

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИТОВ В ПОЛИМЕРАХ  
С АКСИАЛЬНОЙ ТЕКСТУРОЙ**

*Аэриэль А. Е., Казарян Л. Г.*

Известно, что анизотропия в расположении кристаллитов в частично-кристаллических полимерных телах оказывает существенное влияние на их механические свойства. Текстура кристаллитов может возникать не только как результат механического воздействия на материал, но и быть заложена уже в самом изделии при его получении и переработке (экструзия, прессование и т. д.). Таким образом, представляет значительный интерес нахождение определенных корреляций между некоторыми параметрами текстуры, образующейся в процессе получения изделия, и механическими свойствами этих материалов.

Как известно, полную характеристику текстуры можно получить, используя построение полюсных фигур. Однако сама полюсная фигура непосредственно не дает возможности проводить корреляцию со свойствами, поэтому всегда удобно иметь некоторый числовой параметр, характеризующий текстуру.

Наиболее простым, но вместе с тем и важным случаем анизотропии в расположении кристаллитов, возникшей при получении полимерных изделий, является случай аксиальной текстуры. Этот случай характеризуется тем, что определенная кристаллографическая ось в кристаллитах стремится занять положение, приблизительно параллельное определенному направлению в образце, связанному с выделенным направлением при получении изделия (направление течения расплава при литье, направление вытяжки при получении пленки и т. д.).

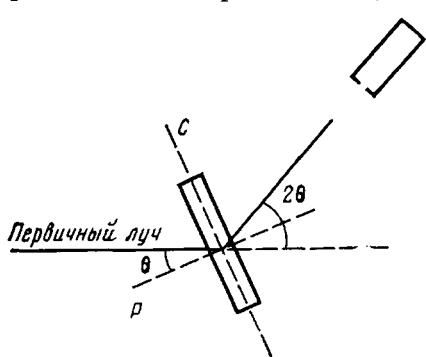


Рис. 1. Схема съемки на дифрактометре (вид сверху)

В работе [1] был рассмотрен случай несовершенной аксиальной текстуры и введен параметр, называемый долей ориентированных кристаллитов — отношение числа ориентированных кристаллитов к общему количеству кристаллитов.

Основанием к такому подходу послужил тот факт, что на рентгенограммах литьевых образцов, снятых на плоскую пленку, рефлексы часто выглядят как равномерные дебаевские кольца, на которых имеются более или менее размытые (в направлении кольца) сгущения. В упомянутой работе была выведена формула для вычисления доли ориентированных кристаллитов, однако она имеет ряд недостатков. Формула не пригодна для меридиональных рефлексов и выведена для случая съемки на плоскую кассету. Такой способ съемки дает сечение полюсной фигуры, не проходящее через полюс и, следовательно, не несет полной информации об аксиальной текстуре. Кроме того, формула не учитывает дисперсности в рефлексе от ориентированной части кристаллитов.

В настоящей работе получена формула, определяющая долю ориентированных кристаллитов в случае аксиальной текстуры, свободная от перечисленных недостатков и удобная для измерений на дифрактометре.

**Схема съемки и вывод формулы.** Съемка ведется на дифрактометре методом «на просвет» (рис. 1). Счетчик с широкой щелью или без щели

вообще стоит неподвижно под углом  $2\theta$  к первичному пучку, где  $2\theta$  соответствует выбранному отражению. Образец медленно (с угловой скоростью  $\sim 0,002 \text{ с}^{-1}$ ) вращается вокруг оси  $P$ , перпендикулярной оси текстуры  $C$ . Ось вращения образца  $P$  наклонена на угол  $\theta$  в горизонтальной плоскости к первичному пучку. Самописец чертит на диаграммной ленте изменение интенсивности, регистрируемое счетчиком. При такой схеме съемки на диаграммной ленте будет фиксироваться график в координатах  $\varphi - i$ , где  $\varphi$  — угол поворота образца, а  $i$  — интенсивность (фиксируется изменение интенсивности вдоль большого круга, проходящего через полюс). Отсчет в угле  $\varphi$  выбираем так, что, когда ось  $C$  горизонтальна (лежит в плоскости первичного и отраженного пучков), величина  $\varphi=0$ ; в этом

