ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 33 1991 № 6

УДК 541.64:539.26

© 1991 г. Р. Л. Халфин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА И ПЛОТНОСТИ МЕЖ- И ВНУТРИФИБРИЛЛЯРНЫХ АМОРФНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Уточнена зависимость интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от степени упругого растяжения полимера. Использование этой зависимости без дополнительных предположений о массообмене в аморфной составляющей полимера приводит к выводу о сохранении высокой плотности внутрифибриллярной аморфной составляющей по всему полимеру независимо от степени упругого растяжения. Выведены формулы, позволяющие вычислить относительные объемы, занимаемые меж- и внутрифибриллярными аморфными прослойками в полимере. Предложен метод определения плотности меж- и внутрифибриллярных аморфных составляющих полимера по данным малоугловой дифракции рентгеновских лучей (в абсолютных единицах). На примере ПЭ показано, что результаты определения плотности внутрифибриллярных аморфных промежутков в упруго растянутых образцах методами измерения в абсолютных и относительных единицах совпадают.

1. ВЛИЯНИЕ УПРУГОГО РАСТЯЖЕНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ ВНУТРИФИБРИЛЛЯРНЫХ АМОРФНЫХ ПРОСЛОЕК В ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Настоящий раздел является дальнейшим развитием методики оценки плотности межкристаллитных прослоек по изменению интенсивности малоуглового рассеяния при упругом растяжении полимеров, изложенной в работе [1]. Полученные в этой работе значения плотности внутрифибриллярных аморфных прослоек оказались в 1,5—2 раза меньше плотности кристаллитов. Такие оценки являются заниженными по сравнению с величинами, полученными другими методами [2, с. 102].

В работах [3, 4] показано, что это расхождение можно значительно уменьшить, вводя предположение об увеличении массы внутрифибриллярных аморфных участков при растяжении образца за счет затягивания цепей из межфибриллярного пространства. При этом считали, что втягиваются цепи, входящие концами в микрофибриллу.

В работах [1; 2, с. 95; 3] приведены модели, содержащие деталь, типичную для многих моделей аморфно-кристаллической структуры полимеров: расстояния между макромолекулами аморфной составляющей намного превышают подобные расстояния в кристаллите (рис. 1, *а*). Нам представляется, что в отсутствие низкомолекулярного наполнителя внешнее давление и межмолекулярное притяжение должны максимально сблизить макромолекулы. Увеличение объема, приходящегося на одно звено макромолекулы, может происходить только за счет нерегулярностей, обусловленных складыванием, взаимным сдвигом и различной ориентацией соседних макромолекул (рис. 1, *б*). Таким образом, существует минимум плотности аморфной составляющей, достигаемый при максимальной разориентации и реализации максимально возможного числа складок.

При упругом растяжении частично кристаллического полимера, имеющего фибриллярную структуру, объем внутрифибриллярных межкристаллитных промежутков увеличивается и туда вдавливается за счет внешнего давления и межмолекулярного притяжения часть аморфной составляю-

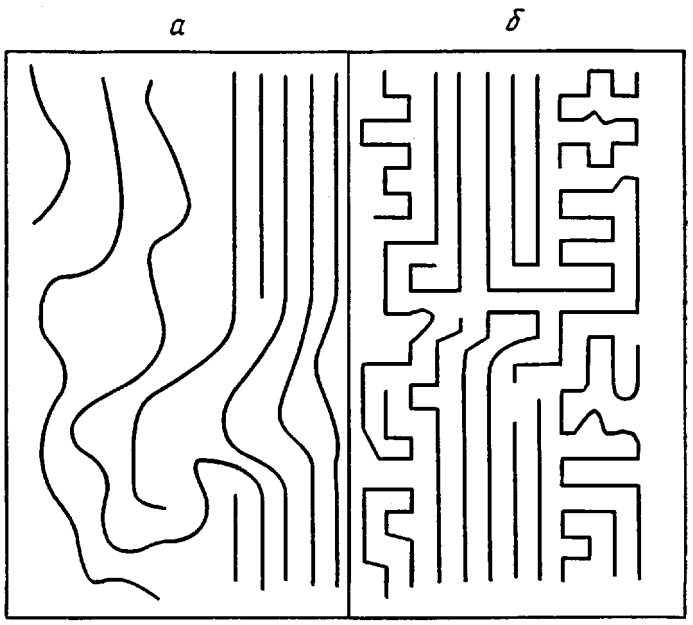


Рис. 1. Модели упаковки макромолекул в аморфной части полимера. Пояснения в тексте

щей межфибриллярных промежутков. Учитывая, что энергия межмолекулярного взаимодействия больше энергии, которую необходимо подвести для плавления кристаллитов [5, с. 52, 74], следует ожидать в ряде случаев плавления кристаллитов для заполнения свободного объема, образовавшегося при упругом растяжении. В пользу этого свидетельствуют результаты изменений размеров кристаллитов ПЭ, проведенные в работе [6].

