

УДК 541.64;539(2 + 125.5)

ИССЛЕДОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ ОЧЕНЬ ХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ

© 1993 г. В. Г. Гринев**, С. П. Кузнецов*, И. В. Мешков*, В. А. Оптов**,
А. Д. Перекрестенко*, Л. Н. Распопов**, А. В. Шелагин***

*Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
117924 Москва, Ленинский пр., 53

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

***Московский физико-технический институт
141000 Долгопрудный, Московской обл., Институтский пер., 1

Поступила в редакцию 19.03.92 г.

Теоретически исследовано взаимодействие очень холодных нейтронов с кристаллизующимися полимерами. Получены аналитические выражения для сечений упругого рассеяния нейтронов на двухфазных идеальных и неидеальных системах. На времязпролетном спектрометре очень холодных нейтронов в диапазоне длин волн $\lambda > 2$ нм измерены и проанализированы полные сечения взаимодействия нейтронов с пленками полиэтилена и дайтерополиэтилена различных марок, политетрафторэтилена и сополимера этилена с алленом. Определены параметры надмолекулярной структуры этих полимеров, изучены особенности неупругого рассеяния нейтронов вблизи точек релаксационных переходов.

ВВЕДЕНИЕ

Сложную надмолекулярную структуру (НМС) и динамику полимерных систем широко исследуют различными методами [1]. В этой работе впервые рассмотрены возможности рассеяния очень холодных нейтронов (ОНН) для изучения таких систем. Обладая низкой энергией ($E \leq 10^{-4}$ эВ) соответственно большой длиной волны ($\lambda \geq 2$ нм), ОНН чувствительны к динамическим процессам, происходящим в полимерах; они эффективно и на большие углы рассеиваются неоднородностями, характеризующимися флуктуациями (δU) ядерного, рассеивающего нейтрона, потенциала U на границе неоднородность–среда

$$\delta U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) - \langle U \rangle; \quad \langle U \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m_0} \sum_i N_i b_i. \quad (1)$$

Здесь N_i – плотность ядер i -элемента в 1 см³; b_i – амплитуда когерентного рассеяния нейтронов на ядре i -элемента; m_0 – масса нейтрона; \hbar – постоянная Планка.

В настоящей работе исследовали частично кристаллизующиеся полимеры: ПЭВП и ПЭНП, дайтерополиэтилен (ДПЭ), сополимер этилена с 10% аллена (СЭА) и ПТФЭ.

Суть метода исследований заключается в измерении на времязпролетном спектрометре ОНН зависимостей полных макроскопических сечений $\Sigma_c(k)$ ($k = 2\pi/\lambda$ – волновое число нейтрона в веществе) [2], взаимодействия нейтронов с

образцами при различных температурах T , выделении зависимостей сечений парциальных процессов и их анализе. Из рассмотрения возможных процессов взаимодействия ОНН с полимерами следует, что Σ , представляет сумму сечений следующих процессов: ядерный захват нейтронов и их неупругое рассеяние, обусловленное динамикой исследуемой системы, зависимости сечений которых (соответственно $\Sigma_c(k)$, $\Sigma_{ie}(k)$) $\sim k^{-1}$, причем $\Sigma_{ie}(k)$ зависит и от T образца; упругое некогерентное рассеяние нейтронов на связанном ядре, сечение которого Σ_H не зависит от k ; упругое когерентное рассеяние нейтронов на упорядоченной НМС, удовлетворяющее условию Брэгга–Вульфа [3]; и, наконец, упругое некогерентное рассеяние нейтронов на неупорядоченных областях δU (неоднородностях) размером $\sim \lambda$. Сечения двух последних процессов (соответственно $\Sigma_e(k)$, $\Sigma_{es}(k)$) зависят от k более сложным образом, чем $\Sigma_c(k)$, $\Sigma_{ie}(k)$.

Теоретическое рассмотрение упругого некогерентного рассеяния ОНН двухфазными системами

Двухфазные системы рассматривают либо как разбавленные, в которых рассеяние происходит от единичных рассеивателей, либо как плотные, в которых рассеяние в основном обусловлено межчастичной интерференцией. Из выражения для дифференциального сечения рассеяния ОНН на неоднородностях образца в борновском прибли-

жении для изотропной и однородной в среднем среды [2]

$$\left(\frac{d\Sigma_{es}}{d\Omega} \right)_0 = \frac{A}{2\pi} \int_0^\infty K(\rho) \frac{\sin q\rho}{q\rho} \rho^2 d\rho$$

получено выражение для сечения рассеяния

$$\Sigma_{es}(k) = Ak^{-2} \int_0^\infty K(\rho) [\cos 2k\rho \sin \theta - \cos 2k\rho] d\rho. \quad (2)$$

Здесь $K(\rho)$ – корреляционная функция флуктуаций δU ; $q = |\mathbf{q}|$, $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ (\mathbf{k}, \mathbf{k}' – волновой вектор нейтрона соответственно до и после рассеяния); $A = 2m_0^2 \hbar^{-4}$; Ω – телесный угол; θ – эффективный угол, под которым виден детектор; $\rho = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Параметрами структуры плотных неупорядоченных двухфазных систем, в частности, являются длина корреляции (эффективный размер неоднородности) $l_0 = [K(0)]^{-1} \int K(\rho) d\rho$ и площадь поверхности раздела фаз $S \sim K'(0)V$ (V – объем образца) при $K'(0) \neq 0$ [4].

