

УДК 541.64:539.3

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОДНОМЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Чвалун С. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.

Изучена одномерная дифракция в ориентированном ПЭ. Ее анализ на первой и второй слоевых линиях показал, что в аморфных областях ориентированного ПЭ имеется заметное количество выпрямленных проходных макромолекул. Часть макромолекул может быть продолжением цепей кристаллитов, образуя с ними линейные системы, продольные размеры которых существенно превышают величину большого периода. Число и размер линейных систем увеличивался с кратностью растяжения, и при максимальной кратности объемная доля этих систем составляла не менее 10%.

Ранее в работах [1, 2] было показано, что ряд структурных параметров и термодинамических характеристик (температура и теплота плавления) ориентированных образцов линейного ПЭ различной молекулярной массы можно объяснить наличием в аморфных областях ПЭ выпрямленных проходных макромолекул. Проходные макромолекулы в аморфных областях вместе с цепями, входящими в кристаллиты, образуют линейные системы, продольный размер которых может достигать 60 нм и более. Выпрямленные макромолекулы в аморфных областях вносят заметный вклад в теплоту плавления ориентированного ПЭ и ограничивают молекулярные движения, регистрируемые методом ЯМР. Следует ожидать, что упорядоченные линейные системы из выпрямленных макромолекул будут давать особый вид рассеяния — одномерную дифракцию. Вид картины одномерной дифракции дает ценную информацию о строении таких линейных систем. Цель данной работы — изучение одномерной дифракции в ориентированных образцах линейного ПЭ.

Исследовали образцы линейного ПЭ с $\bar{M}_n=3 \cdot 10^5$ и узким ММР (полидисперсность $\gamma=3$). Исходные пленки получали прессованием порошков при 423 К. Ориентационную вытяжку проводили при 373 К на воздухе. Скорость движения зажима составляла 32 мм/мин. Кратность растяжения определяли по меткам, нанесенным на образец. Исследовали образцы с кратностями растяжения $\lambda=7$ и 25. Ряд образцов с $\lambda=25$ подвергали отжигу в свободном состоянии. Температура отжига составляла 401 К, время отжига — 15 мин.

Фоторентгенограммы исследуемых пленок ПЭ получали на Си K_{α} -излучении, монохроматизированном отражением от графита. Количественное исследование проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 (Си K_{α} -излучение). Для измерения распределения интенсивности одномерной дифракции вдоль слоевых линий использовали метод наклона образцов. Его сущность состоит в следующем: сначала записывали профиль в радиальном направлении, когда образец находится в отражающем положении (угол наклона — θ_0), затем образец отклоняли из отражающего положения на угол $\Delta\theta$ ($\Delta\theta=3, 6, 9, 12^\circ$). В силу аксиальной симметрии исследуемых ориентированных пленок ПЭ профиль одномерной дифракции, полученный на образце с наклоном, тождествен профилю дифракции, записанному при сдвиге вдоль слоевой на угол $\Delta\theta$. Отметим, что при наклонах образца максимум дифракции смещался в большие углы. Причем угловое положение максимума хорошо совпадало с расчетной величиной: $2\theta_{\max}=2 \arcsin \frac{\sin \theta_0}{\cos \Delta\theta}$, где $2\theta_{\max}$ — угловое положение максимума одномерной дифракции при наклоне образца на угол $\Delta\theta$, θ_0 — угол дифракции, когда образец находится в отражающем положении. Профили дифракции измеряли как в режиме непрерывной записи, так и в режиме сканирования по точкам с угловым шагом $0,02^\circ$ и временами накопления 40 и 100 с. Полученные профили нормировали на интенсивность первичного пучка и толщину образцов.

ние максимума одномерной дифракции при наклоне образца на угол $\Delta\theta$, θ_0 — угол дифракции, когда образец находится в отражающем положении. Профили дифракции измеряли как в режиме непрерывной записи, так и в режиме сканирования по точкам с угловым шагом $0,02^\circ$ и временами накопления 40 и 100 с. Полученные профили нормировали на интенсивность первичного пучка и толщину образцов.

