

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1976

УДК 541.64:539.26

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ АМОРФНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Ю. С. Надежин, А. В. Сидорович, Б. А. Ашеров

Изучена надмолекулярная структура атактического ПС и ПВА. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния показано существование в незначительно растянутых образцах исследуемых полимеров, регулярно расположенных в направлении, перпендикулярном растяжению, надмолекулярных образований в форме удлиненных цилиндров, длинные оси которых направлены вдоль вытяжки. На основании сравнения экспериментальных данных с теоретическим расчетом определены размеры обнаруженных надмолекулярных образований, составляющие 500—1500 Å вдоль растяжения и 100—200 Å в направлении периодичности. Предполагается, что внутреннее строение доменов имеет жидкокристаллическую, нематическую структуру.

Установление надмолекулярной структуры аморфных полимеров является в настоящее время одной из актуальных проблем. Вопрос о существовании областей упорядоченности в аморфных полимерах обсуждался многими авторами. Методом электронной микроскопии было показано существование в них доменов размером 50—100 Å. Однако большинство работ, на основании которых делаются выводы о наличии упорядоченных областей, выполнены путем изучения неструктурных микроскопических характеристик [1].

В работе [2] указывается на возможность существования дискретного малоуглового рассеяния в аморфных полимерах. Нами было предпринято систематическое исследование аморфных полимеров ПВА и атактического ПС методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР), позволившее определить основные параметры доменной структуры, возникающей в них после отжига в области температур на 15—20° ниже температуры стеклования T_c [3].

Измерение МРР проводили на малоугловой рентгеновской установке КРМ-1 с $\text{Cu}K\alpha$ -излучением. Расходимость первичного пучка составляла 2,7' в случае щелевой коллимации и 3,2' в случае точечной. Исследование широкоуглового рентгеновского рассеяния проводили на дифрактометре ДРОН-1. В работе использовали ПВА и ПС, полученные радикальной полимеризацией в блоке, которые подвергали переосаждению. Остаточное содержание низкомолекулярных компонент по данным микроанализа не превышало 0,2%. Пленки толщиной 0,1 мм готовили выпариванием растворителей из растворов полимеров в ацетоне (ПВА) и в бензоле (ПС). Затем пленки сушили в вакууме при 10^{-6} torr при 20° в течение 300 час. У высущенных пленок МРР отсутствовало — они были изотропны и однородны. Молекулярные массы M_w , определенные по характеристической вязкости растворов ПВА в ацетоне и ПС в бензоле при 20°, составляли $6 \cdot 10^5$; $1,5 \cdot 10^6$; $2 \cdot 10^6$ для ПВА и $1,2 \cdot 10^6$ для ПС. В опытах по контрастированию образцы выдерживали в насыщенных парах иода при разных температурах до насыщения. Количество сорбированного иода определяли визуально по окраске поперечного среза на микроскопе МБИ-6. При измерении МРР вводили поправку на изменение поглощения в образцах, сорбировавших иод [3, 4].

Пленочные образцы ПС и ПВА длительно отжигали в течение 500 час. в интервале температур 75—90° (ПС) и 10—25° (ПВА), т. е. при темпера-

туре на $10-20^\circ$ ниже T_c [3], затем одноосно растягивали при той же температуре. Уже при 3-5% вытяжки у полимерных образцов возникало специфическое анизотропное МРР, фоторентгенограммы которого приведены на рис. 1, из которого хорошо видны два симметричных экваториальных рефлекса и интенсивное меридиональное диффузное рассеяние. Чтобы выяснить вопрос, вызвано ли диффузное меридиональное и дискретное экваториальное рассеяние одной и той же или разными причинами, были проведены опыты по сорбции образцами паров иода и переориентации образцов, т. е. растяжению в направлении, перпендикулярном первоначальному.

