

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.26:677.4

ИЗМЕНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РЕФЛЕКСА
ОТ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРИВИВКИ
К НИМ ДРУГОГО ПОЛИМЕРА, КАК НОВЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ
ПЛОТНОСТИ ВНУТРИФИБРИЛЛЯРНЫХ АМОРФНЫХ УЧАСТКОВ

Н. М. Больбит, Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Ш. Туйчиев,
С. Я. Френкель

Поиски способов упрочнения ориентированных волокон и пленок из аморфно-кристаллических полимеров неизбежно связаны с попытками «укрепления» в них наименее прочных областей — аморфных участков. Поэтому вполне понятен интерес к строению аморфных участков, их размерам, форме, внутренней структуре.

В ряде работ [1—3] были проведены оценки плотности «внутрифибриллярных»* аморфных участков ρ_a ; оценки, сделанные различными авторами, пока приводят к разному: величина ρ_a колеблется от 0,4 [1] до 0,9 [2, 3] плотности кристаллитов. Особое внимание привлекают малые значения ρ_a ; хотя известно, что плотность большинства кристаллизующихся полимеров в аморфном состоянии составляет 0,8—0,9 плотности кристаллитов [4], однако специфика ориентированного состояния в принципе может привести к значительно меньшим ρ_a , так как растягивающие усилия, воздействующие на образец при его ориентации, распрямляют проходные макромолекулы. В работах [2, 3] величину ρ_a определяли по изменениям интенсивности I малоуглового рентгеновского рефлекса в результате сорбции полимером какого-либо вещества с большой электронной плотностью. С другой стороны, в работах [5—10], где изучалось влияние прививки на структуру кристаллических волокон и пленок, был сделан вывод, что привитые макромолекулы не проникают внутрь кристаллитов исходного образца, а располагаются по их граням, в аморфных участках и в порах. В работах [11, 12] было показано, что проведение прививки методом пост-эффекта из жидкой или газовой фазы, уже при сравнительно небольших привесах привитого полимера (до 10 вес.%), приводит к его равномерному распределению во всем объеме исходного образца.

Можно полагать, что при набухании ориентированного полимера в растворе какого-либо мономера, молекулы последнего проникают в наиболее доступные — аморфные участки исходного образца, и при последующей полимеризации образующийся полимер, оставаясь в аморфных участках полимера-сорбента, несколько увеличивает их плотность. Это должно привести к изменениям I , сходным с изменениями в результате сорбции небольших количеств тяжелых веществ [2, 3, 13, 14], что при некоторых предположениях, должно, в свою очередь, позволить рассчитать величину ρ_a .

Введение другого, некристаллизующегося полимера в аморфные участки исследуемого образца, в комбинации с изменениями I , обладает рядом преимуществ перед введенным тяжелых низкомолекулярных веществ и является, по существу, новым способом определения ρ_a , который и предлагается в данной работе.

Различные способы оценки ρ_a при комбинированном применении методов сорбции и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. В принципе, при введении какого-либо вещества в полимер для изменения величины $[\eta_k - \eta_a(c)]$ (где η_k и $\eta_a(c)$ — электронные плотности кристаллических и аморфных участков соответственно) и последующего вычисления $\eta_a(0)$ или, что равносильно $\rho_a(0)$, необходимо знать концентрацию введенного вещества c в аморфных участках (или плотность аморфных участков вместе с сорбатом) и соответствующее изменение I [3, 13]. При этом предполагается, что сорбат входит только в аморфные участки и никаких изменений в структуре фибрилл не происходит, кроме увеличения $\eta_a(c)$. Для расчета c или $\eta_a(c)$ необходимо иметь дополнительные данные об объемной доле

* Под «внутрифибриллярными» понимаются, как и раньше [3], все те аморфные участки, которые, чередуясь с кристаллитами, приводят к появлению малоуглового рентгеновского рефлекса. Все прочие аморфные участки будем считать «межфибриллярными».

аморфных участков в большом периоде. Погрешность в определении этой доли вносит наибольший вклад в общую погрешность последующих расчетов [3].

