

УДК 678.01:53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ, АМОРФНЫХ
ОБЛАСТЕЙ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПРИ ПОМОЩИ
БОЛЬШОГО ПЕРИОДА

Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин

Известно, что волокна, пленки и блоки из кристаллизующихся полимерных материалов практически никогда не бывают полностью кристаллическими, а содержат то или иное количество аморфной фазы. Наличие в полимерах областей с различной степенью упорядоченности в расположении макромолекул является характерным признаком, во многом определяющим механические и тепловые свойства данного образца полимера. При изучении аморфно-кристаллической структуры полимеров важно знать не только соотношение между количеством областей с различной степенью упорядоченности, но и размеры и форму этих областей.

Соотношение между количеством различных областей в структуре, т. е. степень кристалличности, определяется различными методами: рентгеновским, ИК-спектроскопии, по плотности и методом ядерного магнитного резонанса [1, 2]. В основе обычно применяемого рентгеновского метода лежит сравнение интенсивности аморфного гало с интенсивностью кристаллических рефлексов.

В работах [3, 4] предложен новый способ определения кристалличности полимеров. Этот способ основан на использовании рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. При рассеянии под малыми углами у большинства кристаллических полимеров наблюдается дифракционный максимум, которому соответствует так называемый большой период. Для неориентированных полимеров рефлекс под малыми углами имеет форму кольца. В случае ориентированных волокон и пленок малоугловой рефлекс, как правило, располагается на меридиане текстуррентгенограммы и, следовательно, большой период соответствует чередованию участков с различной электронной плотностью вдоль направления оси текстуры. Так как это направление обычно совпадает с направлением молекулярных цепей, то большой период направлен вдоль молекулярных цепей [5].

Предложенный метод основан на фибрillлярной модели кристаллического полимера, причем предполагается, что фибриллы имеют сложное строение и состоят из кристаллических и аморфных областей. В предложении о статистически беспорядочном распределении кристаллитов вдоль фибриллы рассчитаны интенсивности рассеяния и получены градуировочные кривые, пользуясь которыми из распределения интенсивности вдоль меридиана малоугловой текстуррентгенограммы можно вычислить средние размеры кристаллических и аморфных областей и, следовательно, получить процент кристалличности. Полученная таким образом оценка характеризует лишь степень кристалличности фибрилл. Если какая-либо часть полимера не входит в фибрillлярную структуру, ее вклад

Результаты обработки кривых малоуглового рассеяния

Образец, №	Характеристика образца	Температура отжига, °С	$d, \text{ Å}$	$q_{\text{A}-1}^{104}, \text{ Å}^{-1}$	100р	\bar{x}_M	$k, \%$	$a, \text{ Å}$	$l, \text{ Å}$	$c, \text{ А}$	Плотность $\rho, \text{ g/cm}^3$	Степень кристалличности по плотности, %	
												Рефлекс 140	Рефлекс 10,0
1	Волокна полипропилена, вытнутые на 500%	—	184	10,0	20,0	1,080	70	139	59	198	0,906	65	—
2	Исходное	100	180	10,7	20,8	1,085	69	135	60	195	—	—	—
3	Отжиг внатянутом состоянии	130	192	9,40	19,5	1,080	70	145	62	207	—	—	—
4	»	»	165	243	6,32	16,4	1,070	73	190	70	260	—	—
5	Ориентированные пленки капрона	167	396	3,63	15,3	1,060	75	315	105	420	0,915	75	11,6
6	Исходная	—	68	34,6	23,6	1,09	67	50	24	74	1,140	—	107
7	Отжиг внатянутом состоянии	150	80	25,5	24,2	1,08	69	59	27	86	—	—	113
8	»	170	89	26,0	25,6	1,09	65	63	34	97	1,452	—	113
9	»	190	100	19,2	20,8	1,08	69	75	33	108	—	—	104
10	»	210	98	21,4	21,8	1,09	68	73	34	107	—	—	51

в степень кристалличности не учитывается.

Известно, что в ряде полимеров большой период пока не наблюдался (политетрафторэтилен, целлюлоза, поликарилонитрил). В этих случаях структура, очевидно, состоит из однородных фибрill, внутри которых нет областей с различной плотностью, и кристалличность таких полимеров не может быть оценена при помощи большого периода.