Растянутую на 10% при 80° пленку ПС выдерживали в парах иода при разных температурах до постоянного веса 300-500 час.; количество

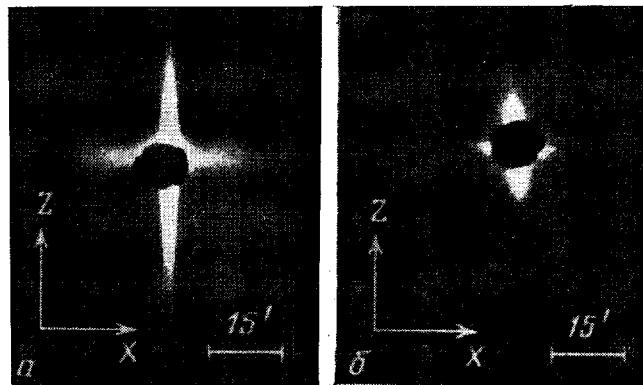


Рис. 1. Малоугловые рентгенограммы ПВА ($\varepsilon=10\%$) (a) и ПС ($\varepsilon=8\%$) (b)

сорбированного иода определяли по привесу. Угловое распределение интенсивности, полученное сканированием щелевого приемника $I=f(\phi)$, измеряли вдоль осей OZ — меридиональное и OX — экваториальное. Полученные зависимости аппроксимировали на ЭВМ: меридиональное по формуле

$$I_z = A_1 e^{-\alpha_1 \phi^2} + A_2 e^{-\alpha_2 \phi^2},$$

экваториальное по формуле

$$I_x = B_1 e^{-\rho_1 \phi^2} + B_2 e^{-\rho_2 \phi^2} + B_3 e^{-\rho_3 (\phi+b)^2},$$

где ϕ — угол рассеяния, A , B , α , ρ — эмпирически подбираемые коэффициенты; член $B_3 e^{-\rho_3 (\phi+b)^2}$ описывает рефлекс в гауссовом приближении; величина b определяет угловое положение рефлекса. Затем проводили интегрирование подобранных зависимостей I_z , $B_1 e^{-\rho_1 \phi^2} + B_2 e^{-\rho_2 \phi^2}$ и $B_3 e^{-\rho_3 (\phi+b)^2}$ в пределах от 0 до ∞ . Полученные величины нормировались по соответствующим величинам при концентрации иода, равной нулю. Выбранные выражения хорошо описывали экспериментальные кривые, относительная погрешность приближения составляла $10^{-4}-10^{-5}$.

Содержание иода, %	Экваториальное рассеяние, отн. ед.		Меридионально диффузное рассеяние, отн. ед.
	диффузное	дискретное	
0	1,0	1,0	1,0
2	0,98	0,21	0,96
5	0,96	0,01	0,97
12	0,73	0,00	0,75
16	0,42	0,00	0,38

Из таблицы видно, что уже при концентрации иода 2% интенсивность рефлекса падает, а при 5% рефлекс практически исчезает. Диффузная составляющая экваториального рассеяния и меридиональное диффузное рассеяние при концентрации иода 2 и 5% не меняются, а при больших концентрациях их интенсивность начинает падать. Необычно то, что интенсивность дискретного МРР после спада не начинает возрастать вновь, как это происходит в опытах с кристаллизующимися полимерами [4, 5]. У частично кристаллических полимеров упаковка молекул в кристаллатах достаточно плотная, вследствие чего иод не проникает в них ни при каких концентрациях его в макрообъеме. В данном случае, по-

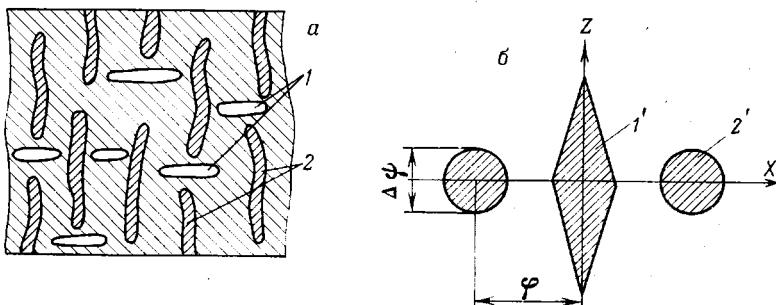


Рис. 2. Модель структуры полимера: 1 – трещины, 2 – домены (а) и схема рентгенограмм: 1' – диффузная; 2' – дискретная составляющие МРР (б)