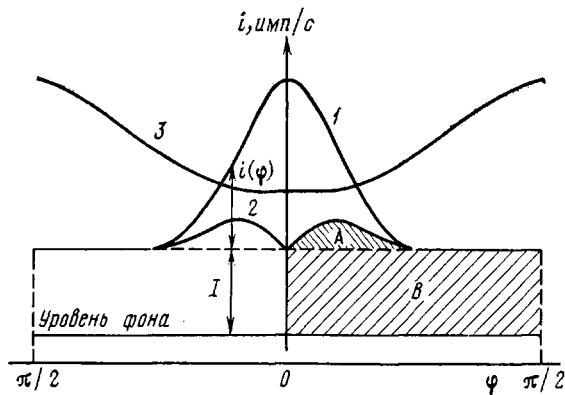


Рис. 2. Азимутальное распределение интенсивности для меридионального (1) и экваториального рефлекса (3); 2 — перестроенная функция  $i(\varphi)\sin \varphi$  для меридионального рефлекса

положении регистрируется интенсивность на полюсе. В случае аксиальной текстуры такое сечение несет всю информацию о текстуре, поскольку аксиальную текстуру можно описать функцией  $\rho(\varphi)$  — числом кристаллитов, у которых кристаллографическая ось лежит внутри единичного телесного угла, наклоненного на угол  $\varphi$  к оси текстуры. Вид записи для меридионального и экваториального рефлексов показан на рис. 2.

Для вычисления количества ориентированных и неориентированных кристаллитов воспользуемся тем, что интенсивность, регистрируемая счетчиком, пропорциональна плотности заполнения сферы в обратном пространстве, на которой лежат узлы обратной решетки выбранного рефлекса [2]. Считая систему кристаллитов в полимере двухфазной, обозначим через  $I$  интенсивность рассеяния неориентированными кристаллитами, а  $i(\varphi)$  — зависящую от угла  $\varphi$  интенсивность от ориентированных кристаллитов

$$I = \frac{kN}{2\pi H^2} \quad (1)$$

$$i(\varphi) = k\rho(\varphi), \quad (2)$$

где  $N$  — число неориентированных кристаллитов,  $\rho(\varphi)$  — функция распределения ориентированных кристаллитов по углу наклона  $\varphi$  вектора обратной решетки  $H$  к оси текстуры,  $k$  — коэффициент пропорциональности, имеющий одинаковое значение для соотношений (1) и (2),  $H$  — длина вектора обратной решетки для выбранного рефлекса.

Количество кристаллитов  $dn$ , у которых вектор  $H$  наклонен к оси текстуры на угол  $\varphi$  в интервале  $d\varphi$  составит

$$dn = \rho(\varphi) 2\pi H^2 \sin \varphi d\varphi,$$

а общее количество ориентированных кристаллитов в системе

$$n = 2\pi H^2 \int_0^{\pi/2} \rho(\varphi) \sin \varphi d\varphi \quad (3)$$

Используя уравнения (1) – (3) и выражая интенсивность  $I$  через интеграл, для удобства практического выполнения измерений, определим долю ориентированных кристаллитов  $L$

$$L = \frac{n}{N+n} = \frac{\int_0^{\pi/2} i(\varphi) \sin \varphi d\varphi}{\frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} I d\varphi + \int_0^{\pi/2} i(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (4)$$

Для практического использования формулы (4) нужно построить функцию  $i(\varphi) \sin \varphi$  и затем произвести интегрирование измерением площадей. На рис. 2 (кривая 2) есть перестроенная функция  $i(\varphi) \sin \varphi$ .

Измерение доли ориентированных кристаллитов по приведенной методике выполняется в следующем порядке. Записывается обычная дифрактограмма при быстром вращении образца и сканировании счетчика. Выбирается рефлекс, по которому будет определяться доля ориентированных кристаллитов, и определяется уровень фона под ним. Без изменения режимов работы дифрактометра записывается азимутальное распределение интенсивности для выбранного рефлекса при медленном вращении образца и неподвижном счетчике. Уровень фона, определенный при первой записи, переносится на вторую. Заменяя интегралы в выражении (4) площадями, обозначим заштрихованные на рис. 2 площади  $A$  и  $B$ . Тогда

$$L = \frac{A}{2B/\pi + A}$$

Измерение площадей можно проводить взвешиванием.