Целью данной работы являлась первая экспериментальная проверка результатов теоретических расчетов [3, 4]. Степень кристалличности, вычисленная из рентгенограмм под малыми углами, сравнивалась с оценкой кристалличности, полученной некоторыми другими методами.

Эксперимент и методика обработки экспериментальных данных

В качестве объекта исследования были выбраны две серии образцов. Одну серию составляли вытянутые на 500% волокна полипропилена. Другая серия состояла из ориентированных капроновых пленок ПК-4. Волокна полипропилена и пленки капрона отжигали в течение 2 час. при различных температурах в натянутом состоянии. Для предотвращения окисления отжиг капроновых пленок проводили в вакууме. Характеристики образцов и температуры отжига приведены в таблице.

При изучении малоуглового рассеяния рентгеновых лучей использовали камеру Кратки с ионизационной регистрацией (счетчик Гейгера) и островокусную рентгеновскую трубку с медным анодом (Ni-фильтр). Методика съемки была описана ранее [6, 7].

Кривые интенсивности и малоугловые фоторентгенограммы показали, что во всех случаях имеется малоугловой рефлекс в форме штриха на меридиане рентгенограммы. Было получено распределение интенсивности малоуглового рассеяния вдоль оси текстуры. В качестве примера на рис. 1, а, б и 2, а приведены кривые распределения интенсивности для двух образцов капроновой пленки и одного образца полипропиленового волокна. На этих же рисунках

показано отделение фона от малоуглового рефлекса. Как видно из рисунков, фон на рентгенограмме отделялся прямой линией. Строго говоря, отделение малоуглового рефлекса от фона, обусловленного микропорами и, может быть, вторичными брэгговскими отражениями, неоднозначно. Не вызывает сомнений только тот факт, что интенсивность фона монотонно убывает с увеличением угла рассеяния. Поэтому можно допустить, что в случае асимметричной кривой малоуглового максимума линия истинного фона проходит примерно параллельно прямой, показанной на рис. 1 и 2. С другой стороны, анализ теоретических кривых [4] показывает, что конечные результаты не зависят от того, берем ли мы полуширину рефлекса от нулевого фона или используем максимум, отделенный от фона. Поэтому разумно в первом приближении предположить, что влияние шостороннего рассеяния сводится к возрастанию интенсивности малоуглового рассеяния примерно на одну и ту же величину в области максимума. В этом случае отделение фона достаточно однозначно. В случае каприна фон очень слабый и поправку можно не вводить. На рис. 2, б показан рефлекс после отделения фона.

При расчетах степени кристалличности используется полуширина максимума. Из инструментальных факторов на полуширину наибольшее влияние оказывают монохроматичность излучения, ширина первичного пучка и высота приемной щели счетчика. Монохроматичность излучения проверяли следующим образом. Счетчик устанавливали на малоугловой дифракционный максимум. При таком положении счетчика измеряли ослабление интенсивности при экранировке алюминиевой фольгой. Таким образом находили зависимость логарифма интенсивности от толщины фольги и определяли коэффициент линейного поглощения μ . Такие же измерения проводили со стороны больших и меньших углов (рис. 3).

Как видно из рис. 3, точки достаточно хорошо укладываются на прямую линию с $\mu = 110 \text{ см}^{-1}$. Это значение соответствует теоретическим расчетам. В случае полипропилена получаются аналогичные результаты. Эти данные дают основание утверждать, что излучение достаточно монохроматично. Измерения показали, что полуширина первичного пучка составляет $1,5'$. Поэтому его влияние учитывалось только для самых узких максимумов. Поскольку формы первичного пучка и малоуглового рефлекса близки к гауссовой кривой, поправка на ширину первичного пучка вводилась по формуле

$$\Delta^2 = \Delta_1^2 - \Delta_2^2.$$

Здесь Δ_1 — экспериментальная ширина, Δ_2 — ширина первичного пучка и Δ — истинная ширина рефлекса.

В эксперименте входная щель счетчика имела высоту — $2'$. Проверка со щелью $0,9'$ показала, что размер щели в $2'$ практически не влияет на форму максимума.