При растяжении полимера количество втягиваемого материала должно зависеть от структуры меж- и внутрифибриллярной аморфной составляющих. Поэтому из отношения интенсивностей (в максимуме) малоугловых рефлексов можно определить только соотношение плотностей $\rho_в$ образцов до и после вытяжки, но не их абсолютные значения. При выводе данной зависимости следует к выкладкам работ [1, 6] добавить две поправки. Необходимо учесть влияние возможного изменения размера кристаллита и несохранение объема всего полимера при растяжении (коэффициент Пуассон $\mu=0{,}3-0{,}6$ [5, с. 133]). С учетом этих дополнений получим

$$J_м(\varepsilon)=\sqrt{\frac{I_м(\varepsilon)}{I_м(0)}}=\frac{V_к(\varepsilon)a(\varepsilon)[\rho_к-\rho_в(\varepsilon)]K_м(\varepsilon)[1-K_м(\varepsilon)]}{V_к(0)a(0)[\rho_к-\rho_в(0)]K_м(0)[1-K_м(0)]}\times$$

$$\times\left[\frac{\varphi_м(\varepsilon)\Delta\varphi(0)}{\Delta\varphi(\varepsilon)\varphi_м(0)}\right]^{1/2}$$

$$\rho_в(\varepsilon)=\rho_и-[\rho_к-\rho_в(0)]J_м(\varepsilon)\frac{V_к(0)K_м(0)[1-K_м(0)]a(0)}{V_к(\varepsilon)K_м(\varepsilon)[1-K_м(\varepsilon)]a(\varepsilon)}\left[\frac{\varphi_м(0)\Delta\varphi(\varepsilon)}{\varphi_м(\varepsilon)\Delta\varphi(0)}\right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\frac{a(\varepsilon)}{a(0)}=\frac{1}{(1+\varepsilon)^{1/2}}\frac{1}{(1-\mu\varepsilon)^{1/2}} \quad (2)$$

$$K_м=\frac{l_{00l}}{C},$$

где $I_м$ — интенсивность дифракции в максимуме ($\varphi_м$) рефлекса с полушириной $\Delta\varphi_м$; $a(\varepsilon)/a(0)$ — коэффициент, учитывающий изменение количества микрофибрилл в облучаемом объеме полимера от величины относительного удлинения (ε); $V_к(\varepsilon)$ —объем кристаллита с плотностью $\rho_к(\varepsilon)=$

$=\rho_к(0)$; $\rho_в$ – плотность внутрифибриллярной прослойки; $K_м$ – кристалличность микрофибриллы, l_{001} – размер кристаллита (вдоль фибриллы); C – длина большого периода.

В работе [1] $\frac{a(\varepsilon)}{a(0)}=\frac{1}{(1+\varepsilon)^{1/4}}$, что соответствует предположению о сохранении объема полимера при растяжении. При выводе уравнения (1) использовали приближение [1] $\sin \pi K_м=4K_м(1-K_м)$ и зависимость [7]

$$J_м\sim(\rho_к-\rho_в)^2V_k^2\frac{\varphi_м}{\Delta\varphi}\sin(\pi K_м)$$

Следует отметить, что формула (2) справедлива, когда речь идет о чисто одноосном растяжении сплошного образца, т. е. длина образца должна намного превышать его поперечные размеры, чтобы не сказывалось влияние зажимов. Для выпускаемой промышленностью малоугловой рентгеновской установки типа КРМ-I наиболее удобными в подобных экспериментах будут образцы в виде нитей, намотанных на рамку. Для них $\frac{a(\varepsilon)}{a(0)}=\frac{1}{(1+\varepsilon)^{1/2}}$. В формулу (1) необходимо также ввести коэффициент, учитывающий изменение толщины d полимера и соответственно степени ослабления рентгеновского пучка при растяжении

$$\beta=\sqrt{\frac{\exp[-\gamma d(1-\mu\varepsilon)]}{\exp(-\gamma d)}}=\exp\left(\frac{1}{2}d\mu\varepsilon\right).$$

Для обычно встречающихся параметров $e^{-\gamma d}\sim 1/3$; $\mu\sim 0{,}4$; $\varepsilon\sim 0{,}07$ получим $\beta\sim 1{,}017$, и его можно не учитывать при вычислениях.