Из анализа асимптотических зависимостей выражения (2)

$$\Sigma_{es}(k) \approx Ak^{-2} [K(0)l_0 + K'(0)(2k)^{-2} - K'(0)(2k)^{-4} + \dots]; kl_0 \gtrsim 1, kl_0 \sin \theta \ll 1 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{es}(k) &\approx Ak^{-2} [K'(0)(2k)^{-2} - K'(0)(2k)^{-4} + \dots - K'(0)(2k \sin \theta)^{-2} + K'(0)(2k \sin \theta)^{-4} \dots], \\ &kl_0 \sin \theta \gtrsim 1, \end{aligned} \quad (4)$$

предполагая, что $K(\rho)$ непрерывна и имеет производные, можно оценить $K(0)l_0$, $K'(0)$, l_0 [2]. В случае ОХН $K(0) = -0.25V^{-1}(\Delta Nb)^2\phi_1\phi_2S$ (ϕ_1, ϕ_2 – объемные доли фаз ($\phi_1 + \phi_2 = 1$), $\Delta Nb = \langle Nb \rangle_1 - \langle Nb \rangle_2$, $\langle Nb \rangle = \sum_i N_i b_i$).

При наличии переходных слоев на межфазной границе $d\Sigma_{es}/d\Omega$ можно представить фурьеобразом свертки $K(\rho)$ идеальной двухфазной системы и некоторой “размывающей” функции $h(\rho)$, связанной с распределением рассеивающей плотности в переходном слое [4]

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma_{es}}{d\Omega} &= F \left[\int_{-\infty}^{\infty} K(\rho) h(\rho' - \rho) d\rho' \right] = \\ &= F[K(\rho)] F[h(\rho)]. \end{aligned}$$

Если распределение рассеивающего потенциала в переходном слое толщины E линейно, то

$$F[h(\rho)] = \left(\frac{qE}{2} \right)^{-2} \sin^2 \left(\frac{qE}{2} \right). \quad (5)$$

Для гауссового распределения с толщиной переходного слоя σ

$$F[h(\rho)] = \exp(-\sigma^2 q^2). \quad (6)$$

При $\sigma q < E \ll 1$ получаем $F[h(\rho)] \approx 1 - a^2 q^2$, где $a^2 = \sigma^2$ для уравнения (6) и $a^2 = E^2/12$ в случае (5). Тогда полное сечение рассеяния ОХН $\Sigma_{es} = \Sigma'_{es} + \Delta\Sigma_{es}$, где Σ'_{es} – сечение рассеяния ОХН на идеальной двухфазной системе, $\Delta\Sigma_{es}$ – поправка, учитывающая влияние переходного слоя на рассеяние

$$\Delta\Sigma_{es} = a^2 A \int_{2k \sin \theta}^{2k} \int_0^\infty K(\rho) (q\rho)^2 \frac{\sin q\rho}{\rho} d\rho.$$

Разлагая $K(\rho)$ в ряд Маклорена в диапазоне $2ka < 1$, получаем $\Sigma_{es} = \Sigma'_{es} (1 - a^2 k^2 (\text{ctg } \theta)^2 \times \ln(1/\sin^2 \theta))$, т.е. наличие переходного слоя с характерным размером a приводит к отклонению от асимптотики (4) $\Sigma_{es} \sim k^{-4}$ для $K(\rho)$ произвольного вида [4].

При использовании $K(\rho)$ конкретного вида удается получить аналитическое выражение для Σ_{es} . Простыми и удобными являются корреляторы Пуассона и Гаусса $K(\rho) = K(0)\exp(-\rho/l_{0P})$, $K(\rho) = K(0)\exp(-\rho^2/l_{0G}^2)$. Применение пуассоновского коррелятора позволяет определить параметр l_{0P} , который можно представить в этом случае в виде [5] $l_{0P}^{-1} = l_1^{-1} + l_2^{-1}$, $l_1^{-1} = \phi_2 l_{0P}^{-1}$, $l_2^{-1} = \phi_1 l_{0P}^{-1}$. Для частично-кристаллизующихся полимеров $l_1 = l_{0K}$ – эффективный размер кристаллита, $l_2 = l_{0A}$ – эффективный размер аморфной прослойки. При использовании пуассоновского коррелятора из уравнения (2) имеем

$$\Sigma_{es}(k) = AK(0)l_{0P}k^{-2} [(4k^2 l_{0P}^2 \sin^2 \theta_0 + 1)^{-1} - (4k^2 l_{0P}^2 + 1)^{-1}] \quad (7)$$

и, поскольку $K(0) = \phi_1 \phi_2 (\Delta Nb)^2 \sim (\Delta d)^2$, сравнение с экспериментальной кривой позволяет, помимо определения l_{0P} , оценить перепад плотности Δd на границе двух фаз, если известны ϕ_1, ϕ_2 .