В работах [2, 3] величину ρ_a определяли, вводя в аморфные участки йод. Молекулы I_2 , обладая сравнительно небольшими размерами, содержат много электронов, что позволяет значительно изменять I при малых концентрациях I_2 и легко достичь ситуации, когда $\eta_a(c) > \eta_k$. При $\eta_a(c) = \eta_k$ I становится равным нулю (или проходит через минимум), что удобно для индикации. Аналогичным образом могут изменять I и другие вещества, содержащие тяжелые элементы, однако преимущество йода заключается в том, что с рядом полимеров, содержащих гидроксильные, амидные и другие функциональные группы, он образует довольно прочные комплексы, и его концентрация в соответствующих образцах практически не меняется в процессе измерений и даже длительных исследований. Все же для большинства полимеров использование I_2 оказывается невозможным из-за слабого взаимодействия.

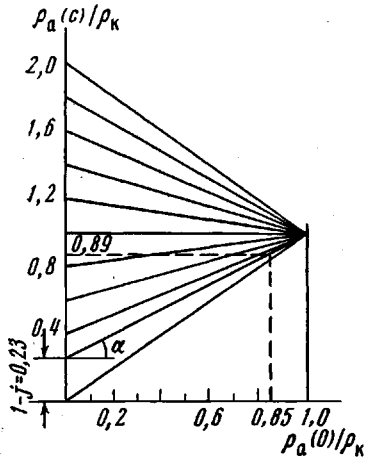


Рис. 1. Номограмма для определения $\rho_a(0)/\rho_k$

Кроме того, следует отметить тот недостаток рассматриваемой методики определения ρ_a , что даже при малых концентрациях I_2 неизвестно, какая доля его идет в межфибрилярные участки, микропоры и т. д. Полагая при расчетах, что весь йод сорбируется внутрифибрилярными аморфными участками, мы тем самым снижаем величину ρ_a . Применяя в качестве сорбата органические мономеры, нельзя достичь больших изменений I , и величина $\eta_a(c)$ вряд ли может стать равной η_k . Однако проведение последующей полимеризации устраняет трудность удержания сорбата в образце и, по-видимому, делает метод универсальным для исследования любых полимеров. При достаточно больших привесах привитого полимера можно до предела «насытить» им внутрифибрилярные аморфные участки

($c = c_{\text{пред}}$), что определяется по неизменности величины I при дальнейшем увеличении c . Далее, для расчета величины $\rho_a(0)$ или $\rho_a(0)/\rho_k$ достаточно знать лишь величину $\rho_a(c_{\text{пред}})$.

Из работ [3, 15] следует, что макромолекулы в аморфных участках ориентированных аморфно-кристаллических полимеров не распределены равномерно, а образуют тяжи с довольно плотной упаковкой, близкой к кристаллической [15]. Тогда, естественно, предположить (вариант 1), что при $c = c_{\text{пред}}$ макромолекулы полимера-сорбата упакованы с плотностью, по крайней мере, не меньшей, чем его плотность в аморфном состоянии (ρ_a'), а макромолекулы привитого полимера-сорбата упакованы с плотностью, соответствующей собственному аморфному состоянию (ρ_a'').

Как крайние случаи, можно рассмотреть еще два варианта: $\rho_a(c_{\text{пред}}) = \rho_a'$ (вариант 2) и $\rho_a(c_{\text{пред}}) = \rho_a''$ (вариант 3). Если ρ_a' и ρ_a'' близки друг к другу, то и различия, обусловленные выбором того или иного варианта значений $\rho_a(c_{\text{пред}})$, будут незначительны. При $\rho_a(0)/\rho_k = 0,8-0,9$ (что для ряда полимеров следует из работ [2, 3, 16]), а также из последующих расчетов для системы полиамид 6 — полистирол (ПА-6—ПС), исследуемой в данной работе) погрешности будут незначительными, если принять $\rho_a(c_{\text{пред}}) = \rho_a'$.

Таким образом, если принять какое-либо значение $\rho_a(c_{\text{пред}})$, отпадает необходимость в определении объемной доли внутрифибрилярных аморфных участков; надо знать лишь значения I при $c = 0$ и при $c = c_{\text{пред}}$.

Действительно, будем считать, что уменьшение I связано только с изменением величины $\Delta\eta(c) = \pm[\eta_k - \eta_a(c)]$

$$\frac{I(0)}{I(c)} \sim \left[\frac{\Delta\eta(0)}{\Delta\eta(c)} \right]^2 \quad (1)$$

Введем обозначение

$$j = \sqrt{\frac{I(c)}{I(0)}} \quad (2)$$

Из (1) и (2) получим

$$\frac{\eta_a(c)}{\eta_k} = 1 \pm j \left[1 - \frac{\eta_a(0)}{\eta_k} \right] \quad (3)$$

Знак плюс соответствует случаю $\eta_a(c) > \eta_k$, знак минус — $\eta_a(c) < \eta_k$.