Экспериментальные данные работы [1] позволяют упростить уравнение (1) с учетом того, что измерения показали

$$V_к(\varepsilon)=V_к(0);\ \Delta\varphi(\varepsilon)=\Delta\varphi(0);\ K_м(\varepsilon)=K_м(0)/1+\varepsilon;\ \varphi_м(\varepsilon)=\varphi_м(0)/1+\varepsilon \quad (3)$$

Подставляя выражение (3) в формулу (1) получим

$$J_м=\frac{1+\varepsilon-K_м(0)}{(1+\varepsilon)^3(1-\mu\varepsilon)^{1/2}[1-K_м(0)]}\cdot\frac{\rho_к-\rho_в(\varepsilon)}{\rho_к-\rho_в(0)} \quad (4)$$

Отсюда следует

$$\rho_в(\varepsilon)=\rho_к-n(\varepsilon)[\rho_к-\rho_в(0)] \quad (5)$$

$$n(\varepsilon)=J_м(\varepsilon)\frac{(1+\varepsilon)^3(1-\mu\varepsilon)^{1/2}[1-K_м(0)]}{1+\varepsilon-K_м(0)}$$

На рис. 2 (кривая *1*) представлена зависимость $\rho_в(\varepsilon)$, построенная по данным [1] $\rho_к=1{,}23$ г/см^3; $K_м(0)=0{,}72$; $\mu=0{,}48$ (соответствует сохранению объема полимера V для $\varepsilon=5\%$ и совпадает со значением μ для поликапроамида, приведенными в работе [5, с. 130]). Величина $\mu=0{,}48$ получена из зависимости $V(\varepsilon)=V(0)(1+\varepsilon)(1-\mu\varepsilon)^2$, использованной здесь вместо обычно употребляемого приближенного линейного уравнения $V(\varepsilon)=V(0)[1+\varepsilon(1-2\mu)]$, которое для $V(\varepsilon)=V(0)$ приводит к $\mu=0{,}5$. Значения $J(\varepsilon)$ восстановлены по формуле [1] $J_м(\varepsilon)=\frac{7+1}{(1+\varepsilon)^{2{,}25}}$; $\beta_в(0)=0{,}9\rho_к$ в соответствии с оценками работы [2, с. 102]. На том же рисунке приведены зависимости (кривые *2*, *3*)

$$\rho_в(\varepsilon)=\frac{\rho_в(0)}{1+\frac{\varepsilon}{1-K_м(0)}}, \quad (6)$$

что соответствует предположению об отсутствии втягивания макромоле-

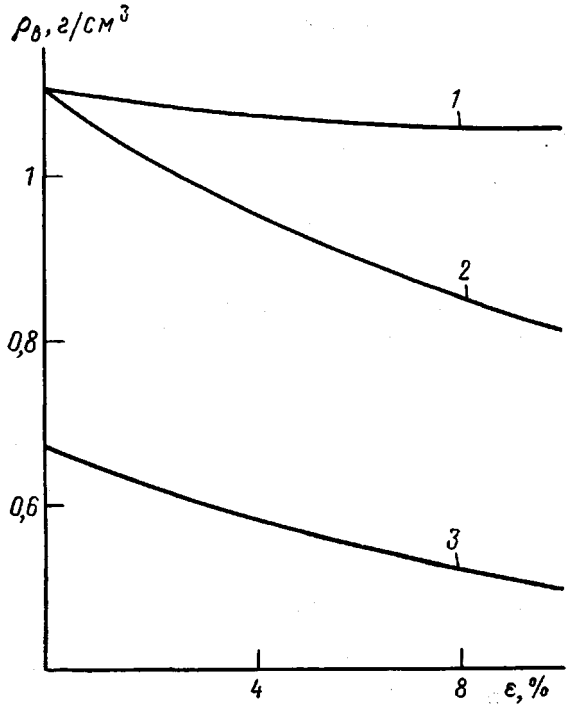


Рис. 2. Зависимость плотности внутрифибриллярных аморфных прослоек $\rho_в$ от степени упругого растяжения ε полимера. *1* – расчет по уравнению (1); *2*, *3* – по уравнению (6). $\rho_в$ нерастянутого полимера принята равной 0,9 $\rho_к$ [2] (*1*, *2*) и 0,55 $\rho_к$ [1] (*3*)

кул во внутрифибриллярные промежутки [1] (расчеты по уравнениям (5) и (6) совпадают при $\rho_в(0)=0{,}55\ \rho_к$ – зависимость *3* на рис. 2).