скольку образцы, как показало широкоугловое рентгеновское исследование, остаются аморфными, молекулярная упаковка внутри доменов не является такой плотной и разница в плотностях между неупорядоченной частью полимера и доменами невелика, иод может сорбироваться не только неупорядоченной частью полимера, но и доменами. Незначительная разность плотностей исчезает при небольших концентрациях иода, а затем как домены, так и неупорядоченная матрица будут одинаково сорбировать иод, и разности плотностей между ними тогда не возникает. Тот факт, что изменение интенсивности диффузного и дискретного МРР происходит по разным законам, доказывает разную природу их возникновения и позволяет предложить следующую модель (рис. 2, а). В аморфной полимерной матрице: а) хаотично рассеяны трещины (1), длинные оси которых перпендикулярны растяжению и электронная плотность близка нулю; б) регулярно расположены в направлении, перпендикулярном растяжению, домены (2), плотность которых больше плотности аморфной матрицы. При рассеянии рентгеновых лучей на такой модели от трещин будет возникать диффузная (1', рис. 2, б), а от доменов дискретная (2', рис. 2, б) части малоуглового рассеяния. Пары иода должны хорошо сорбироваться аморфной матрицей в междоменном пространстве полимера, хуже доменами и при невысоких концентрациях не задерживаться в трещинах. Поэтому при увеличении сорбированного иода интенсивность рефлекса будет падать, а диффузное рассеяние, если оно обусловлено трещинами, не будет изменяться. При увеличении концентрации иода наступает такой момент, когда аморфная матрица достигает насыщения и иод начинает сорбироваться в трещинах. При этом интенсивность диффузного рассеяния падает.

Для выяснения природы дискретного малоуглового рассеяния были проведены опыты по переориентации образцов. Если бы на месте доменов (рис. 2) были трещины, то при приложении растягивающей нагрузки вдоль оси OX они бы расширились, а их взаимное расположение не изменилось, а рефлекс только изменил бы интенсивность и угловое положение.

ние. Регулярность в расположении доменных образований при переориентации должна нарушиться.

Образец ПВА одноосно растягивали на 15% и выдерживали в течение 50 час. (первая вытяжка), затем освобождали из зажимов и растягивали в направлении, перпендикулярном первоначальному (вторая вытяжка). МПР измеряли в двух направлениях — OX и OZ как при первой, так и при второй вытяжках. Из рис. 3 следует, что сразу после второй вытяжки на 10–15% рефлекс исчезает и на его месте возникает диффузное

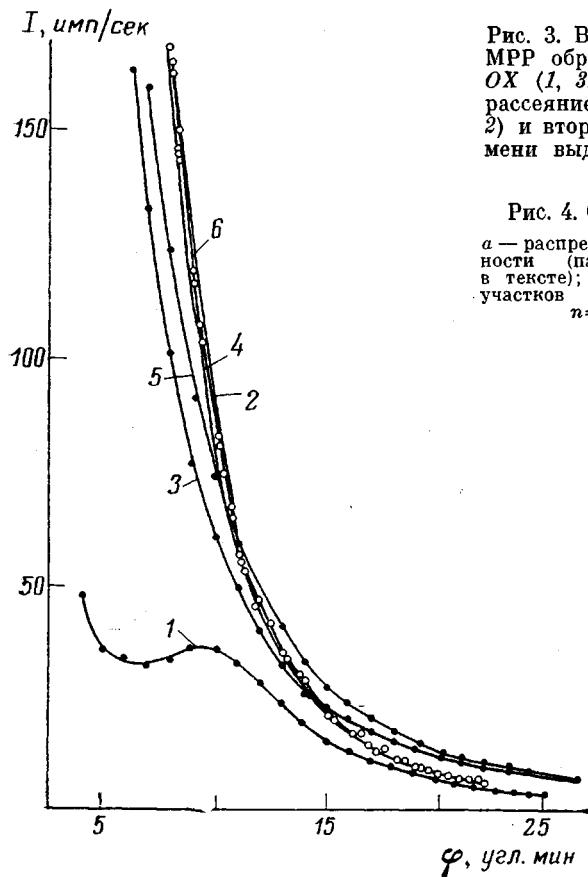


Рис. 3

Рис. 3. Влияние переориентации на МПР образца ПВА; экваториальное OX (1, 3, 5) и меридиональное OZ рассеяние (2, 4, 6) при первой (1, 2) и второй вытяжках (3–6) и времени выдержки 0 (1, 2) и 50 час. (3–6)