Обработку кривых распределения интенсивности проводили в соответ-

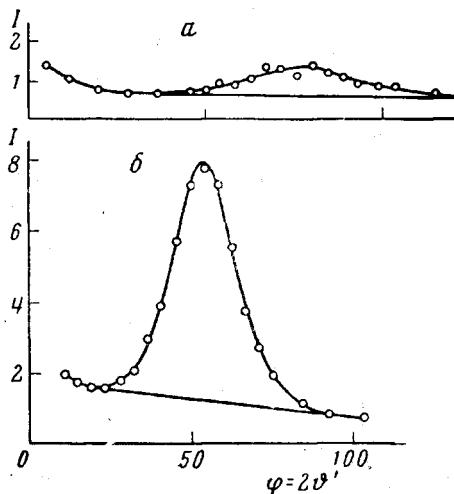


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния вдоль оси текстуры:

а — образец № 6; б — образец № 10
(таблица)

ствии с процедурой, разработанной в [4]. Определяли величину большого периода d , полуширину рефлекса q и при помощи градуировочных кривых (рис. 7, работы [4]) находили величины $100 p$, x_m , k и далее средние размеры кристаллита — a , аморфной области — l и периода вдоль оси фибриллы — $c = a + l$.

Для сравнения с результатами, полученными из малоуглового рассеяния, изменение кристалличности определяли по дифракции под большими углами и по плотности. Для полипропиленовых волокон оценивали инте-

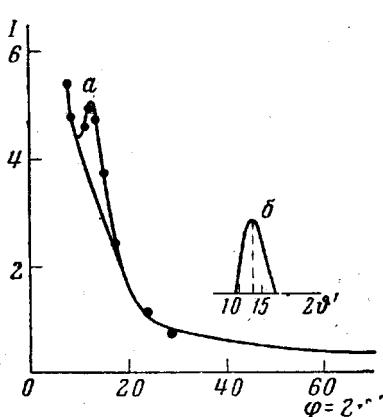


Рис. 2

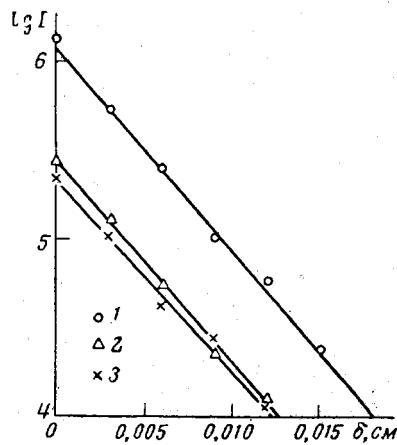


Рис. 3

Рис. 2. а — Кривая малоуглового рассеяния вдоль оси текстуры (образец № 5), б — дифракционный максимум рис. 2, а после отделения фона

Рис. 3. Зависимость логарифма интенсивности от толщины фольги для образца № 10:

1 — счетчик в центре максимума $2\theta = 54'$; 2 — счетчик при $2\theta = 40'$;
3 — счетчик при $2\theta = 62'$

травильную интенсивность рефлекса 110. Измерение интенсивности слабого аморфного гало в этом случае оказалось затруднительным.

Измерения проводили на дифрактометре УРС-50И. Коллиматор состоял из двух круглых диафрагм диаметром 0,6 мм, удаленных друг от друга на расстояние 100 мм, причем вторая диафрагма, на которую помещали образцы, находилась на оптической оси гониометра. Высота приемной щели счетчика была 20', а ширину выбирали таким образом, чтобы в щель попадал весь рефлекс. Во время съемки счетчик был неподвижен, а образец вращался вокруг первичного пучка. Таким образом, получалась кривая распределения интенсивности рефлекса по азимуту (рис. 4). Площадь, ограниченная этой кривой, характеризует интегральную интенсивность рефлекса.

В случае капрона определение степени кристалличности по сравнению интенсивности рефлексов и гало оказалось невозможным, поскольку при отжиге менялась структура кристаллитов (рис. 5). Поэтому для контроля кристалличности капрона проводили измерение интегральной интенсивности аморфного гало. Пленки помещали на вторую щель таким образом, что ось текстуры составляла с вертикальной осью гониометра 45° в плоскости, перпендикулярной первичному пучку. Это было необходимо для того, чтобы избежать наложения кристаллических рефлексов. Во время съемки образец был неподвижен, а счетчик перемещался со скоростью $0,5^\circ/\text{мин}$. Интенсивность гало оценивали по площади, ограниченной кривой интенсивности.