Для гауссового коррелятора

$$\Sigma_{es}(k) = AK(0)l_{0G}k^{-2} \sqrt{\pi} [\exp(-4k^2 l_{0G}^2 \sin^2 \theta) - \exp(-4k^2 l_{0G}^2)]. \quad (8)$$

Для двухфазной системы с гауссовским распределением плотности в переходных слоях имеем

$$\begin{aligned} \Sigma_{es}(k) &= AK(0)l_{0P}k^{-2} \left\{ \frac{\exp(-4\sigma^2 k^2 \sin^2 \theta)}{1 + 4k^2 l_{0P}^2 \sin^2 \theta} - \right. \\ &- \frac{\exp(-4\sigma^2 k^2)}{1 + 4k^2 l_{0P}^2} + \exp\left(-\frac{\sigma^2}{l_{0P}^2}\right) \frac{\sigma^2}{l_{0P}^2} \left[Ei\left(-\frac{\sigma^2}{l_{0P}^2}\right) \times \right. \\ &\times (1 + 4k^2 l_{0P}^2 \sin^2 \theta) \left. \right) - Ei\left(-\frac{\sigma^2}{l_{0P}^2} (1 + 4k^2 l_{0P}^2)\right) \left. \right\}, \end{aligned} \quad (9)$$

где Ei – интегральная показательная функция.

Таким образом, аппроксимируя экспериментальные зависимости $\Sigma_{es}(k)$ теоретическими, можно определить такие параметры плотной неупорядоченной двухфазной среды, как эффективный размер неоднородности l_0 , характерную толщину переходного слоя a и площадь поверхности раздела фаз S для корреляторов с $K(0) \neq 0$. При использовании дополнительной информации об исследуемом объекте можно получить данные о характерных размерах каждой из фаз (l_1, l_2), а также перепад плотности на границе двух фаз Δd .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка, расчет полных сечений

Измерения зависимостей $\Sigma(\lambda)$ проводили на времяпролетном спектрометре ОХН [2] (рис. 1) в интервале $\lambda \geq 2$ нм с разрешением $\delta\lambda/\lambda = 8\%$. Спектрометр включает вертикальный восьмиметровый нейтроновод, который для выделения спектра ОХН (рис. 2), а также подавления фона нейтронного и γ -излучения, изогнут под углом 3° в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. В его нижней части, расположенной в центре активной зоны ядерного реактора ИРТ МИФИ, находится бериллиевый конвертор, являющийся источником ОХН. На расстоянии 2 м от конвертора размещен прерыватель потока нейтронов, создающий вспышки нейтронного потока длительностью ≈ 30 мкс и интервалом между ними ≈ 1 с. Камера-криостат дает возможность проводить измерения с исследуемыми образцами при комнатной и криогенных температурах. Для регистрации ОХН использовали специальный пропорциональный счетчик, наполненный смесью ^3He с Ar. Анализ временного распределения сигналов от счетчика проводили анализатором импульсов, запускавшимся сигналом магнитной метки, размещенной на прерывателе потока нейтронов. Ниже камеры-криостата на нейтроноводе расположен счетчик-монитор. Верхняя часть установки отделена от нижней вакуумным шибером. Установка откачивается безмасляной вакуумной системой до давления $(1 - 2) \times 10^{-4}$ Па.

Сечения определяли из пропускания $\tau = N/N_0$ (N, N_0 – число зарегистрированных нейтронов, прошедших через образец и без него соответственно) с учетом многократных отражений нейтронной волны от границ образца по формуле [2]

$$\Sigma_t = \frac{1}{x} \ln \left\{ -\frac{1}{2} \frac{T_0^2}{\tau R^2} + \sqrt{\left(\frac{T_0^2}{2\tau R^2} \right)^2 + \frac{1}{R^2}} \right\},$$

где x – толщина образца; T_0 и R – соответственно коэффициенты прохождения и отражения нейтронной волны от рассеивающего потенциала на границе образец–вакуум. Вводили также поправку, учитывающую изменение волнового вектора нейтрана при попадании в образец за счет пре-