Кривая *1* на рис. 2 показывает, что плотность внутрифибриллярных промежутков при упругом растяжении уменьшается незначительно. Заниженные значения этой плотности, которые дает уравнение (6), должны приводить к аномально высоким плотностям межфибриллярных прослоек $\rho_м$. Расчет по формуле

$$\rho_м(\varepsilon)=\rho_м(0)\frac{w_м(0)}{w_м(0)-\dfrac{\varepsilon}{1-K_м(0)}w_в(0)}$$

(справедливой при сохранении при растяжении объема всего образца, его кристалличности и соответственно суммарной массы и объема обеих его аморфных составляющих) даже в случае $\rho_м(0)=\rho_в(0)=9\rho_к$ ведет к нереальному соотношению $\rho_м(\varepsilon=0{,}1)>\rho_к$. Оценку провели для относительных объемов w_i составляющих полимера, полученных для ПЭ [8], i принимает значения к, в, м, относящиеся к кристаллической, внутри- и межфибриллярной аморфным составляющим полимера соответственно

$$w_м(0)=0{,}27;\ w_в(0)=0{,}29;\ K_м=0{,}6;\ w_к=0{,}44$$

Таким образом, использование соотношения интенсивностей малоуглового рассеяния до и после упругого растяжения полимера, предложенное в работе [1], без дополнительных предположений о массообмене в аморфной составляющей свидетельствует о втягивании макромолекул из межфибриллярного пространства во внутрифибриллярные аморфные прослойки и сохранении высокой плотности аморфной составляющей по всему полимеру независимо от степени упругого растяжения.

Следует отметить, что нельзя исключить возможного сохранения или даже некоторого увеличения плотности внутрифибриллярного аморфного промежутка при упругом растяжении за счет ориентации его макромолекул и вдавливании более плотного вещества из межфибриллярного про-

странства. При этом может расти интенсивность малоуглового рефлекса за счет множителя

$$\frac{K_м(\varepsilon)[1-K_м(\varepsilon)]}{K_м(0)[1-K_м(0)]}>1 \quad \text{при} \quad K_м(0)>0{,}5$$

Одновременно может увеличиться и способность полимера сорбировать иод, если уменьшится плотность аморфной составляющей в межфибриллярных промежутках.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА И ДОПУСТИМЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПЛОТНОСТИ МЕЖ- И ВНУТРИФИБРИЛЛЯРНЫХ АМОРФНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Среди работ по определению характеристик аморфной фазы полимеров большинство посвящено структуре внутрифибриллярных промежутков (см. библиографию к разделу 1.2.3 [5]). Получение сведений о межфибриллярных прослойках встречается с намного большими трудностями.

В данном разделе будет показано, что по данным о кристалличности ориентированного полимера и его средней плотности можно оценить объемы, занимаемые двумя его аморфными составляющими, а также интервал допустимых значений их плотностей. Для этого рассмотрим систему уравнений, определяющих кристалличность (общую и микрофибрилл) и среднюю плотность полимера:

$$\begin{gathered} m_0=m_к+m_в+m_м \\ V_0=V_к+V_в+V_м \\ K_0=m_к/m_0 \\ K_м=\frac{V_к}{V_к+V_в} \\ V_0\rho_0=m_0=\rho_к V_к+\rho_в V_в+\rho_м V_м, \end{gathered} \tag{7}$$

где K_0, $K_м$ — кристалличности общая и микрофибрилл соответственно; m, V, ρ — масса, объем и плотность различных составляющих полимера: о, к, в, м — индексы, относящиеся ко всему образцу, кристаллической, внутри- и межфибриллярным аморфным составляющим полимера соответственно.

Определить K_0 можно по большеугловой дифракции или из калориметрических измерений. В работах [6, 9] считали, что из калориметрических измерений определяется $K_0=V_к/V_0$, что нам представляется справедливым только для серии образцов, у которых одинаковая средняя плотность аморфной фазы. Это имеет место в указанных работах, так как там теплота плавления полимера пропорциональна его средней плотности. В общем случае это неверно, поскольку, если у образца изменится плотность аморфной составляющей при $m_к$=const, то теплота плавления его кристаллической фазы не уменьшится, в то время как $V_к/V_0$ изменится.