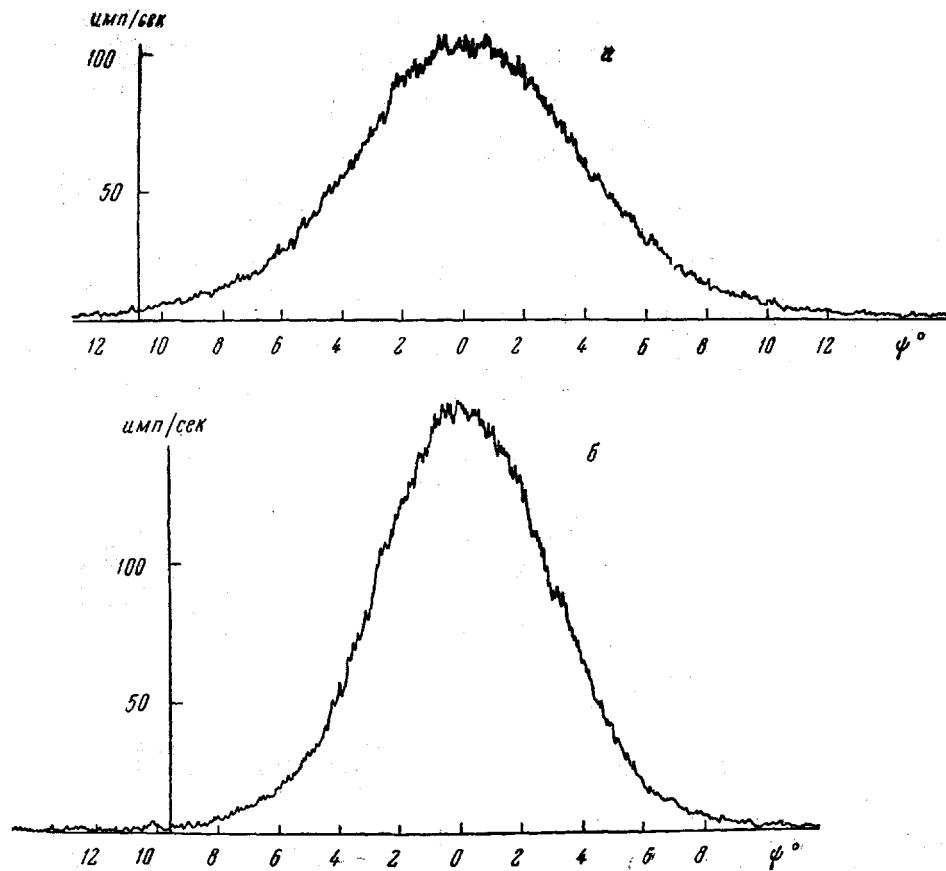


Рис. 4. Кривая азимутального распределения интенсивности рефлекса 110 у полипропилена:

a — образец № 1; *b* — образец № 5

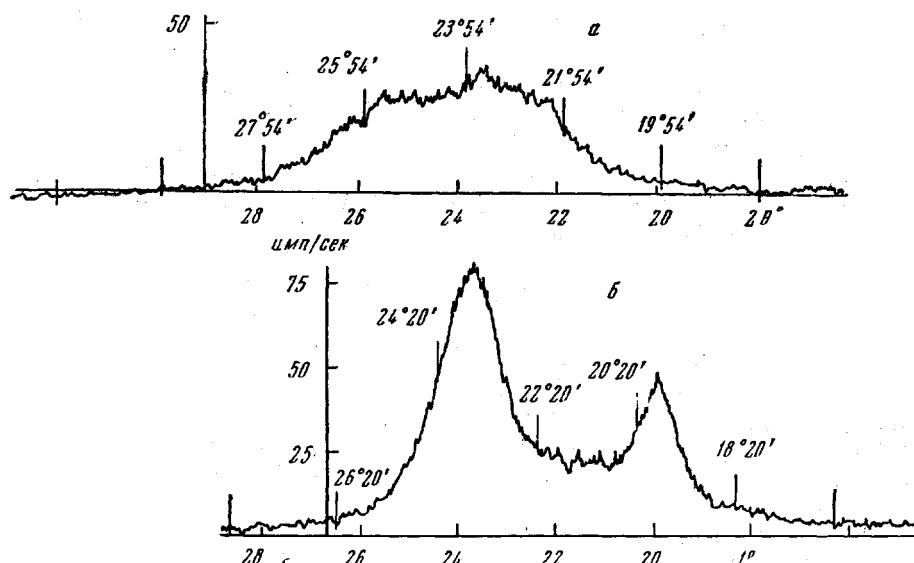


Рис. 5. Распределение интенсивности вдоль нулевой слоевой линии для капрона:

a — образец № 6; *b* — образец № 10

Съемку всех образцов проводили в стандартных условиях. Эксперименты проводили неоднократно и воспроизводимость результатов была хорошей.