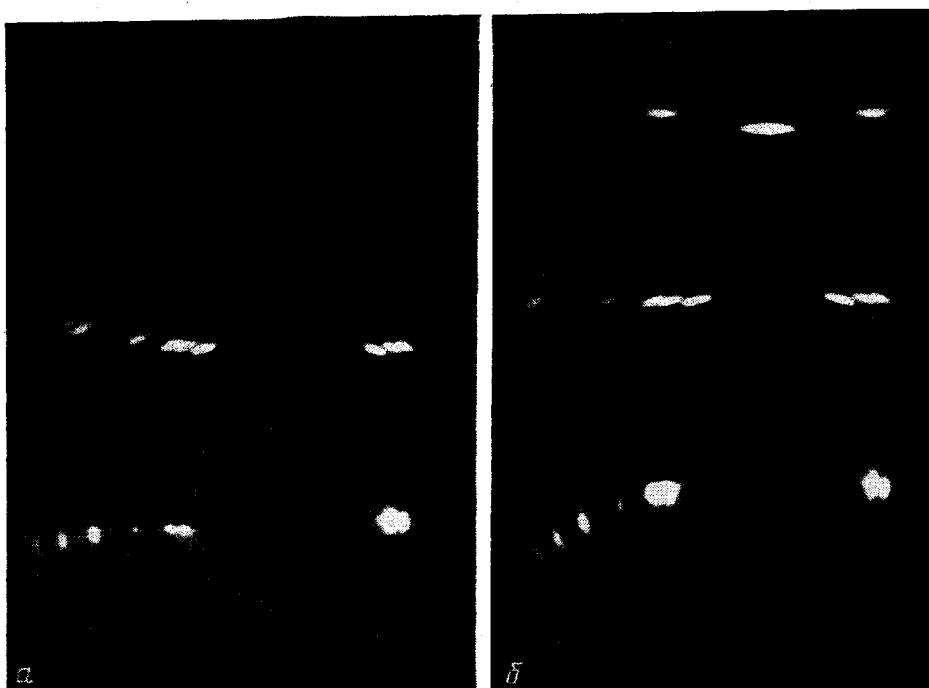


Рис. 1. Фоторентгенограмма образца ПЭ с $\lambda=25$. Образец наклонен в отражающее положение плоскости (001) (а) и (002) (б)

Из линейной полуширины одномерной дифракции в радиальном направлении на первой и второй слоевых линиях по формуле Селякова – Шерера оценивали продольный размер агрегатов цепных молекул. Истинную полуширину находили аналитически, учитывая толщину образца и ширину первичного пучка.

Фоторентгенограммы исследуемых ориентированных образцов ПЭ приведены на рис. 1. На рентгенограммах наблюдаются трехмерная дифракция, дающая резкие кристаллические рефлексы, аморфное гало и одномерная дифракция, проявлением которой является относительно равномерное распределение интенсивности вдоль слоевых линий. Качественное рассмотрение картины одномерной дифракции на нулевой, первой и второй слоевых линиях позволяет заключить, что в ориентированных пленках ПЭ имеется значительное количество линейных систем из выпрямленных макромолекул, характеризующихся нарушениями междуцепных расстояний в экваториальной плоскости [3, 4], закономерными изгибами цепей и, вероятно, сдвиговыми нарушениями вдоль оси текстуры [5]. Необходимо отметить, что появление одномерной дифракции на меридиане на первой слоевой линии может быть связано либо с нарушениями винтовой симметрии молекул ПЭ, либо с отклонениями осей молекул от оси текстуры, например, это может быть согласованный изгиб агрегатов цепных молекул. При согласованном изгибе дифракционная картина должна иметь характерное расширение слоевых линий по мере удаления от меридиана.