Решая совместно первые четыре уравнения (7), легко выразить относительные объемы w_i, занимаемые различными составляющими полимера, через величины, определяемые прямым экспериментом

$$\begin{gathered} w_к=\frac{V_к}{V_0}=\frac{K_0\rho_0}{\rho_к} \\ w_в=\frac{V_в}{V_0}=\frac{K_0\rho_0}{\rho_к}\left(\frac{1}{K_м}-1\right) \\ w_м=\frac{V_м}{V_0}=1-\frac{K_0\rho_0}{K_м\rho_к} \end{gathered} \tag{8}$$

Подставив V_i из выражения (8) в последнее из уравнений (7), получим линейное уравнение, связывающее $\rho_в$ и $\rho_м$, которое можно записать двумя

Таблица 1

Параметры структуры ПА в свободном состоянии и при упругом растяжении

ε, %	K_0	$K_м$	ρ_0, г/см³	$\rho_к$, г/см³
0	0,6	0,72	1,145	1,23
10	0,6	0,65	1,141	1,23

Примечание. $\rho_0(\varepsilon)=\dfrac{\rho_0}{(1+\varepsilon)(1-\mu\varepsilon)^2}$; K_0, ρ_0, $\mu=0{,}48$, не приведенные в работе [1], взяты нами из работы [5]. Подобная замена позволяет говорить только о качественной оценке интервала значений $\rho_в$ и $\rho_м$.

Таблица 2

Относительный объем и плотность различных составляющих ПА

ε, %	$w_к$	$w_в$	$w_м$	Нижняя граница		$\rho_в$	$\rho_м$
				$\rho_в$	$\rho_м$		
0	0,56	0,22	0,22	$0{,}69\rho_к$	$0{,}69\rho_к$	$0{,}9\rho_к$	$0{,}79\rho_к$
10	0,56	0,30	0,14	$0{,}76\rho_к$	$0{,}48\rho_к$	$0{,}87\rho_к$	$0{,}76\rho_к$

эквивалентными способами

$$\rho_в w_в+\rho_м w_м=\rho_0-\rho_к w_к$$

$$\rho_в\frac{K_0}{\rho_к}\left(\frac{1}{K_м}-1\right)+\rho_м\left(\frac{1}{\rho_0}-\frac{K_0}{K_м\rho_к}\right)=1-K_0 \qquad (9)$$

Из этого уравнения аналитически или графически можно получить нижнюю границу допустимых значений плотностей различных аморфных составляющих полимера, подставляя последовательно вместо $\rho_в$ и $\rho_м$ их максимально возможное значение $\rho_к$.

Подобные оценки для пленки ПА (по данным работы [1], табл. 1) приведены в табл. 2. Располагая точным значением $\rho_в(0)$ и вычислив $\rho_в(\varepsilon)$ по уравнениям (1) и (5), можно получить по уравнению (9) точную величину $\rho_м(\varepsilon)$ (в табл. 2 приведены результаты вычислений в предположении $\rho_в(0)=0{,}9\rho_к$.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МЕЖ- И ВНУТРИФИБРИЛЛЯРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Данный раздел развивает подход, примененный в работах [6, 9] для определения плотности аморфной фазы полимера. В этих работах плотность кристаллитов и усредненная плотность аморфной части $\rho_а$ определялись из двух уравнений

$$(\rho_к-\rho_а)^2 w_к(1-w_к)=\overline{\Delta\rho^2}$$
$$\rho_к w_к+\rho_а(1-w_к)=\rho_0,$$

где $\overline{\Delta\rho^2}$ — среднеквадратическая флуктуация плотности.

Считая, что аморфная часть полимера состоит из двух составляющих с различной плотностью, эти уравнения следует переписать в виде

$$\sum_{i,j}(\rho_i-\rho_j)^2 w_i w_j=\overline{\Delta\rho^2} \qquad (10)$$

$$\sum_i \rho_i w_i=\rho_0, \qquad (11)$$

где индексы i, j принимают значения к, в, м, относящиеся к кристаллической и аморфной (внутри- и межфибриллярной) составляющим полимера.

Если $\rho_к$ определить независимо из большеугловой дифракции, а w_i по формулам (8), то из уравнений (10), (11) можно определить $\rho_в$ и $\rho_м$.

