефлекса, $\Delta\varphi$ — его полуширина. На основании соотношения (2) были рассчитаны зависимости $\Delta\rho_{ab}(\varepsilon_m)$ для исследуемых образцов (рис. 4). Упругое нагружение всех образцов сопровождается ростом величины $\Delta\rho_{ab}$, что связано с разуплотнением внутрифибриллярных аморфных областей. Там же представлены зависимости разности плотностей усредненной по всему объему аморфной области $\bar{\Delta\rho}(\varepsilon_m)$, полученной методом АИ. Необходимо отметить, что для удобства сопоставления на рис. 4 приведены относительные изменения разности плотностей, т. е. значения, нормированные на величину разности плотностей в исходном ненагруженном образце $\Delta\rho(0)=\Delta\rho(\varepsilon_m=0)$.

Видно, что изменение $\bar{\Delta\rho}(\varepsilon_m)$, учитывающее наличие не только внутрифибриллярных, но и межфибриллярных аморфных областей, в общем случае не совпадает с изменением $\Delta\rho_{ab}(\varepsilon_m)$. Указанное несоответствие может быть объяснено уплотнением межфибриллярных аморфных областей при упругом нагружении образцов. Последний процесс отсутствует в образцах ПЭ-1, где изменения $\Delta\rho_{ab}$ и $\bar{\Delta\rho}$ практически одинаковы, и наиболее сильно проявляются в образцах ПЭ-3, в которых разуплотнение внутрифибриллярных аморфных областей компенсируется уплотнением межфибриллярных областей, вследствие чего $\bar{\Delta\rho}$ остается неизменной вплоть до величины деформаций $\varepsilon_m=8\%$.

Таким образом, малоугловые рентгеновские измерения показали, что упругое нагружение ориентированных образцов ПЭ сопровождается разуплотнением внутрифибриллярных аморфных областей одновременно с уплотнением межфибриллярных аморфных областей.

Однако описание процесса уплотнения непосредственно межфибриллярных областей методом малоугловой рентгеновской дифракции затруднительно. Для изучения данного вопроса исследовали поведение аморфного гало в больших углах дифракции при упругом нагружении ориентированных образцов.

Измерения в больших углах дифракции. Исследовали положение максимума аморфного гало $2\theta_{\max}$ в меридиональной (угол азимутальной ориентации $\beta=0^\circ$) и экваториальной ($\beta=70^\circ$) областях рассеяния. Для всех исследуемых в данной работе образцов положение максимума аморфного гало в меридиональной области было одинаковым и составляло $2\theta_{\max}=19,8^\circ$, что совпадает с экстраполированным на комнатную температуру положением $2\theta_{\max}$ для расплава ПЭ [13]. Значению $2\theta_{\max}=19,8^\circ$ соответствует плотность упаковки макромолекул ПЭ в аморфных областях $\rho_a=0,86 \text{ г}/\text{см}^3$ [10, 14].

Угловые положения максимумов аморфного гало в экваториальной области $2\theta_{\max}$ для образцов, исследуемых в работе, примерно одинаковы

Таблица 2

Изменение углового положения максимума аморфного гало
в экваториальной и меридиональной областях при упругом
нагружении

Образец	ε_M , %	$2\theta_{\max}^M$	$2\theta_{\max}^E$
ПЭ-1	0	19,8	19,9
	5	19,4	19,9
ПЭ-2	0	19,8	19,9
	8	19,5	20,1
ПЭ-3	0	19,8	19,8
	8	19,7	20,0

Примечание. $2\theta_{\max}^M$, $2\theta_{\max}^E$ — угловое положение максимума аморфного гало в меридиональной и экваториальной областях соответственно; ε_M — макродеформация образца.

и приведены в табл. 2. Отметим, что при увеличении кратности ориентационной вытяжки λ происходит смещение аморфного гало в экваториальной области в большие углы. Так, например, при достижении $\lambda=16$ образца ПЭ-1 $2\theta_{\max}^M$ становится равным $20,2^\circ$.

Проведенные рентгенографические исследования показали, что обратимые деформации исследуемых пленок ПЭ сопровождаются заметными изменениями в положении максимума аморфного гало. Как следует из табл. 2, при упругом нагружении ПЭ-1 наблюдается смещение аморфного гало в меридиональной области в меньшие углы, что означает увеличение среднего межмолекулярного расстояния в аморфных областях, в то время как положение аморфного гало в экваториальной области остается практически неизменным. Для обратимых деформаций образцов ПЭ-2 и ПЭ-3 характерно заметное уменьшение среднего межмолекулярного расстояния в направлении, перпендикулярном оси ориентации, и его увеличение вдоль оси.

Ранее в данной работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния было показано, что уплотнение аморфных областей при упругом нагружении происходит преимущественно в межфибриллярных областях, а разуплотнение — во внутрифибриллярных областях. Тогда из экспериментальной зависимости $2\theta_{\max}^M(\varepsilon_M)$ по соотношению (1) можно оценить изменение плотности внутри- и межфибриллярных аморфных областей $\rho_{av}(\varepsilon_M)$ и $\rho_m(\varepsilon_M)$ при упругом нагружении исследуемых образцов. Полученные зависимости приведены на рис. 5. Там же для сравнения показаны изменения средней плотности аморфных областей ρ_a , рассчитанные из данных малоугловой дифракции по методу АИ [5].

Из рис. 5 следует, что упругое нагружение образца ПЭ-1 сопровождается уменьшением плотности внутрифибриллярных аморфных областей. При этом зависимость $\rho_{av}(\varepsilon_M)$, полученная из положения аморфного гало, и $\rho_m(\varepsilon_M)$, определенная методом АИ, достаточно хорошо совпадают. Для обратимых деформаций образцов ПЭ-2 и ПЭ-3 характерно уменьшение плотности внутрифибриллярных аморфных областей и рост плотности межфибриллярных областей.