Для анализа строения аморфных областей в высокоориентированном ПЭ ($\lambda=25$) было проведено детальное изучение профилей одномерной дифракции на первой и второй слоевых линиях. На рис. 2 приведено распределение интенсивности на первой слоевой линии на меридиане. Видно, что при наклоне образца, соответствующему отражению от плоскости (001), профиль одномерной дифракции имеет сложный вид, который можно интерпретировать как наличие в меридиональной области двух составляющих дифракции. Интенсивность первой составляющей — узкой в радиальном направлении (линейная полуширина $0,21^\circ$) — при наклоне уже на 3° заметно уменьшается и при $\Delta\theta=6^\circ$ стремится к нулю. Наблюдаемое при наклонах образца смещение максимума в большие углы подчиняется при-

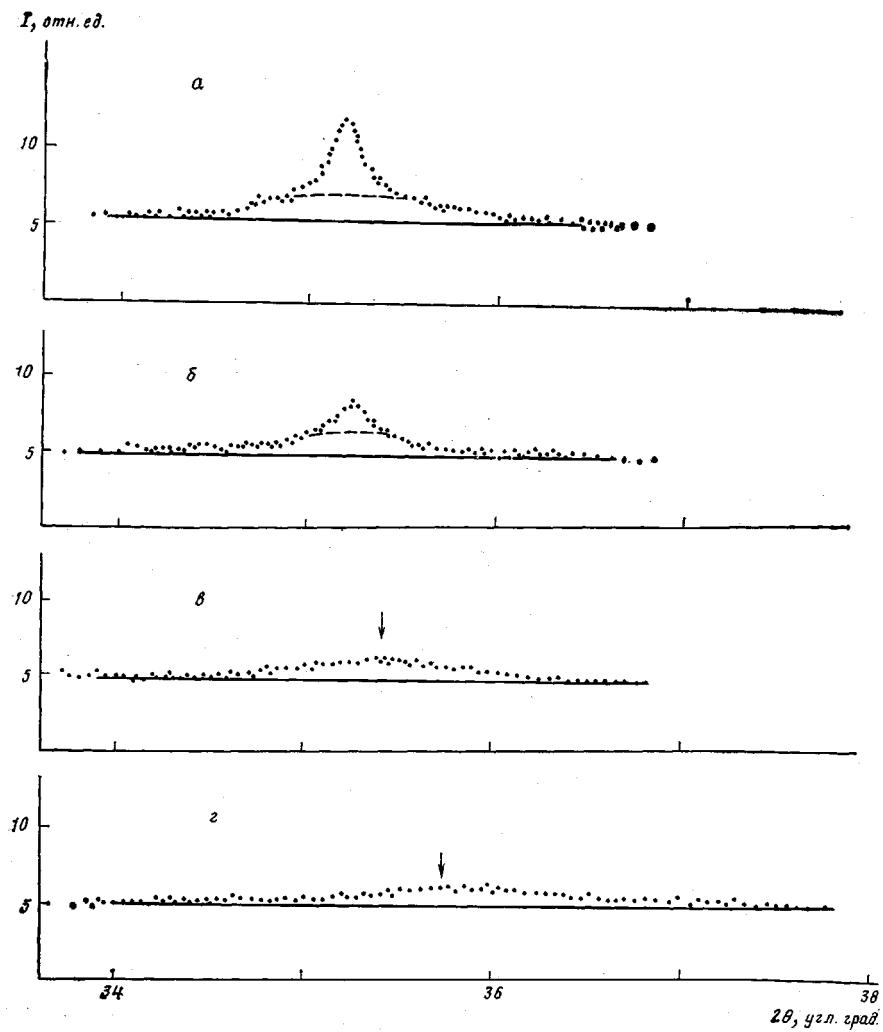


Рис. 2. Профили одномерной дифракции на первой слоевой линии для образца ПЭ с $\lambda=25$. Угол наклона $\Delta\theta=0$ (а), 3 (б), 6 (в) и 9° (г). Здесь и на рис. 3–5 стрелками указаны рассчитанные значения $2\theta_{\text{макс}}$. а – разделение профиля на узкую и широкую компоненты

веденной выше закономерности, что подтверждает одномерный характер рассеяния в этой области. Вторая компонента обладает существенно большей шириной в радиальном направлении – $0,90^\circ$ и при наклоне на $\Delta\theta=-6^\circ$ вид ее меняется мало. При дальнейшем наклоне наблюдается небольшое падение интенсивности в максимуме одномерной дифракции и ее размытие. При этом интегральная интенсивность рассеяния остается неизменной. Расчет из полуширины профиля продольных размеров агрегатов цепных молекул, отвечающих различным составляющим одномерной дифракции, дает следующие значения $l_1=50$ и $l_2=10$ нм, для первой и второй составляющих, соответственно.