Для ПА-6 и ПС (и для многих других пар полимеров) с достаточной для нас точностью справедливо соотношение

$$\frac{\eta_{\text{ПС}}}{\eta_{\text{ПА}}} \approx \frac{\rho_{\text{ПС}}}{\rho_{\text{ПА}}}, \quad (4)$$

так как величина Z/M (где Z — число электронов в мономерном звене, M — вес мономерного звена) для ПС равна 0,54, а для ПА-6 — 0,55 *электрон-моль/г*. Тогда вместо выражения (3) можно записать

$$\frac{\rho_a(c)}{\rho_k} = 1 \pm j \left[1 - \frac{\rho_a(0)}{\rho_k} \right] \quad (5)$$

Для определения $\rho_a(0)/\rho_k$ и быстрой оценки вариантов для различных $\rho_a(c)/\rho_k$ удобно построить номограмму (рис. 1). Функция $\rho_a(c)/\rho_k = f[\rho_a(0)/\rho_k]$ представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $(1 \pm j)$; $\text{tg } \alpha = \pm j$ (рис. 1). Различные прямые, соответствующие разным значениям $(1 \pm j)$, сходятся в точке с координатами (1; 1). Если провести для известного $\rho_a(c)/\rho_k$ линию, параллельную оси абсцисс, то абсцисса точки пересечения этой прямой с прямой, определяемой уравнением (5), даст искомое значение $\rho_a(0)/\rho_k$. Для данного $\rho_a(c)/\rho_k$, чем меньше j , тем меньше $\rho_a(0)/\rho_k$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали высокоориентированные волокна из ПА-6 после прививки на них стирола из жидкой фазы под действием ионизирующего излучения (Co^{60}).

Детали условий приготовления образцов описаны ранее [17]. Исходные монофиламентные волокна из ПА-6 диаметром 30 мк растягивали в 4,6 раза при 175°. Привес ПС характеризовали величиной

$$\psi = \frac{P - P_0}{P_0} \cdot 100\%,$$

где P_0 и P — вес исходного и модифицированного волокна соответственно. Все малоугловые исследования проводили в камере КРМ-1. Большеугловые измерения проводили на установке УРС-50 ИМ. Во всех экспериментах использовали $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni.

Подготовку образцов для малоугловых измерений производили так же, как в работе [3]. Толщины образцов подбирали таким образом, что по-



Рис. 2. Кривые распределения малоуглового рассеяния рентгеновых лучей на волокнах из ПА-6 (а) и после отделения диффузного рассеяния и приведения к одинаковому количеству ПА-6 (б) при $\psi = 0$ (1); 73 (2) и 160% (3)

глощение их было одинаковым. При этом с ростом ψ уменьшалась масса ПА-6 в образцах, что само по себе может приводить к уменьшению интенсивности рефлексов, характерных для структуры ПА-6. Поэтому для сравнения интенсивности малоугловых рефлексов соответствующие кривые (после отделения рефлекса от диффузного рассеяния) приводили к одинаковой массе рассеивающего ПА-6 умножением на коэффициент n

$$n = 1 + \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{\psi}{100}, \quad (6)$$

где $\mu_1 \approx 6,4$ и $\mu_2 \approx 5,0 \text{ см}^2/\text{г}$ — коэффициенты массового поглощения ПА-6 и ПС соответственно.

Контрольные опыты показали, что выдерживание образцов ПА-6 в тех же условиях, в которых происходит прививка (облучение той же дозой, набухание в растворах стирола с последующей его отмывкой и т. д.) не приводит к существенным изменениям структуры волокон: оставались практически неизменными положение, форма и интенсивность как малоугловых, так и большеугловых рентгеновских рефлексов.

Результаты малоугловых измерений и оценка $\rho_a(0)/\rho_k$ для волокон из ПА-6. На рис. 2, а представлены кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для образцов с различными ψ , полученные непосредственно в результате измерений. На рис. 2, б представлены данные для тех же образцов после отделения рефлекса от диффузного рассеяния и умножения на коэффициент n . Отделение рефлекса проводили, плавно соединяя участки кривой до максимума интенсивности и после него. Неоднозначность этой операции приводит к значительному разбросу точек, объединенных на рис. 2, б в заштрихованные области.