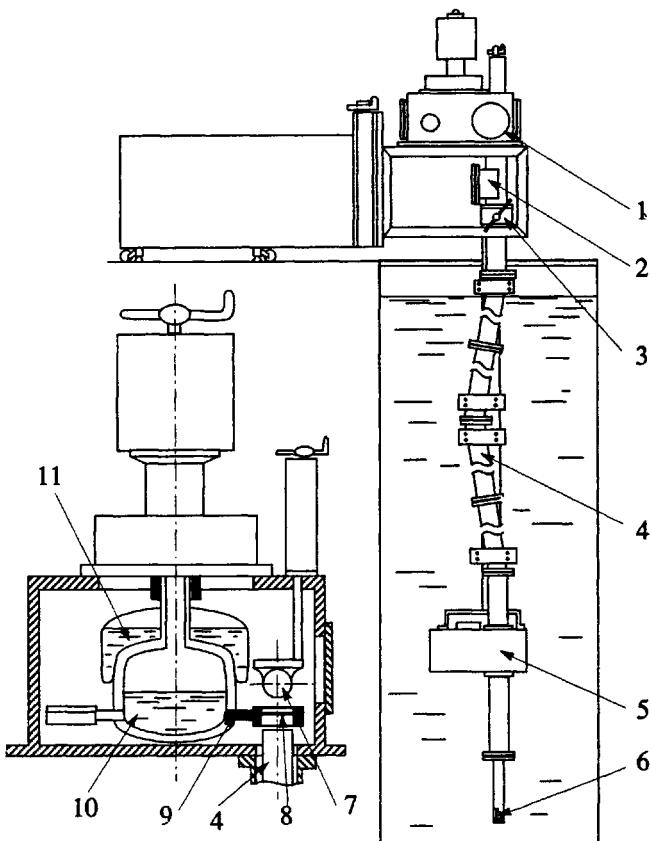


Рис. 1. Спектрометр ОХН: 1 – камера-криостат; 2 – блок монитора; 3 – шибер; 4 – нейтроновод; 5 – блок прерывателя; 6 – конвертор; 7 – счетчик; 8 – образец; 9 – держатель образца; 10 – низкотемпературная ванна; 11 – азотная рукоятка.

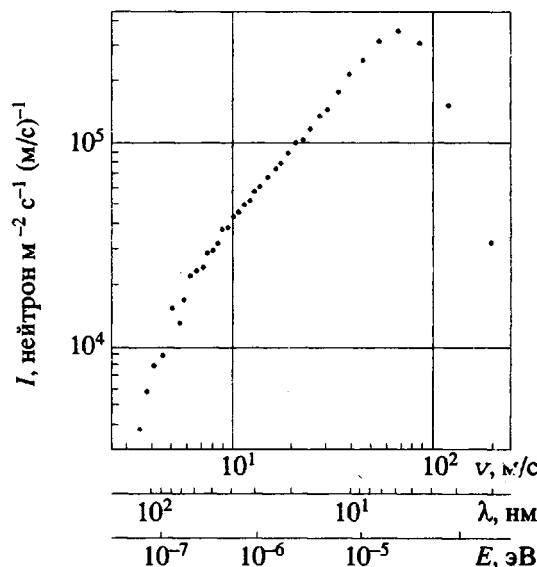


Рис. 2. Спектр нейтронов на выходе нейтроновода. v – скорость ОХН; I – плотность потока ОХН, приходящаяся на единичный интервал скорости нейтронов.

Таблица 1. Параметры исследованных образцов и режимы их приготовления (ММ исходных полимеров 1.3×10^5 (ПЭВП), 5×10^4 (ПЭНП) и 10^6 (СЭА))

Образец, №	Полимер	Режим приготовления	Рентгеновские лучи			Калориметрия		ИК-спектроскопия		
			d , г/см ³	L_{kp} , нм	α	$T^{\circ}_{пл}$	α	α	$CH_3/10^3C$	$-C=C-/10^3C$
1	ПЭВП	Прессование	0.963	22.0	0.73	136	0.73	0.74	3.9	0.14
2		Закалка	0.944	17.5	0.61	131	0.54	0.61	2.6	0.17
3		Прессование	0.956	20.5	0.73	138	0.59	0.70	1.0	0.12
4		Закалка	0.942	19.5	0.61	133	0.53	0.55	1.6	0.106
5		Прессование	0.933	18.0	0.52	129	0.44	0.53	11.5	0.25
6		>>	0.958	24.5	0.67	—	—	—	1	—
7		Закалка	0.939	18.0	0.61	—	—	—	1	—
8		Прессование	0.969	27.0	0.71	—	—	—	1	—
9		Закалка	0.943	15.5	0.59	—	—	—	1	—
10		Прессование	0.962	30.0	0.66	—	—	—	1	—
11		Закалка	0.946	19.0	0.51	—	—	—	1	—
12	ПЭНП	Прессование	0.915	14.0	0.45	107	0.30	0.43	17.4	0.47
13		Закалка	0.913	12.5	0.44	108	0.28	0.42	15.6	0.47
14	ДПЭ	Прессование		21.2	0.71	—	—	—	—	—
15		Закалка		18.0	0.58	—	—	—	—	—
16		Прессование + вытяжка		7.8	0.87	—	—	—	—	—
17	СЭА	Прессование	0.958	16.0	0.65	130	0.59	0.76	22	12.2
18	ПТФЭ	—	—	30.0	0.68					

ломления нейтронной волны на границе образец–вакуум [2]. При невыполнении условия однократности рассеяния, в общем случае имеющего вид $\Sigma_e x \ll 1$, учитывали вклад от многократного рассеяния нейtronов [2].