На второй слоевой линии в меридиональной области паряду с одномерной дифракцией присутствует кристаллический рефлекс ПЭ 002, не позволяющий проанализировать профиль дифракции непосредственно на меридиане (рис. 3, а). Однако уже при наклоне образца на 6° в области больших углов на крыле рефлекса 002 появляется широкий наплыв, связанный с одномерной дифракцией (рис. 3, б). При дальнейшем наклоне $\Delta\theta=9, 12^\circ$ рефлекс 002 исчезает, и в чистом виде наблюдается одномерная дифракция. Отметим, что при наклонах образца максимум смещается в большие углы. Причем угловое положение максимума хорошо совпадает с расчетной величиной.

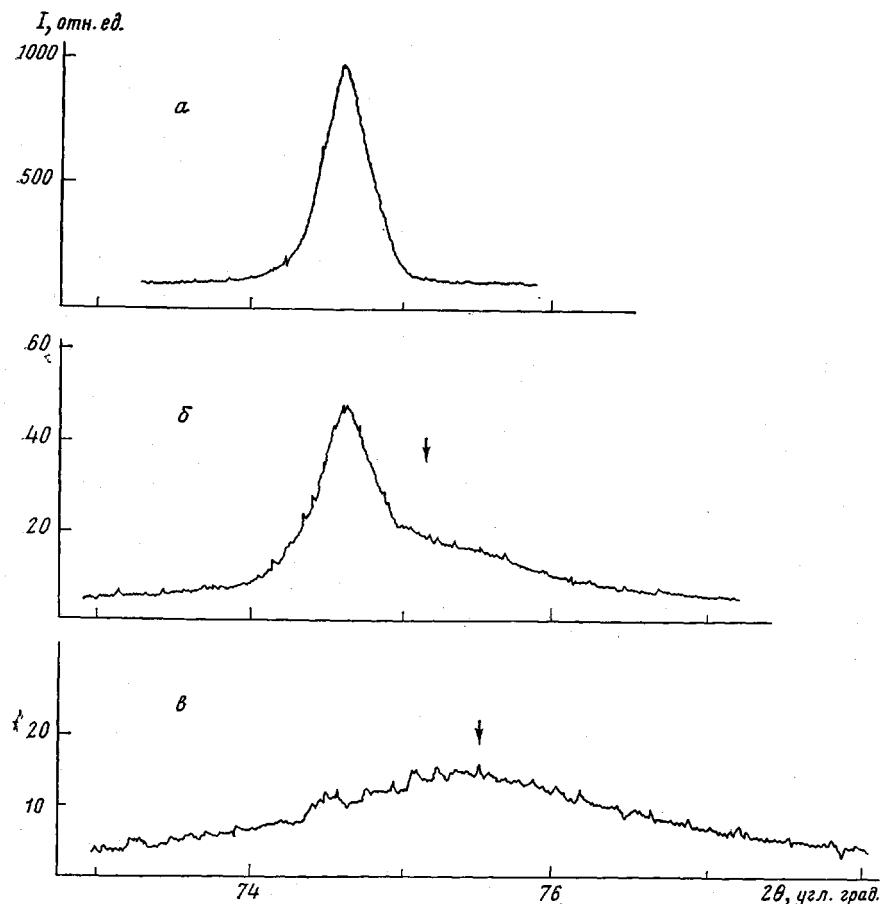


Рис. 3. Кривые рассеяния на меридиане на второй слоевой линии при наклонах образца ПЭ с $\lambda=25$, на угол $\Delta\theta=0$ (α), 6° (β) и 9° (γ)