Вместо выражения (10) удобнее применять эквивалентные уравнения

$$\sum_i (\rho_i-\rho_0)^2 w_i=\overline{\Delta\rho^2} \quad \text{или} \quad \sum_i \rho_i^2 w_i=\rho_0^2+\overline{\Delta\rho^2}.$$

Решением уравнения (10), (11), переписанных в виде

$$\rho_в^2 w_в+\rho_м^2 w_м=d=\rho_0^2+\overline{\Delta\rho^2}-\rho_к^2 w_к$$

$$\rho_в w_в+\rho_м w_м=c=\rho_0-\rho_к w_к$$

будет

$$\rho_в=\frac{\frac{w_в}{w_м}c\pm\sqrt{\left(\frac{w_в}{w_м}c\right)^2-w_в\left(1+\frac{w_в}{w_м}\right)\left(\frac{c^2}{w_м}-d\right)}}{w_в\left(1+\frac{w_в}{w_м}\right)} \qquad (12)$$

$$\rho_м=\frac{c-w_в\rho_в}{w_м}$$

Пользуясь данными работы [6], можно оценить плотность различных компонент аморфной составляющей ПЭ после упругого растяжения как по формуле (12), так и методом относительных измерений по уравнению (1).

Характеристики образцов ПЭ (ПЭНД и ПЭМ) и часть исходных параметров для вычислений по выражениям (1), (12) содержатся непосредственно в работе [6] (ρ_0, K_0 – табл. 1 [6]), остальные были получены после следующих вычислений:

$$\rho_0(\varepsilon)=\frac{\rho_0(0)}{(1+\varepsilon)(1-\mu\varepsilon)^2}, \qquad K_0(\varepsilon)=K_0(0)\frac{l_{002}(\varepsilon)l_{110}^2(\varepsilon)}{l_{002}(0)l_{110}^2(0)}$$

$$C(0)=\frac{\lambda}{\varphi_м(0)}, \qquad C(\varepsilon)=C(0)(1+\varepsilon); \qquad K_м(\varepsilon)=\frac{l_{002}}{C(\varepsilon)}$$

$$J(\varepsilon)=\frac{F(\varepsilon)}{(1+\varepsilon)^{2,25}}, \qquad \overline{\Delta\rho^2}=\overline{\Delta\eta^2}/(0{,}571)^2 \text{ или } \overline{\Delta\rho^2}=K_0(1-K_0)(\rho_к-\rho_а)^2,$$

где l_{hkl} – размеры кристаллитов ПЭ; λ=1,54 Å – длина волны рентгеновского излучения; C – длина большого периода; $F(\varepsilon)$ – функция, вычисленная в работе [6] по $J(\varepsilon)$; $\overline{\Delta\eta^2}$ – среднеквадратичная флуктуация электронной плотности.

Исходными данными для этих преобразований служили результаты, сведенные в таблицу и рисунок работы [6]. (При вычислении $\overline{\Delta\rho^2}$ там принималось $w_к=K_0$. Для ПЭМ с кратностью вытяжки, равной 8, $\rho_а(\varepsilon)$ аппроксимировали прямой параллельной зависимости для кратности вытяжки, равной 9.) Вначале для всех вычислений принимали $\rho_к(\varepsilon)=\rho_к(0)=$ =0,999 г/см³ [9]. Оказалось, что при этом значении $\rho_к$ уравнения (12) для ПЭМ не имеет решений (отрицательное число под знаком корня). Поэтому для ПЭМ использовали величину $\rho_к$, взятую из работы [6], что должно быть ближе к ее истинному значению. Подготовленные таким образом данные сведены в табл. 3, а результаты вычислений – в табл. 4.

Поскольку значения μ в работе [6] не приведены, расчеты выполнены для различных значений: μ=0,475 – сохранение объема полимера при упругом растяжении (ε=7%); 0,33; 0,46 – значения μ для различных ПЭ нитей [5, с. 130]; μ=0 – растяжение при сохранении поперечных размеров.

Таблица 3

Исходные данные для вычисления параметров структуры ПЭ с кратностью вытяжки, равной 8 [6]

Образец *	$K_о$	$K_м$	$\rho_к$, г/см³	$\overline{\Delta\rho^2}\cdot10^{-3}$; $(г/см^3)^2$	$J(\varepsilon)\frac{V_к(0)}{V_к(\varepsilon)}$	Модель
ПЭНД	0,6	0,82	0,999	2,98	–	
ПЭМ	0,62	0,78	0,987	1,81	–	
ПЭНД-7	0,36	0,73	0,999	2,84	1,782	$V_к(\varepsilon) \neq V_к(0)$
ПЭМ-7	0,29	0,71	0,987	3,23	2,684	
ПЭНД-7	0,6	0,77	0,999	2,84	1,0735	$V_к(\varepsilon) = V_к(0)$
ПЭМ-7	0,62	0,73	0,987	3,23	1,265	

* Здесь и в табл. 4 цифра 7 в названии образца обозначает, что он упруго растянут на 7%.