Таким образом, рентгенографическим методом показано, что упругое нагружение ориентированных образцов ПЭ действительно сопровождается двумя противоположными процессами: разуплотнением внутрифибриллярных аморфных областей одновременно с уплотнением межфибриллярных аморфных областей.

Соотношение между этими процессами определяется рядом факторов [3], в том числе молекулярными характеристиками ПЭ. Так, обратимые деформации ПЭ-1 сопровождаются лишь разуплотнением внутрифибри-

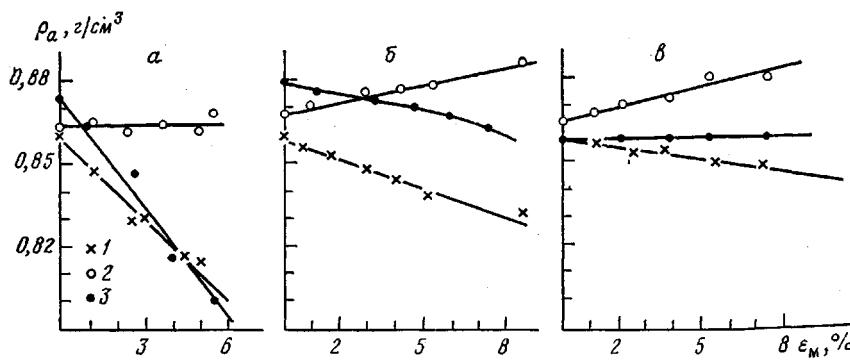


Рис. 5. Изменение плотности внутри- (1) и межфибриллярных аморфных областей (2), определенной из положения максимума аморфного гало, и средней плотности аморфных областей (методом АИ) (3) в зависимости от величины деформации ε образцов ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б), ПЭ-3 (в)

лярных аморфных областей, уплотнения межфибриллярных областей не происходит, так как последние в данном типе ПЭ практически отсутствуют (табл. 1). При переходе к образцам ПЭ-2 и ПЭ-3, т. е. по мере увеличения молекулярной массы ПЭ, существенно увеличивается объемная доля межфибриллярных аморфных областей, вследствие чего возрастает роль процесса уплотнения их. Это находит свое отражение в ходе зависимости $\rho_a(\varepsilon_m)$ при деформации ПЭ-2 и ПЭ-3 и в отклонении зависимости $\varepsilon_L = f(\varepsilon_m)$ от единицы для данных образцов.

Аналогичное заключение об изменении соотношения между процессами уплотнения межфибриллярных и разуплотнения внутрифибриллярных аморфных областей при переходе от ПЭ-1 к ПЭ-2 и тем более к ПЭ-3 (по мере роста молекулярной массы ПЭ) было сделано ранее из рассмотрения теплофизических свойств исследуемых образцов [3].

ЛИТЕРАТУРА

- Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
- Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. Калориметрическое изучение процесса упругого нагружения ориентированных пленок ПЭ с различным строением аморфных областей. – Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 672.
- Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Ширец В. С., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф., Иванчев С. С., Баулин А. А. Определение содержания межфибриллярных аморфных областей в ориентированном ПЭ. – Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 359.
- Morbitzer L., Henze G., Bonart R. Zur Dechnungskalorimetrie einseitig verstrecker Polyethylenterephthalat-Folien. – Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1966, B. 216–217, S. 137.
- Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Изучение строения аморфных областей в ориентированных пленках линейного ПЭ методом рентгеновской дифракции. – Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1061.
- Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Изучение плотности межкристаллитных прослоек в ориентированных полимерах. – Физика твердого тела, 1968, т. 10, № 3, с. 838.
- Bonart R. Kolloidstrukturen in verstreckten Hochpolymeren. – Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1966, B. 211, S. 14.
- Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. К вопросу о структуре целлюлозы I. – Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 269.
- Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963, с. 232.
- Гальперин Е. А. Кристаллографические и термодинамические характеристики полифторэтиленов. – Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 803.
- Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. Определение размеров кристаллитов в высококристаллическом ориентированном ПЭ. – Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.

12. Слуцкер Л. И. Дисперсность размеров больших периодов в полимерах и малоугловая рентгеновская дифракция.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 262.
13. Kakudo M., Ullman R. Polyethylene Crystallinity from X-ray Studies.— J. Polymer. Sci., 1960, v. 45, N 145, p. 91.
14. Fischer E. W., Goddar H., Schmidt G. F. Röntgenkleinwinkeluntersuchungen zur Struktur der fehlgeordneten Bereiche in verstrecktem Polyathylen.— Makromolek. Chem., 1968, B, 118, S. 144.

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

Поступила в редакцию
22.IV.1980

THERMAL EFFECTS AND THE CHANGE OF DENSITY OF AMORPHOUS DOMAINS DURING ELASTIC LOADING OF ORIENTED POLYETHYLENE OF VARIOUS MOLECULAR MASS

*Tchvalun S. N., Ozerin A. N., Zubov Yu. A.,
Godovskii Yu. K., Bakeev N. F., Baulin A. A.*

Summary

The variation of density of amorphous domains during elastic loading of oriented PE films of various molecular mass has been studied by wide and small angle X-ray diffraction. The dependence of the value and of the sign of thermal effect of elastic strain as well as of the law of the change of the average density of amorphous domains on the quantitative relation between processes of increasing and decreasing of these domains density is found. It is shown that increasing of the amorphous domains density during elastic loading proceeds presumably in interfibrillar domains, while its decreasing develops in intrafibrillar domains. The contribution of the process of increasing of density of interfibrillar amorphous domains during elastic loading of oriented samples is increased with enhancing of PE molecular mass.