Характеристики исследуемых образцов и режимы их приготовления

В качестве образцов ПЭ, ДПЭ, СЭА использовали пленки толщиной от 0.1 до 0.6 мм и площадью ≈ 10 см². Пленки изготавливали из расплава в прессе. Перед началом прессования расплав выдерживали 5 мин без давления при 160°C, затем прессовали 5 мин под давлением 1.5×10^7 Па при той же температуре. После этого часть образцов подвергали закалке, т.е. быстро охлаждали до комнатной температуры, другую – медленно (100 мин) охлаждали в прессе до 70°C при том же давлении. Медленно остывший образец ДПЭ после измерений зависимостей $\Sigma_e(\lambda)$ был подвергнут одноосной трехкратной вытяжке и вновь исследован на спектрометре ОХН. Образцом СЭА служила пленка, изготовленная из расплава при медленном остывании в прессе. В качестве образца ПТФЭ использовали пластину тефлона-4 толщиной 1 мм. С помощью методов дифракции рентгеновских лучей, калориметрии, ИК-спектроскопии были определены представленные в

табл. 1 средние величины плотности d , размеров кристаллитов L_{kp} , степени кристалличности α , степени разветвленности ($CH_3/10^3C$), числа ненасыщенных связей ($-C=C-/10^3C$). Кроме того, для ряда образцов в табл. 1 представлены молекулярные массы, а также температуры плавления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены типичные зависимости $\Sigma_e(\lambda)$, полученные для ряда образцов при разных температурах. По измеренным зависимостям $\Sigma_e(\lambda)$ исследованные полимеры можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся образцы ПЭВП и ПЭНП, для которых при $T \geq 150$ K отклонения от зависимости $\Sigma_e = m\lambda + c$ в пределах экспериментальных погрешностей не наблюдались (здесь $m = m_{ie} + m_c$ – наклон, описывающий процессы неупругого рассеяния (m_{ie}) и захвата (m_c) нейtronов, при $T \geq 40$ K $m_{ie} \gg m_c$, c – совпадает с Σ_H на ядрах водорода). Отсутствие видимого упругого рассеяния нейtronов в этом случае связано с тем, что при наличии значительного неупругого рассеяния ОХН, обусловленного большой подвижностью ядер водорода, упругое рассеяние мало благодаря незначительной величине δU . Отличительной особенностью второй группы образцов (ДПЭ, СЭА, ПТФЭ) является то, что уже при 297 K на зависимостях $\Sigma_e(\lambda)$ мож-

но выделить два участка, один из которых следует зависимости $\Sigma_t = m\lambda + c$, а на другом наблюдаются отклонения от нее, свидетельствующие о большом вкладе в Σ_t сечения рассеяния нейтронов НМС. Резкое возрастание интенсивности упругого рассеяния нейтронов по сравнению с их неупругим рассеянием связано, во-первых, с заменой $b_H = -0.374 \times 10^{-12}$ см на $b_D = 0.65 \times 10^{-12}$ см или $b_F = 0.55 \times 10^{-12}$ см и, во-вторых, с уменьшением Σ_{ie} , так как подвижность ядер дейтерия и фтора меньше, чем ядер водорода из-за большей массы.

Динамические особенности исследованных объектов

По участкам кривых, соответствующих зависимостям $\Sigma_t = m\lambda + c$, был определен параметр m_{ie} . При этом $\Sigma_c = m_c\lambda$ определяли экстраполяцией табличных данных [6], полученных для $\lambda = 0.18$ нм. На рис. 4 и 5 представлены зависимости $m_{ie}(L_{kp}, T, \text{CH}_3/10^3\text{C})$. Нечувствительность рассеяния ОХН к динамике в образцах ПЭ с отличающейся НМС при комнатной температуре связана с высокой подвижностью кинетических элементов цепей и содержащихся в них ядер водорода как в аморфных, так и в кристаллических областях. Наклон m_{ie} в этом случае определяется средней плотностью ядер водорода, которая, как и средняя плотность вещества, слабо меняется от образца к образцу (табл. 1). Из зависимостей $m_{ie}(T)$, представленных для образцов сильно разветвленного ПЭНП и линейного ПЭВП, закристаллизованного при медленном остывании в прессе, видно, что при охлаждении ниже 150 К зависимости $m_{ie}(T)$ имеют принципиальные отличия. Охлаждение пленки ПЭНП даже до 42 К не приводит к существенному уменьшению m_{ie} , в то время как на другой кривой наблюдается резкий спад m_{ie} при $T < 150$ К.

Из анализа зависимостей $m_{ie}(L_{kp})$ и $m_{ie}(T)$ следует, что рассеяние ОХН чувствительно к переходным процессам в интервале 110 - 150 К в линейном ПЭ, в то время как в разветвленном ПЭ из-за высокой чувствительности ОХН к подвижности ветвлений и концевых групп CH_3 (рис. 5), которая остается высокой вплоть до 42 К, релаксационный переход практически не наблюдается. Резкое падение m_{ie} с ростом L_{kp} для пленок слабо разветвленного ПЭ с примерно одинаковой α , охлажденных до 110 - 120 К, указывает, по-видимому, на то, что m_{ie} при этих температурах определяется подвижностью в приповерхностных областях кристаллита, объемная доля которых пропорциональна $1/L_{kp}$. Таким образом, в отличие от работы [7] можно предположить, что природа релаксационного перехода при $T = 110 - 120$ К не связана с замораживанием движений элементов цепей ПЭ и ветвлений на поверхности кристаллита, и тем более со стеклованием аморфных прослоек.