Для расчета кристалличности при помощи плотности использована формула:

$$K = (\rho - \rho_a) / (\rho_k - \rho_a).$$

Здесь ρ — экспериментальная плотность, а ρ_k и ρ_a — плотности кристаллитов и аморфных областей.

В соответствии с данными [8], при расчетах было принято для полипропилена $\rho_a = 0,85 \text{ г}/\text{см}^3$ и $\rho_k = 0,936 \text{ г}/\text{см}^3$, а для капрона $\rho_a = 1,09 \text{ г}/\text{см}^3$ и $\rho_k = 1,23 \text{ г}/\text{см}^3$.

Результаты и их обсуждение

Все результаты измерений приведены в таблице вместе с рядом величин, необходимых при расчете [4].

Как видно из таблицы, при температуре отжига 100 и 130° большой период и кристалличность полипропилена практически не меняются. Если же отжиг производится при температурах, близких к точке плавления (165 и 167°), то большой период возрастает более чем вдвое. Размер кристаллитов увеличивается также в 2,2 раза, а средний размер аморфных промежутков возрастает в полтора раза. При этом кристалличность увеличивается немного — на 5%. Одновременно увеличивается плотность образцов и интегральная интенсивность рефлекса 110.

При увеличении температуры отжига капроновых пленок монотонно увеличиваются большой период, размеры кристаллических и аморфных областей, а также плотность. Однако процент кристалличности и интегральная интенсивность аморфного гало остаются практически без изменения.

В связи с тем, что определение кристалличности проводили по формулам [3, 4], полученным при расчете априорно выбранной схемы, нас прежде всего интересует сравнение с результатами, полученными другими методами. Сравнивать можно результаты определения кристалличности. В случае полипропилена оценка кристалличности при помощи большого периода приводит к увеличению k на 5%. Судя по плотности, кристалличность возрастает на 10%. Если принять кристалличность исходного образца 65%, то, судя по интегральной интенсивности рефлекса 110, кристалличность образца № 5 будет 76%.

Можно считать, что эти три цифры удовлетворительно согласуются друг с другом, поскольку увеличение интегральной интенсивности и плотности на 10% может быть вызвано не только изменением кристалличности, но и улучшением степени упорядоченности в расположении макромолекул внутри кристаллитов, которого можно ожидать при росте размеров кристаллитов в два раза.

В случае капрона постоянство величины k хорошо согласуется с тем фактом, что интегральная интенсивность аморфного гало также не меняется. Увеличение плотности в этом случае, очевидно, вызвано переходом от гексагональной к моноклинной структуре кристаллитов, а также, вероятно, и ростом степени упорядоченности в областях с моноклинной структурой. Дифрактометрические кривые, приведенные на рис. 5, показывают, что в процессе отжига происходит изменение в распределении интенсивности вдоль нулевой слоевой линии. В исходной пленке преобладает γ -модификация, а после отжига наблюдаются в основном рефлексы моноклинной модификации. Кроме того, возрастает интенсивность и уменьшается ширина рефлексов. Если не рассматривать увеличение степени упорядоченности в кристаллитах, то переход от γ - к α -модификации связан с увеличением плотности кристаллитов на 6—7%. Поскольку мы не имеем пока возможности точно определить фазовый состав пленки, процент кристалличности вычислялся по плотности только для образца

№ 10, в котором явно преобладает моноклинная модификация с $\rho_k = 1,23 \text{ г/см}^3$.

Следовательно, в случае капрона рост плотности, вероятнее всего, не связан с ростом кристалличности, которая, судя по рентгеновским данным в больших и малых углах, остается постоянной.

На величину плотности влияет не только кристалличность образца, но и поры, межфибриллярные промежутки и др., поэтому естественно, что k превышает величину процента кристалличности, определенную при помощи плотности (68 и 51%).

Таким образом, приведенные в таблице данные показывают, что, по нашему мнению, можно относиться с доверием к первым результатам оценки размеров кристаллических и аморфных областей, полученным при помощи большого периода на основе фибриллярной модели кристаллического полимера.