Из анализа одномерной дифракции на второй слоевой линии следует, что при наклонах образца радиальная полуширина профиля немного увеличивается, интенсивность же в максимуме слегка уменьшается. Интегральная интенсивность одномерной дифракции, нормированная на интенсивность первичного пучка и толщину образца, остается неизменной. Наблюдаемое радиальное уширение профиля дифракции при движении вдоль слоевой линии свидетельствует о наличии коллективного изгиба молекулярных цепей. Из радиальной полуширины профиля при наклоне на $\Delta\theta=9^\circ$ по формуле Селякова – Шерера был оценен продольный размер агрегатов цепных молекул, он составил $l_2=8-10$ нм. Необходимо отметить совпадение величин l_2 , рассчитанных из полуширины широкой компоненты на первой и второй слоевых линиях. Отсюда можно заключить, что при увеличении номера слоевой линии не происходит дополнительного размытия слоевых линий, характерного для агрегатов цепных молекул, подверженных несогласованному изгибу.

К сожалению, из вида одномерной дифракции на второй слоевой линии нельзя непосредственно оценить ее вклад в профиль рефлекса 002. Можно определить лишь отношение интенсивности рефлекса 002 на меридиане к интенсивности дифракции при наклоне образца на $\Delta\theta=9$ и 12° . Это отношение составляет приблизительно 1–2 %. Для определения интенсивности в меридиональной области можно экстраполировать зависимость интенсивности от угла наклона на угол $\Delta\theta=0^\circ$. Такую экстраполяцию проводили из анализа профиля одномерной дифракции на первой слоевой линии, на которой в меридиональной области отсутствуют рентгенографические рефлексы. Отметим, что при наклоне образца на $\Delta\theta=9^\circ$ интенсивность дифракции в максимуме на первой слоевой линии уменьшается в ~6 раз.

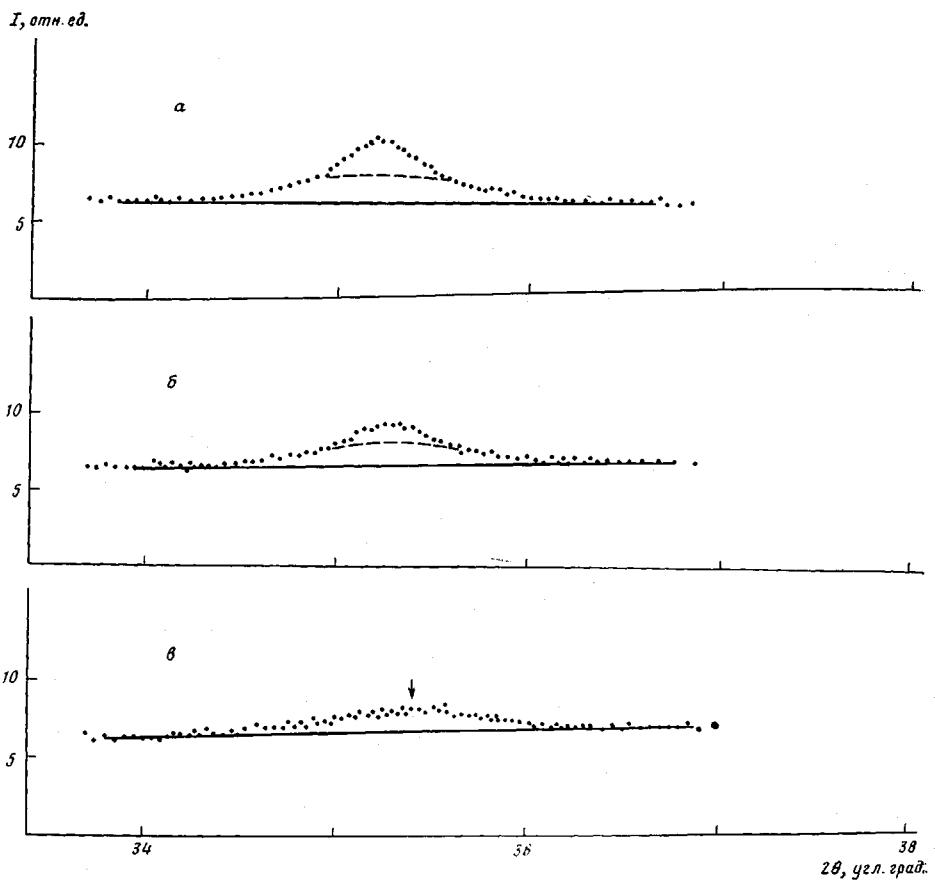


Рис. 4. Кривые рассеяния на первой слоевой линии для образца с $\lambda=7$ при $\Delta\theta=0$ (а), 3 (б) и 6° (в)