Из рис. 2, б видно, что с увеличением ψ интенсивность рассеяния в максимуме заметно уменьшается; при этом не происходит сильного смещения положения максимума рассеяния. Видимо, при прививке молекулы стирола проникают во внутрифибриллярные аморфные прослойки, причем происходит некоторое выравнивание плотностей аморфных и кристаллических областей, что и объясняет падение интенсивности малоуглового рефлекса. Данные для $\psi = 73$ и 160% почти не отличаются друг от друга, поэтому можно считать, что дальнейшего увеличения ПС во внутрифибриллярных аморфных участках ПА-6 не происходит.

Изменения остальных параметров, определяющих I [14, 18] незначительны: доля кристаллитов в большом периоде составляет 0,60; минимальная толщина фибрилл, определенная по изменениям I в результате наклона образцов к первичному лучу [19], практически не изменяется с ростом ψ и составляет 50–70 Å.

Для дальнейших расчетов воспользуемся следующими данными. Плотность кристаллической решетки ПА-6 — $1,21\text{--}1,23 \text{ г/см}^3$, а плотности аморфного ПА-6 и аморфного ПС равны, соответственно, $1,10$ и $1,024\text{--}1,065 \text{ г/см}^3$ [4]. Теперь примем, что плотность аморфных участков стала равной плотности неориентированного аморфного ПА-6, что составляет $0,89 \rho_k$ для ПА-6. Тогда по экспериментально наблюдаемым изменениям интенсивности можно рассчитать исходное значение $\rho_a(0)/\rho_k$. Для $\psi = 160\%$ — $1/j \approx 1,3$ и $1-j \approx 0,23$. Определение $\rho_a(0)/\rho_k$ понятно из рис. 1; $\rho_a(0)/\rho_k \approx 0,86^*$.

Полученный результат хорошо согласуется с результатами работы [3], где ρ_a для волокон из поливинилового спирта (ПВС) определяли по концентрации вводимого иода, приводящей к выравниванию ρ_k и $\rho_a(c)$. При интерпретации результатов «предельного» (максимального) контрастирования иодом возникает затруднение, так как неизвестно, какова должна быть при этом концентрация иода, поэтому соответствующие расчеты в [3] проведены не были. Можно, однако, сделать оценку для случая наиплотнейшей (кристаллической) упаковки макромолекул и кристаллической упаковки молекул иода во всем остающемся свободном объеме внутрифибриллярных аморфных участков. Такая оценка по данным, приведенным в [3], приводит к значению $\rho_a(0)/\rho_k \approx 0,91$ для менее вытянутого волокна и $\rho_a(0)/\rho_k \approx 0,95$ для более вытянутого волокна из ПВС. В действительности, объем доступный иоду, меньше свободного объема, а плотность иода в доступных ему участках может быть меньше кристаллической. Все это должно приводить к некоторому уменьшению истинных значений $\rho_a(0)/\rho_k$ по сравнению с рассчитанными. Согласно [3], для обоих типов волокон $\rho_a(0)/\rho_k \approx 0,86\text{--}0,92$, т. е. мало отличается от рассчитанных. Значит, действительно, упаковка макромолекул и молекул иода близка к кристаллической.

Обработка кривых малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для исходных волокон из ПА-6 по методу Цванкина [20] дает значение объемной доли аморфных участков в больших периодах, равное $\sim 0,4$. Приняв это значение и считая $\rho_a(0)/\rho_k \approx 0,85$, легко показать, что максимальный привес ПС за счет вошедшего во внутрифибриллярные аморфные участки не превышает $\sim 7\%$. Даже для минимального из опубликованных значений $\rho_a(0)/\rho_k \approx 0,4$ [1] этот привес не мог бы составить более 25% веса исходного ПА-6. Таким образом, не вызывает сомнений, что подавляющая часть привитого ПС не входит во внутрифибриллярные аморфные прослойки.

Скорее всего, ПС находится в межфибриллярных аморфных прослойках. При полимеризации стирола происходит, с некоторым насыщением, ухудшение ориентации** кристаллитов и, очевидно, их раздвижение в направлении, поперечном оси текстуры. При больших долях привитого ПС эти процессы приводят к некоторому уменьшению поперечных размеров кристаллитов (от $60 \pm 5 \text{ Å}$ до $45 \pm 5 \text{ Å}$), вычисленных по формуле Шеррера на основании результатов измерений ширины рефлекса 002. Аналогичные эффекты наблюдали при введении больших количеств иода (более 20–30 вес.%) в волокна из ПВС [21].