Отметим теперь некоторые особенности процессов кристаллизации полипропилена и капрона.

При отжиге волокон полипропилена при высоких температурах резко растет большой период и одновременно увеличиваются размеры как кристаллических, так и аморфных областей. При этом размеры аморфных областей увеличиваются менее значительно, чем размеры кристаллитов, что и обуславливает небольшое увеличение кристалличности.

При кристаллизации капроновых пленок большой период также увеличивается от 68 до 100 Å. При этом размеры кристаллитов и аморфных областей увеличиваются в одинаковой мере, и степень кристалличности поэтому не меняется. Одновременно происходит изменение структуры кристаллитов. Хотя количественные измерения пока не проводились, из рассмотрения текстуррентгенограмм полипропилена и капрона видно, что после отжига увеличивается число рефлексов, уменьшается их ширина и улучшается ориентация. Это также является подтверждением факта увеличения размеров кристаллитов.

Таким образом, можно выделить общие структурные изменения, происходящие при отжиге и кристаллизации пленок капрона и волокон полипропилена под напряжением. Они заключаются в увеличении размеров кристаллитов и аморфных областей и в небольшом улучшении ориентации (рис. 4).

Весьма вероятно также, что в обоих случаях происходит улучшение степени упорядоченности внутри кристаллитов.

На основе той схемы строения полимерной фибриллы, для которой проводился расчет формулы интенсивности [3], одновременное увеличение размеров кристаллитов и аморфных областей означает уменьшение числа кристаллитов. Такое своеобразное явление можно представить себе как рост аморфных участков за счет распада ряда кристаллитов и, с другой стороны, как увеличение размеров остальных кристаллитов за счет аморфных областей [9].

Несомненно, что необходима проверка этого факта при изучении кристаллизации других образцов полипропилена и капрона, а также и других полимеров.

Авторы искренне благодарят А. И. Слуцкера за ряд ценных советов и приносят большую благодарность А. И. Китайгородскому за постоянный интерес к работе.

Выводы

1. На основе теоретических расчетов [3, 4] проведено определение степени кристалличности ряда образцов полипропилена и капрона при помощи малоуглового рассеяния рентгеновых лучей.

Показано, что степень кристалличности, определенная таким образом, удовлетворительно согласуется с данными рентгенограмм в больших углах и с измерениями плотности.

2. Выяснено, что в процессе кристаллизации при отжиге внатянутом состоянии полипропилена и капрона увеличиваются размеры как кристаллических, так и аморфных областей. Степень кристалличности полипропилена немного растет, а капрона — практически не меняется.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карапова
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Gupta, Chem. Revs., 62, 665, 1962.
2. R. Chûgo, J. Phys. Soc. Japan, 18, 124, 1963.
3. Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., 6, 2086, 1964.
4. Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., 6, 2091, 1964.
5. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цвянкин, Ю. М. Петров, Высокомолек. соед., 5, 1062, 1963.
6. К. Х. Разиков, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 760, 1963.
7. Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 1171, 1963.
8. R. L. Miller, L. E. Nilsen, J. Polymer Sci., 44, 391, 1960.
9. A. S. Posner, L. Mandelkern, C. R. Worthindton, A. F. Diorio, J. Appl. Rhys., 31, 114, 1960.

DETERMINATION OF THE SIZES CRYSTALLITES AND OF AMORPHOUS REGIONS AND OF THE DEGREE OF CRYSTALLINITY (BY MEANS OF THE DONG PERIOD)

Yu. A. Zubov, D. Ya. Tsvankin

Summary

On the basis of theoretical calculations of low-angle x-ray diffraction [3, 4], the sizes of crystallites and of amorphous regions and the percentage of crystallinity of polypropylene and capron have been determined. The specimens were obtained by annealing in the stretched state of oriented polypropylene fibers and capron films. For comparison use was made of density data and also of the integral intensity of the 110 reflex in polypropylene and of the amorphous halo in capron. The results of the estimates of changes in crystallinity carried out by the different methods are in satisfactory agreement. It has been found that in the process of crystallization of polypropylene and capron, taking place during the annealing, the sizes of both crystalline and amorphous regions increase. The new method makes it possible not only to determine the crystallinity but also to study the structural changes occurring when there is no change in the degree of crystallinity.