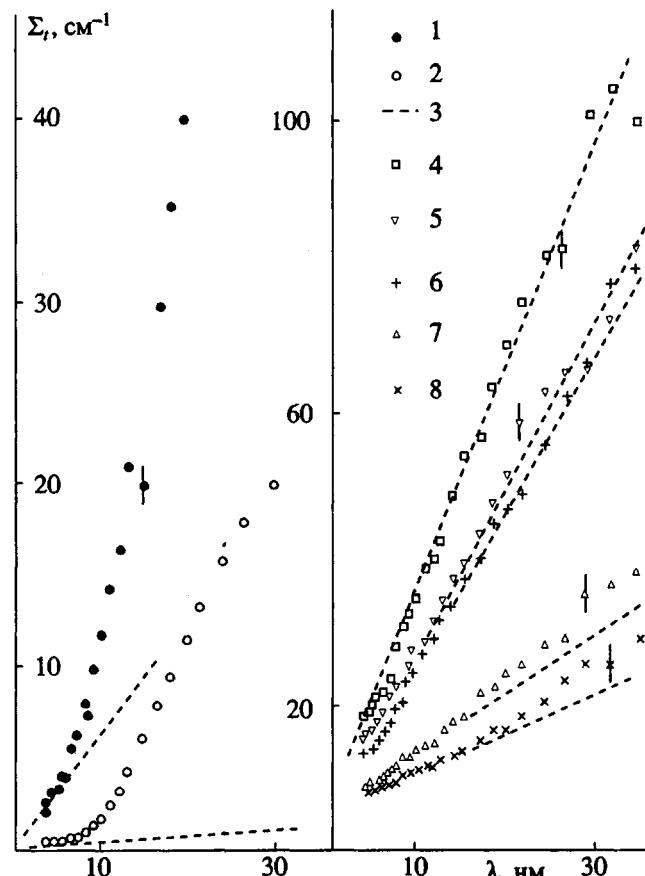


Рис. 3. Зависимости полных сечений взаимодействия ОХН $\Sigma_t(\lambda)$ с образцами: 1 - ДПЭ (табл. 1, образец 16), $T = 106$ К; 2 - ПТФЭ, $T = 106$ К; 3 - участок зависимости $\Sigma_t(\lambda) = m\lambda + c$; 4 - ПЭВП, $T = 297$ К; 5 - ПЭВП, $T = 150$ К; 6 - ПЭВП, $T = 130$ К; 7 - ПЭВП, $T = 120$ К; 8 - ПЭВП, $T = 114$ К.

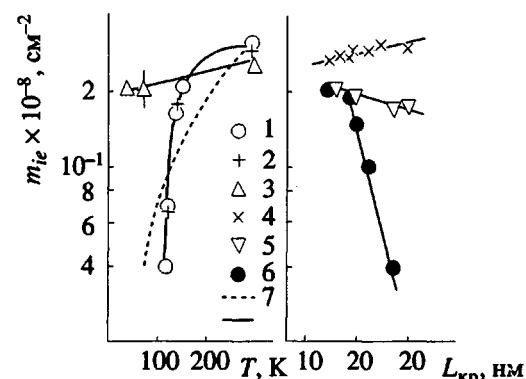


Рис. 4. Зависимости $m_{ie}(T)$ и $m_{ie}(L_{kp})$ для различных образцов (номера образцов даны по табл. 1: 1 - ПЭВП, образец 8; 2 - ПЭВП, образец 10; 3 - ПЭНП, образец 12; 4 - 6 - ПЭ ($T = 297$ (4), 150 (5) и 110 К (6)); 7 - теоретическая зависимость $m_{ie}(T)$ по модели Дебая.

Простой и широко применяемой моделью для описания термодинамических свойств кристаллических веществ является модель Дебая. В частности, для дебаевского кристалла при $T > T_D/2\pi$ [8]

$$\Sigma_{ie} = 4\pi b^2 N \frac{m_0}{M} \sqrt{\frac{k_B T}{E_0}} \sqrt{\frac{T}{T_D}} \left(\frac{6}{5} - \frac{3}{7} \frac{T_D}{T} \right), \quad (10)$$

где E_0 – начальная энергия нейтрона; m_0 – масса нейтрона; M – массовое число рассеивателя; N – число рассеивателей в 1 см³; T_D – температура Дебая; k_B – постоянная Больцмана. Предполагая, что Σ_{ie} может быть описано дебаевской моделью, были определены T_D для ПЭ, ДПЭ, ПТФЭ, равные соответственно 198, 73 и 102 К и удовлетворительно соглашающиеся с данными, полученными из измерений теплоемкости при низких температурах [7] – $T_D[(CH_2)_n] = 231$ К, $T_D[(CF_2)_n] = 96$ К. Апроксимируя экспериментальные зависимости $m_{ie}(T)$ теоретической кривой, рассчитанной по модели Дебая (уравнение (10)) с помощью функции $m_{ie}(T_D/T)$, затабулированной в работе [8], при $T_D = 198$ К видим (рис. 4), что, с одной стороны, эту модель можно использовать в качестве первого приближения при описании частично кристаллического ПЭ, ВП, а с другой, она не учитывает чувствительность ОХН к переходным процессам в ПЭВП и совсем неприменима в случае ПЭНП.