Рис. 4. Одномерная модель МПР:
а — распределение электронной плотности (параметры модели указаны в тексте); б — γ-распределение аморфных участков при значениях параметра $n=1$ (1), 2 (2) и 10 (3)

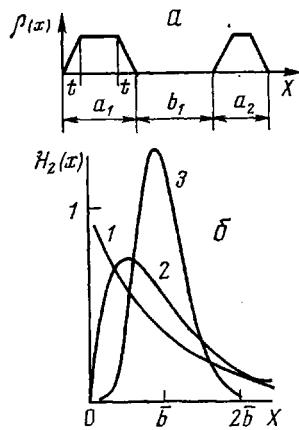


Рис. 4

рассеяние, интенсивность которого повышается, приближаясь к интенсивности меридионального рассеяния. Меридиональное рассеяние от переориентации не изменяется. Это свидетельствует о правильности предложенной модели (рис. 2). Исходя из результатов этих экспериментов, предлагается модель, в которой домены определяют величину и форму экваториальных малоугловых рефлексов, а появляющиеся в процессе растяжения трещины — меридиональное диффузное рассеяние (рис. 2). Большой период d и длина доменов вдоль оси OX определяются соотношениями $d=\lambda/\phi$ и $l=\lambda/\Delta\phi$, где ϕ — угловое положение максимума рефлекса, $\Delta\phi$ — полуширина рефлекса в направлении OX , $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ — длина волны рентгеновского излучения. В зависимости от условий отжига и растяжения величины d и l меняются: d от 200 до 500 \AA , l от 500 до 1500 \AA . Для определения таких характеристик исследуемой структуры, как размер доменов, размер переходной зоны, величины дисперсии размеров доменов и промежутков между ними в направлении периодичности, было проведено сравнение экспериментальных зависимостей $I_x=f(\phi)$ с тео-

ретическими. Теоретический расчет проводили для рассеяния на одномерной модели (рис. 4, а), где a_i — размер домена, t — размер переходной зоны, b_i — размер промежутка между доменами. Распределение электронной плотности $\rho(x)$ задавали симметричной трапецией. Распределение длин доменов задавали гауссовой функцией

$$H_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_1} \exp\left[-\frac{(x-\bar{a})^2}{2\Delta_1^2}\right]$$

Здесь \bar{a} — средняя длина упорядоченного участка, $D_1=\Delta_1^2$ — дисперсия длин этих участков. В отличие от других расчетов [6] функцию распределения длин аморфных участков b_i задавали в более общем виде — γ -распределением, характеризующимся двумя параметрами n и α , причем $b=n/\alpha$. Дисперсия γ -распределения $D_2=n/\alpha^2$

$$H_2(x) = \frac{(\alpha x)^n}{x\Gamma(n)} \exp(-\alpha x)$$

В результате расчета рассеяния на этой модели при различных значениях параметров \bar{a} , b , D_1 , n , α была получена серия зависимостей $I_x=f(\varphi)$. При сравнении экспериментальных зависимостей $I_x=f(\varphi)$ с теоретическими были определены следующие величины: $\bar{a}=0,4d$; $b=0,6d$; $t=(0,08-0,18)d$; $D_1=0,00-0,133$. Наилучшее совпадение с экспериментальными кривыми получалось для модели, имеющей несимметричную функцию распределения аморфных участков (рис. 4, б, кривая 2) с параметрами $n=2$, $\alpha=3,3$. Исходя из этих данных, по соотношению $V_D = \left(\frac{\bar{a}-t}{d}\right)^2$ можно приближенно оценить объемную долю V_D доменов в полимере. Величина V_D для ПВА и ПС лежит в пределах 5–9%.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. T. E. Brady, G. S. Y. Geh, J. Mater. Sci., 1973, 1083; G. S. Y. Jeh, J. Macromolec. Sci., B6, 465, 1972; C. A. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
2. Ю. С. Надежин, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., B15, 724, 1973.
3. Ю. С. Надежин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A17, 2662, 1975.
4. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2025, 1970.
5. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 9, 2390, 1970.
6. D. J. Blundell, Acta Crystallogr., A26, 472, 476, 1970; Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 2083, 1964.