Если предположить, что распределение интенсивности вдоль первой и второй слоевых линий одинаково, то можно оценить вклад одномерной дифракции в интенсивность рефлекса 002. Как было показано выше, ее интенсивность на второй слоевой линии при наклоне образца на 9° составляет 1–2% от интенсивности рефлекса 002. Тогда на меридиане интенсивность одномерной дифракции будет составлять ~5–10% от интенсивности рефлекса. Это значит, что объемная доля протяженных линейных систем составляет 5–10%. Необходимо отметить, что приведенные оценки дают минимальное значение для интенсивности одномерной дифракции. Действительно, вблизи меридиана на первой слоевой линии она обязана своим происхождением рассеянию только на искаженных цепных молекулах. В интенсивность же на второй слоевой линии вносят вклад линейные системы — цепь в кристаллите и неискаженный транс-зигзаг в аморфной области, являющейся продолжением цепи в кристаллите. Следовательно, полученные выше соотношения между интенсивностью одномерной дифракции и рефлекса 002 являются заниженными.

Рассмотрим, как меняется вид одномерной дифракции при изменении кратности ориентационной вытяжки образцов. Наиболее четко различия в дифракции образцов ПЭ с $\lambda=7$ и $\lambda=25$ проявляются на первой слоевой линии в меридиональной области (рис. 2 и 4). По мере роста λ наблюдается смещение максимума одномерной дифракции в меньшие углы. Широкая компонента слегка увеличивается по интенсивности при неизменной полуширине. Основные изменения при увеличении кратности растяжения происходят с узкой компонентой. Интенсивность ее увеличивается в 2–3 раза при переходе от $\lambda=7$ к $\lambda=25$. Линейная полуширина узкой составляющей одномерной дифракции образца $\lambda=7$ составляет $0,51^\circ$. Продольные размеры агрегатов цепных молекул, рассчитанные из полуширины узкой составляющей, равняются $l_t=20$ нм. Отметим интересную особен-

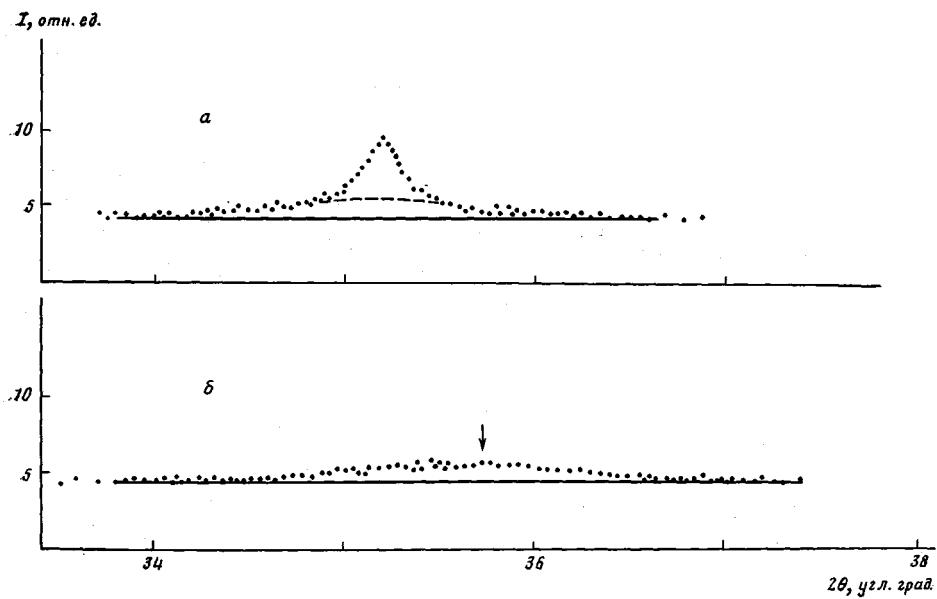


Рис. 5. Профиль одномерной дифракции на первой слоевой линии образца ПЭ с $\lambda=25$, отожженного в свободном состоянии при $\Delta\theta=0$ (а) и 9° (б)