Таблица 4

Параметры структуры ПЭ

Образец, модель	μ	$w_к$	$w_в$	$w_м$	$\rho_{м1}$	$\rho_{в1}$	$\rho_{в1}(\varepsilon)$	$\rho_{в2}(\varepsilon)$	$\rho_{в2}$	$\rho_{м2}$
					г/см³			г/см³		
ПЭНД	–	0,57	0,12	0,31	0,903	0,862	—	–	0,921	0,880
ПЭНД-7	0	0,32	0,12	0,56	–	–	0,808	0,890	–	–
	0,33	0,34	0,12	0,54	0,914	0,835	0,810	0,891	0,964	0,885
$V_к(\varepsilon) \neq V_к(0)$	0,46	0,34	0,13	0,53	0,950	0,824	0,811	0,892	1,028	0,902
	0,475	0,34	0,13	0,53	0,954	0,824	0,811	0,892	1,034	0,904
ПЭНД-7	0	0,54	0,16	0,30	–	–	0,870	0,926	–	–
	0,33	0,56	0,17	0,27	–	–	0,872	0,927	–	–
$V_к(\varepsilon) = V_к(0)$	0,46	0,57	0,17	0,26	–	–	0,872	0,927	–	–
	0,475	0,57	0,17	0,26	0,895	0,886	0,872	0,927	0,897	0,888
ПЭМ	–	0,60	0,17	0,23	0,915	0,885	—	–	0,919	0,890
ПЭМ-7	0	0,26	0,11	0,63	–	–	0,745	0,827	–	–
	0,33	0,28	0,11	0,61	0,936	0,787	0,748	0,829	1,037	0,889
$V_к(\varepsilon) \neq V_к(0)$	0,46	0,28	0,12	0,60	0,964	0,797	0,749	0,830	1,077	0,910
	0,475	0,28	0,12	0,60	0,967	0,799	0,749	0,830	1,080	0,912
ПЭМ-7	0	0,56	0,21	0,23	–	–	0,867	0,908	–	–
	0,33	0,59	0,22	0,19	–	–	0,869	0,909	–	–
	0,46	0,6	0,22	0,18	0,960	0,846	0,869	0,909	0,949	0,845
$V_к(\varepsilon) = V_к(0)$	0,475	0,6	0,22	0,18	0,970	0,847	0,869	0,909	0,957	0,834

Примечание. $\rho_в(\varepsilon)$ — получены по формуле (1), ρ_{ij} — по уравнению (12).

При уменьшении кристаллита в упруго растянутом полимере, весьма вероятно, что его демонтированная часть сохраняет большую плотность, чем окружающая ее аморфная составляющая. Вычисления для случаев $V_к(\varepsilon) \neq V_к(0)$; $V_к(\varepsilon) = V_к(0)$ являются предельными для модели появления непрерывного перехода плотности кристаллит — аморфная часть в упруго растянутом полимере (табл. 4).

Для нерастянутого полимера мы принимаем, как и в работах [6, 9], модель скачкообразного изменения плотности кристаллит — аморфная часть.

Уравнение (12) при малых μ не имеет решения (отрицательное число под знаком квадратного корня). Остальные результаты практически не зависят от μ (табл. 4).

Все значения плотности аморфных составляющих независимо от метода вычислений отличаются от $\rho_к$ не более, чем на 20%, что соответствует оценкам другими методами [2, с. 102]. Между собой решения уравнений

(1) и (12) для $\rho_в(\varepsilon)<\rho_м(\varepsilon)$ различаются на 1,5–6%. (Если в формуле (1) при $V_к(0)\neq V_к(\varepsilon)$ не учитывать множитель $V_к(0)/V_к(\varepsilon)$ различие возрастает до 12%.)

Уравнение (12) имеет по два решения для $\rho_в$ и $\rho_м$, одно соответствует традиционным представлениям $\rho_в<\rho_м$, второе – $\rho_в>\rho_м$, вероятно, следует отбросить для модели $V_к(\varepsilon)<V_к(0)$, так как при этом получается $\rho_в>\rho_к$. В модели $V_к(\varepsilon)=V_к(0)$ требование $\rho_к>\rho_в$ при $\rho_в>\rho_м$ не нарушается, и данное решение не только соответствует условиям формул (10) и (11), но может обеспечить увеличение сорбции иода при растяжении образца за счет уменьшения плотности одной из компонент аморфной составляющей (табл. 4). Выяснению, какая модель ближе к реальности, может помочь дополнительный эксперимент по сравнению величин продольных размеров кристаллитов, полученных раздельно из большеугловых и малоугловых [10] измерений.