Широкая аналитическая щель необходима для измерения интегральной интенсивности рефлекса в каждом азимутальном положении образца. В тех случаях, когда ширина рефлекса не зависит от азимута  $\varphi$  (что должно проверяться), возможно использование обычных узких щелей перед счетчиком. Для некоторых полимеров использование широких аналитических щелей затруднено из-за наличия рефлексов, расположенных близко к выбранному. В этих случаях необходимо ставить узкие щели, а записанную кривую азимутального распределения исправлять умножением ее на ширину пика, измеренную для нескольких значений азимутального угла  $\varphi$ .

Изложенная методика была использована для установления связи между степенью ориентации и деформируемостью образцов из полиамида-12. Образцы в виде лопаток, полученные при различных режимах литья, растягивали при  $24^\circ$  на воздухе.

Наличие аксиальной текстуры в литьевых образцах контролировали съемкой рентгенограмм в камере РКВ-86 вдоль трех осей лопаток. При всех режимах переработки наблюдали только аксиальные текстуры. Средние значения доли ориентированных кристаллитов  $L$  для трех различных режимов литья составили 10, 35 и 47%, значения разрывного удлинения  $\varepsilon_r$  для этих образцов соответственно были равны 280, 200 и 140%. Как видно, наблюдается значительное уменьшение разрывного удлинения с ростом доли ориентированных кристаллитов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 7, с. 976.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
20.VII.1983

УДК 541(64+75):542.943

## ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Горелик Б. А., Григорьев А. Г., Рапопорт Н. Я.,  
Привалова Л. Г., Иванов Ю. М., Семененко Э. И.*

Вопросу влияния ориентации полиолефинов на их радиационное и термическое окисление посвящены исследования ряда авторов [1—4]. Обнаружено, что вытяжка ПЭ и ПП приводит к изменению скорости накопления карбонильных групп при радиационном окислении [1, 2] и существенно влияет на период индукции автоокисления этих полимеров. Так, считается, что период индукции автоокисления ПП экспоненциально увеличивается с ростом степени вытяжки  $\lambda$  [4, 5], а при радиационном окислении ПЭ увеличение значений  $\lambda$  приводит к уменьшению скорости накопления карбонильных групп [1, 2].

Хорошо известно [6], что при вытяжке полиолефинов их первоначально сферолитная кристаллическая структура разрушается и переходит в фибрillлярную, качественно отличающуюся от первой. Разрушение одной и появление другой надмолекулярной структуры в полимере влияет на радикальные процессы, происходящие в полимерной матрице. Особый интерес представляют небольшие степени вытяжки ( $\lambda \leq 5$ ), когда фибрillлярная структура полиолефина еще недостаточно развита. Именно с таким случаем сталкиваются на практике при получении изделий методом литья под давлением или экструзии [7].

Цель настоящей работы — изучение радиационного и автоокисления изотактического ПП в широком интервале степеней вытяжки.

Эксперименты проводили с использованием изотактического ПП марки «Moplen» ( $M_w=3,3 \cdot 10^5$ ,  $M_n=4 \cdot 10^4$ , степень кристалличности (по ИК-измерениям) ~50%). Исходные изотропные пленки готовили из порошка прессованием при 453 К и давлении 10 МПа в течение 3 мин с последующим охлаждением в воде при 280 К. Пленки ориентировали методом точечного нагревания под нагрузкой при 403 К с быстрым выходом из зоны нагревания. Ориентированные образцы с разной степенью вытяжки получали из изотропных, варьируя напряжение вытяжки. Облучение образцов проводили на  $\gamma$ -установке с источником  $^{60}\text{Co}$  (мощность дозы 5,3 Гр/с) в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

Автоокисление полимеров изучали методом термогравиметрии по увеличению веса образца (температура окисления 403 К, давление кислорода  $2,45 \cdot 10^4$  Па). Измерения проводили на термогравиметрической системе TGS-2 («Perkin - Elmer»). Считая, что увеличение веса связано с поглощением кислорода, за период индукции принимали время, в течение которого концентрация поглощенного  $\text{O}_2$  в полимере достигает  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/кг.

Период индукции газовыделения при автоокислении ПП получали из кинетических зависимостей выделения ацетона на хроматографе «Becker - Packard-420». Условия эксперимента те же, что и при термогравиметрии. За период индукции принимали время, в течение которого выделяется  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/кг ацетона.

Измерение накопления карбонильных групп и степени ориентации кристаллической фазы проводили с помощью ИК-спектрофотометра «Perkin - Elmer-577» с системой обработки данных «Data-100».