ность полученных результатов. Известно [6], что внутрифибриллярные аморфные области составляют $\sim 1/3$ от величины большого периода, который в этом образце равен 27 нм. Таким образом, продольные размеры агрегатов цепных молекул, вычисленные из полуширины широкой компоненты ($l_2=8-10$ нм), близки к размерам внутрифибриллярных аморфных областей, рассчитанным из величины большого периода. Узкая же компонента одномерной дифракции определяется протяженными линейными системами, их продольный размер превышает большой период.

Анализ профиля одномерной дифракции позволяет проследить за основными структурными изменениями, происходящими при отжиге. На рис. 5 приведено распределение интенсивности одномерной дифракции на первой слоевой линии в образце с $\lambda=25$, подвергнутом отжигу в свободном состоянии. Сопоставление профилей дифракции исходного и отожженного образцов на первой и второй слоевых линиях показывает, что при отжиге изменения претерпевают как узкая, так и широкая ее составляющие. Падает интенсивность обеих компонент, причем интенсивность узкой составляющей уменьшается сильнее, чем широкой. В то же время их полуширины меняются мало. Согласно предложенной модели, что означает, что при свободном отжиге заметно уменьшается число выпрямленных проходных макромолекул в *транс*-конформации как в линейных системах, так и во внутрифибриллярных аморфных областях полимера.

Таким образом, приведенные результаты изучения одномерной дифракции в ориентированном ПЭ указывают на наличие в исследуемых образцах заметного количества протяженных агрегатов из выпрямленных макромолекул. При этом существует два типа таких агрегатов. Во-первых, сравнительно короткие выпрямленные проходные макромолекулы во внутрифибриллярных аморфных областях ($l_2=8-10$ нм) с нарушениями межцепных расстояний в экваториальной плоскости, закономерными изгибами цепей и сдвиговыми нарушениями вдоль оси текстуры. Во-вторых, протяженные линейные системы ($l_1=50$ нм), включающие в себя цепи кристаллитов и пучки выпрямленных проходных макромолекул в *транс*-конформации в аморфных областях. Эти системы характеризуются более высокой степенью молекулярной ориентации. Сдвиговые нарушения в них, вероятно, отсутствуют. При увеличении кратности растяжения наблюдается рост числа таких линейных систем и увеличение их продольного размера.

Авторы выражают искреннюю благодарность Д. Я. Цванкину за обсуждение результатов данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов Ю. А., Чвальун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
2. Зубов Ю. А., Чвальун С. Н., Озерин А. Н., Селихова В. И., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. В кн.: Тез. докл. Респ. межведомственного семинара-совещания «Переработка, деструкция и стабилизация полимерных материалов». Душанбе: Ирфон, 1983, с. 37.
3. Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. Кристаллография, 1959, т. 4, № 4, с. 625.
4. Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 269.
5. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 372.
6. Андрченко Ю. Д., Дружинина Т. В., Зубов Ю. А., Конкин А. А., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 12, с. 2126.

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

Поступила в редакцию:
19.IV.1984

SOME FEATURES OF UNIDIMENSIONAL DIFFRACTION IN ORIENTED POLYETHYLENE

Chvalun S. N., Shchirets V. S., Zubov Yu. A., Bakeev N. F.

Summary

Unidimensional diffraction in oriented polyethylene has been studied. Analysis of unidimensional diffraction on the first and second layer lines shows the essential amount of straightened communicating macromolecules in amorphous regions of oriented PE. A part of macromolecules can be the continuation of crystallites chains forming with them linear systems having the longitudinal dimensions essentially exceeding the value of the large period. The number and dimensions of linear systems are increased with the degree of stretching, for maximal degree of stretching the volume fraction of these systems is $\geq 10\%$.