Надмолекулярная структура кристаллизующихся полимеров

Зависимости $\Sigma_{es}(k)$, характерные кривые которых показаны на рис. 6, удалось выделить из $\Sigma_{es}(k)$ для ДПЭ, ПТФЭ, СЭА и ПЭ, охлажденного до $T < 150$ К. Отсутствие (в пределах экспериментальных погрешностей) свойственных упорядоченной НМС брэгговских срывов в зависимостях $\Sigma_{es}(k)$, позволяет говорить о неупорядоченности в целом НМС исследуемых образцов в диапазоне характерных размеров $\sim \lambda$ ОХН, что дает основание рассматривать упругое рассеяние ОХН на элементах НМС в этих образцах как некогерентное.

Качественная оценка параметров НМС может быть осуществлена на основании анализа асимптот $\Sigma_{es}(k) \sim k^{-2}, k^{-4}$ (рис. 6), с помощью выражений (3) и (4).

Аппроксимация экспериментальных зависимостей $\Sigma_{es}(k)$ теоретическими (выражения (7) – (9), (рис. 6)) позволила определить l_0 , σ и Δd на границе кристаллит–аморфная фаза (табл. 2). Следует отметить, что наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании коррелятора гауссового типа (8). Однако выделение трех структурных параметров l_{0K} , l_{0A} , σ из одного (l_{0C}) затруднено, поэтому оценку l_{0A} , l_{0K} , σ производили путем аппроксимации экспериментальных зависимостей $\Sigma_{es}(k)$ модельными, основанными на корреляторе Пуассона (7) и на корреляторе неидеальной двухфазной системы (9). Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что Δd на межфазной границе уменьша-

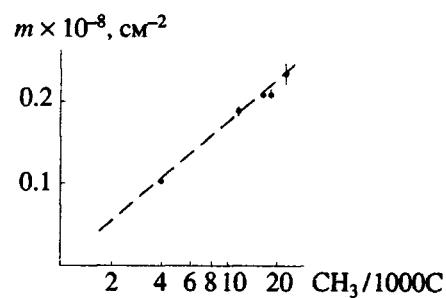


Рис. 5. Зависимость наклона m_{ie} от числа ветвлений ($CH_3/1000$ С) для образцов разветвленного ПЭ.

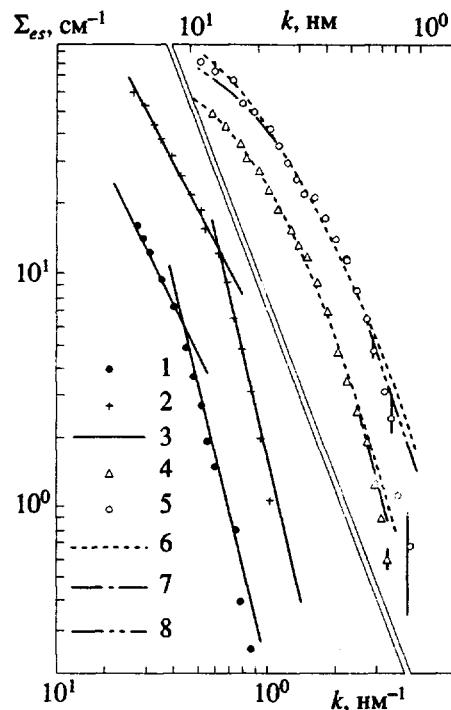


Рис. 6. Зависимости $\Sigma_{es}-k$ для различных образцов: 1 – ПТФЭ, $T = 106$ К; 2 – ДПЭ (образец 15), $T = 106$ К; 3 – асимптоты $\Sigma_{es} \sim k^{-2}, k^{-4}$; 4 – ПТФЭ, $T = 297$ К; 5 – ДПЭ (образец 17), $T = 247$ К. Теоретические зависимости: 6 – коррелятор Пуассона (уравнение (7)); 7 – коррелятор неидеальной двухфазной системы (уравнение (9)); 8 – коррелятор Гаусса (уравнение (8)). Двойная наклонная линия – вспомогательная разделительная линия.