* Если при расчете принять, что $\rho_a(c_{\text{пред}}) \approx \rho_a'' = 1,024 \text{ г/см}^3$, то получим $\rho_a(0)/\rho_k = 0,78$. Если же считать, что молекулы ПА-6 в аморфных участках упакованы с плотностью $0,89 \rho_k = 1,10 \text{ г/см}^3$, а весь свободный объем аморфных участков занимают молекулы ПС с плотностью $1,024 \text{ г/см}^3$, то получим $\rho_a(0)/\rho_k = 0,855$. Таким образом, даже в этих случаях результаты довольно близки. Последняя цифра получена более строгим путем, однако предположение, что $\rho_a(c_{\text{пред}}) = \rho_a' = 1,10 \text{ г/см}^3$ приводит к отклонению от нее всего на $\sim 0,6\%$, что и оправдывает это предположение.

** Ориентацию характеризовали шириной азимутального распределения интенсивности экваториального рефлекса 002.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ оценки плотности внутрифбриллярных аморфных участков ρ_a , ориентированных аморфно-кристаллических полимеров, основанный на измерении интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса в зависимости от привеса полимера, прививаемого к исходному, под действием γ -излучения методом пост-эффекта.

2. Для исследованных волокон из полиамида 6 проведенная оценка дает величину $\rho_a(0) / \rho_c \approx 0,85$ или $\rho_a \approx 1,03-1,05 \text{ г/см}^3$.

3. Во внутрифбриллярные аморфные прослойки входит не более 10—20 вес.% полистирола (ПС) и при больших привесах ПС (100—200 вес.%) подавляющая его часть локализуется в межфбриллярных прослойках.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, **10**, 838, 1968.
2. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., **119**, 170, 1968.
3. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A12**, 2025, 1970.
4. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
5. В. В. Коршак, Д. Я. Цванкин, С. П. Круковский, Докл. АН СССР, **146**, 1347, 1962.
6. Д. Я. Цванкин, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Высокомолек. соед., **B9**, 145, 1967.
7. C. Sella, J. Polymer Sci., **48**, 207, 1960.
8. А. В. Власов, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, Б. Я. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, **161**, 857, 1965.
9. Д. Я. Цванкин, Диссертация, 1969.
10. Т. С. Садыков, Р. М. Лившиц, И. М. Муртазина, З. А. Роговин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **B11**, 89, 1969.
11. H. Matsuo, K. Tino, M. Kondo, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1833, 1963; A. Tughaschi, M. Kadonaga, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 127, 1966.
12. В. Г. Никольский, Е. П. Данилов, Н. А. Миронов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **A12**, 1288, 1970.
13. В. А. Мархин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, **7**, 441, 1965.
14. А. И. Слуцкер, Диссертация, 1967.
15. A. Peterlin, G. Meinel, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 587, 1968.
16. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., **118**, 144, 1968.
17. Н. М. Больбит, С. Я. Френкель, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **A12**, 2155, 1970.
18. Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Высокомолек. соед., **A13**, 1749, 1971.
19. O. E. Bolduan, R. S. Veag, J. Polymer Sci., **6**, 271, 1951; М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., **A12**, 1787, 1970.
20. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **6**, 2083, 1964.
21. Ш. Туйчиев, Диссертация, 1971.

INVESTIGATION OF THE CHANGES IN THE INTENSITY OF SMALL ANGLE X-RAY REFLECTION FROM ORIENTED FIBERS, RESULTING FROM GRAFTING OF ANOTHER POLYMER, AS A NEW METHOD FOR ASSESSMENT OF THE DENSITY OF INTRAFIBRILLAR AMORPHOUS REGIONS

N. M. Bol'bit, B. M. Ginzburg, K. B. Kurbanov, Sh. Tutchiev, S. Ya. Frenkel

Summary

A method for assessment of the density (ρ_a) of the intrafibrillar amorphous regions of oriented amorphous-crystalline polymers is suggested, which is based on the measurement of the intensity of small angle x-ray reflection, as affected by the weight increase of the polymer grafted to the initial polymer by the post-effect method under the action of γ -radiation. For polyamide 6 fibers the method suggested gives the value $\rho_a / \rho_c \approx 0,85$ or $\rho_a \approx 1,030-1,045 \text{ g/cm}^3$. With increasing polystyrene weight gain (ψ), the orientation of polyamide 6 crystallites is impaired. At $\psi > 200\%$ the crystallites break up, which is accompanied by an increase in the molecular weight of polystyrene by a factor of 1,7-2,0. Even at high ψ the polystyrene content in intrafibrillar amorphous regions does not exceed 10-20%.