Для оценки значимости различия величин $\rho_в$, определенных по уравнениям (1) и (12), следует оценить погрешность эксперимента. Измерения $\rho_о$, $\rho_к$ обычно проводятся с точностью 0,001 г/см^3 [11, 12]. Относительная ошибка измерения теплоты плавления [9] ~2,5%, что дает для $K_о$~ ~5% (при $K_о\approx0{,}6$ абсолютная погрешность $K_о-\Delta K_о\approx0{,}03$). Величины C и l_{hkl} редко измеряются с точностью лучшей, чем 5 Å. Это приводит для их значений из работы [6] к погрешности $\Delta K_м\approx0{,}03$. Расчет на ЭВМ для ПЭМ показал, что при $\Delta K\approx0{,}03$ (это более значимо, чем $\Delta\rho_о$, $\Delta\rho_к$) $\Delta\rho_в\approx$ $\approx0{,}015$ г/см^3 (выражение (12)), а вычисления для ПЭМ – 7 ($\mu=0{,}475$) по уравнению (1) дали оценку $\Delta\rho_в(\varepsilon)\approx0{,}04$ г/см^3.

Таким образом, применение методов абсолютной и относительной регистрации малоуглового рентгеновского рассеяния приводит с точностью эксперимента к одинаковым значениям плотностей $\rho_в$ аморфных составляющих упруго растянутых образцов ПЭ. (В табл. 4 оставлено такое же количество значащих цифр ρ, как и в работе [6].)

Кроме погрешности, связанной с процессом измерения общей кристалличности, существует неопределенность $K_о$, зависящая от особенностей структуры полимера. Так, на теплоту плавления, по которой может определяться $K_о$ [6], влияет размер и дефектность кристаллитов, а также строение окружающей их аморфной составляющей. Следует ожидать, что для серий близких по структуре образцов, когда для них удается определить аппроксимацией теплоту плавления полностью кристаллического полимера (как это имело место в работе [6], неопределенность величины $K_о$ будет незначительной.

В заключение необходимо отметить, что применение методики, изложенной в разделе 3, возможно только для образцов, не содержащих микропоры (добавляется дополнительное неизвестное в уравнениях (10), (11), а также появляется погрешность в определении $\overline{\Delta\rho^2}$ из-за перекрытия части рассеяния первичным пучком). Кроме того, для использования обеих методик (разделы 1, 3) необходимо, чтобы малоугловое рассеяние имело форму меридионального штриха, так как только для этой формы рассеяния выведена точная зависимость его интенсивности от параметров микрофибрилл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куксенко В. С., Слуцкер А. И.* // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 3. С. 838.
2. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 239 с.
3. *Бресткин Ю. В., Гинзбург Б. М., Курбанов К. Б.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1749.
4. *Гинзбург Б. М., Султанов Н., Курбанов К. Б., Туйчиев Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 1993.
5. *Перепелкин К. Е.* Структура и свойства волокон. М., 1985. 208 с.
6. *Озерин А. П., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1061.
7. *Слуцкер Л. И.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 262.
8. *Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А., Иванчев С. С.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 5. С. 359.

9. *Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 19. № 9. С. 2128.
10. *Цванкин Д. Я.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2078, 2083.
11. *Калиновски Е., Урбанчик Г. В.* Химические волокна. М., 1966. С. 179.
12. *Мартынов М. А., Вылегжанина К. А.* Рентгенография полимеров. Л., 1972. С. 55.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт текстильных материалов

Поступила в редакцию
10.05.90

R. L. Khalfin

DETERMINATION OF THE VOLUME AND DENSITY OF INTER- AND INTRA-FIBRILLAR COMPONENTS IN PARTIALLY CRYSTALLINE POLYMERS

Summary

The dependence of the intensity of the small-angle X-ray scattering on the degree of elastic stretching of a polymer has been adjusted. The use of this dependence without additional assumptions about the mass exchange in the amorphous component results in the conclusion about the high density of the intrafibrillar amorphous component in all the polymer independently on the degree of elastic stretching. The formulae for the calculation of the relative volumes of inter- and intra-fibrillar amorphous components are derived. The method of determination of the density of inter- and intra-fibrillar amorphous components from the data of small-angle X-ray difraction (in absolute unities) is proposed. The coincidence of results of determination of the density of intra-fibrillar amorphous layers in elastic-stretched samples by measuring in absolute and relative unities is shown for PE.