ется при закалке и деформации, l_{0K} коррелирует с L_{kp} (определенным из данных рентгеновской дифракции) для всех образцов кроме деформированного, l_{0A} слабо растет при деформации и закалке. Оценки эффективного размера переходного слоя, полученные из наших данных, несколько превышают значения, определенные методом малоуглового рентгеновского рассеяния [9] и составляют для некоторых образцов до 20% l_0 . Это указывает на отсутствие резких границ между кристаллитом и аморфной прослойкой и на ква-

Таблица 2. Параметры НМС образцов, определенные с помощью метода ОХН

Образец, №	Полимер	T, K	l_0 , нм	l_{0K} , нм	l_{0A} , нм	σ , нм	$2l_{0K}/L_{kp}$	Δd , г/см ³
8	ПЭВП	120	2.6	9.0	3.7	1.0	0.7	—
		114	5.5	9.5	3.9	1.0	1.5	—
10	ПЭВП	120	1.6	—	—	—	—	—
		297	2.6	9.0	3.7	0.45	1.2	0.116
14	ДПЭ	106	2.8	9.5	3.9	0.40	1.1	0.116
		297	2.8	6.7	4.8	0.40	1.3	0.108
15	ДПЭ	106	3.0	7.3	5.3	0.7	1.2	0.098
		297	3.5	26.9	4.0	0.75	0.15	0.085
16	ДПЭ	106	4.5	34.6	5.2	0.5	0.12	0.086
		297	3.0	8.6	4.6	0.5	0.95	—
17	СЭА	106	2.7	7.7	4.2	0.75	1.05	—
		297	4.0	12.1	6.0	0.35	1.2	0.18
18	ПТФЭ	106	4.0	12.1	6.0	0.65	1.2	0.17

зисинусоидальный характер распределения плотности в кристаллизующихся полимерах. Величины наблюдаемых в эксперименте сечений Σ_{es} для образца СЭА и образцов ПЭВП (табл. 1, образцы 8, 10) не могут, согласно расчету, быть объяснены лишь скачком плотности вещества на границе кристаллита. Однако если предположить, что в образцах сополимера все звенья аллена, как источник дефектов, локализуются при медленной кристаллизации в аморфной фазе, изменения усредненную амплитуду рассеяния нейtronов в ней, то перепад рассеивающей плотности ΔN_b на межфазной границе будет достаточным для объяснения наблюдаемой величины Σ_{es} . Что касается образцов ПЭ, то требуемая разница рассеивающей плотности могла бы быть объяснена наличием 3% примеси групп $-C=C-$ в аморфной прослойке,

однако число ненасыщенных связей в ПЭВП не превышает 0.02% (табл. 1). Дополнительное увеличение контраста на границе кристаллита возникает, по-видимому, вследствие окисления элементов макромолекул, выталкиваемых в аморфные области при термопрессовании, а также из-за локализации в аморфных прослойках остатков катализаторов и других примесей.

В заключение авторы выражают благодарность В.Г. Крашенинникову за ИК-спектроскопию образцов, О.Б. Саломатиной за проведение калориметрических измерений, Ю.А. Лапушкину за участие в измерениях на спектрометре ОХН и коллективу ИРТ МИФИ за помощь при подготовке экспериментов и интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
2. Антонов А.В., Исаков А.И., Кузнецов С.П., Мешков И.В., Перекрестенко А.Д., Шелагин А.В. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 6. С. 1585.
3. Антонов А.В., Герасимов В.И., Исаков А.И., Кузнецов С.П., Мешков И.В., Перекрестенко А.Д., Тарасов С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 5. С. 210.
4. Кузнецов С.П., Мешков И.В., Перекрестенко А.Д., Шелагин А.В. // Краткие сообщения по физике. 1990. № 4. С. 37.
5. Porod G. // Small Angle X-ray Scattering, London Academic Press, 1982. P. 46.
6. Neutron Cross Sections V. I, Part A. New York Academic Press, 1981.
7. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. С. 271.
8. Binder K. // Wirkungsquerschnitte für die Streuung von ultrakalten Neutronen. PTHM-FRM-110. München, 1970.
9. Vonk C.G. // J. Appl. Cryst. 1973. N. 6. P. 81.

A Study of the Supramolecular Structure and Molecular Dynamics of Semicrystalline Polymers by Scattering of Ultra-Cold Neutrons

V. G. Grinev**, S. P. Kuznetsov*, I. V. Meshkov*, A. D. Perekretenko*, L. N. Raspopov**, and A. V. Shelagin***

* Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii Pr. 53, Moscow, 117924 Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

*** Moscow Physical-Technical Institute, Institutskii Pereulok 1, Dolgoprudnyi, Moscow Region, 141000 Russia

Abstract – Interaction of ultra-cold neutrons with the semicrystalline polymers is studied theoretically. Analytic expressions are obtained for the cross-sections of elastic scattering of neutrons on two-phase ideal and non-ideal systems. Using a time-of-flight spectrometer for the ultra-cold neutrons with the range of wavelengths $\lambda > 2$ nm, the total cross-sections of interaction of neutrons with films of different sorts of polyethylene and deuterated polyethylene, polytetrafluoroethylene and ethylene-allene copolymer are measured. Parameters of supramolecular structure of these polymers are determined. The peculiarities of inelastic scattering of neutrons close to the relaxational transitions are studied.