

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1976

УДК 541.64:547.458.81:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПЛЕНОК ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Д. Рашидов,
Е. Т. Магдалев, Б. М. Гинзбург*

Рентгенографическими методами исследована надмолекулярная организация ориентированных пленок из триацетатцеллюлозы (ТАЦ), ди-ацетатцеллюлозы, нитроцеллюлозы. Образцы, вытянутые на 100% при $140-150^\circ$, не дают малоугловых рефлексов, несмотря на развитый кристаллический порядок. Тем не менее измерения модулей упругости кристаллической решетки E_k'' , проведенные для образцов ТАЦ, показали, что в случае растяжения вдоль осей макромолекул E_k'' более чем на порядок превышает макроскопический модуль упругости образца; деформация образца всегда больше деформации кристаллита. Это означает, что даже при отсутствии малоуглового рефлекса в образцах, по-видимому, имеется последовательное чередование менее и более жестких участков, которые составляют основу структуры больших периодов, проявляющейся при последующем отжиге (при $200-250^\circ$) в виде интенсивных меридиальных рефлексов на малоугловых рентгенограммах. Толщина фибрill в ориентированных образцах, определенная рентгенографически, в 2-3 раза превышает поперечные размеры кристаллитов.

Синтетические аморфно-кристаллические полимеры характеризуются наличием так называемых больших периодов, которые особенно ярко проявляются в высокоориентированных системах [1, 2]. Однако в образцах из ряда аморфно-кристаллических полимеров до самого последнего времени не удавалось достаточно надежно установить наличие больших периодов. К таким полимерам, в частности, относились различные производные целлюлозы.

Между тем большие периоды являются характеристикой, весьма чувствительной к различным внешним воздействиям, и потому исследование больших периодов — один из плодотворных способов изучения надмолекулярной организации полимеров [1-7].

Рентгенографическое проявление больших периодов в высокоориентированных системах позволяет при соответственно поставленных экспериментах получать сведения не только о размерах самих периодов, но и об упругости аморфных участков [3], о форме кристаллитов и ее изменениях [4], о поперечных размерах фибрill [5-7] и т. д.

Цель настоящей работы — рентгенографически проследить за появлением больших периодов в результате ориентации и отжига пленок из производных целлюлозы и, используя это обстоятельство, — получить дополнительные сведения о структуре исследуемых образцов.

В качестве объектов исследования были использованы промышленные пленки из триацетатцеллюлозы (ТАЦ), нитроцеллюлозы (НЦ) и лабораторным способом приготовленные пленки из диацетатцеллюлозы (ДАЦ), отлитые из 5%-ных растворов ДАЦ в диоксане или циклогексаноне.

Пленки обладали толщиной ~0,2-0,3 мм. Исходные неориентированные и растянутые на 100% при $140-150^\circ$ образцы отжигали в фиксированном состоянии в воздушной среде в термокамере при $T_0=150, 180, 210$ и 250° . Время отжига варьировали в пределах от 1 мин. до 6 час. Рентгенографические исследования под малыми и боль-

шими углами проводили на стандартных установках КРМ-1 и УРС-50И с использованием K_{α} -излучения, фильтрованного Ni.

Деформацию пленок определяли с точностью 0,2% на измерительном микроскопе МИР-12.

Результаты экспериментов качественно одинаковы для всех видов образцов, поэтому подробно рассмотрим исследования только образцов из ТАЦ.

На рис. 1 представлены кривые распределения интенсивности большеуглового и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей от неориентированных образцов ТАЦ по мере повышения температуры их отжига T_o .

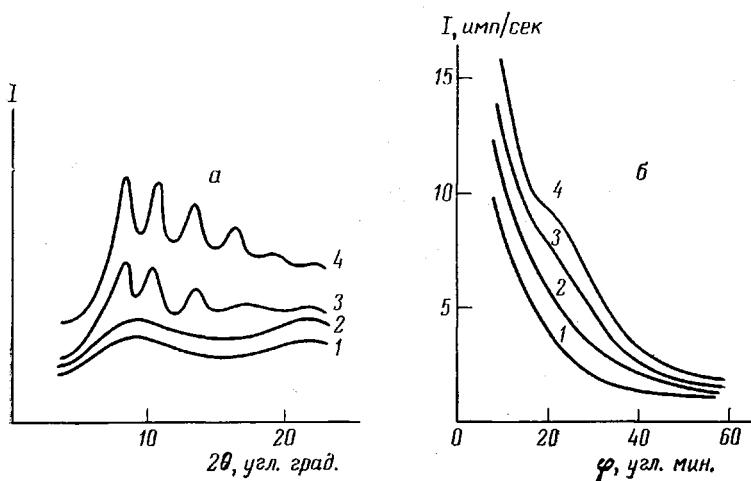


Рис. 1. Кривые большеуглового (а) и малоуглового (б) рассеяния рентгеновых лучей от неориентированной исходной пленки ТАЦ (1) и образцов, прогретых при 150 (2), 180 (3) и 210° (4) в течение 6 час.

Хотя для исходных пленок на кривых (рис. 1, а) наблюдаются только размытые гало, на фоторентгенограммах имеется три слабых кольца, соответствующих межплоскостным расстояниям 10,4; 5,2 и 4,0 Å. Отжиг образцов в течение нескольких часов приводит к кристаллизации, что проявляется на большеугловых рентгенограммах: наблюдается увеличение числа резких рефлексов, растет их интенсивность, уменьшается полуширина (рис. 1, а).

Малоугловые измерения показали, что исходные образцы ТАЦ обладают малой рассеивающей способностью (рис. 1, б). Повышение T_o до 180° приводит к возрастанию диффузного малоуглового рассеяния (рис. 1, б), что может быть обусловлено кристаллизацией — возникают гетерофазные флуктуации; однако при указанных температурах отжига кристалличность, очевидно, недостаточно высока, чтобы появился дискретный малоугловой рефлекс.

Повышение T_o до 210° приводит к появлению на малоугловых кривых плато или перегиба при $\phi=18-24'$, что соответствует большим периодам (с учетом щелевой коллимации) $\sim 150-210$ Å.

Предварительная ориентация исходных аморфных пленок приводит к более резкому влиянию последующего отжига на структуру. После ориентационной вытяжки при 140–150° на большеугловых фоторентгенограммах появляется большое число независимых рефлексов, интенсивность которых возрастает с увеличением T_o (рис. 2, а). Размеры кристаллитов также возрастают (таблица).

Если для исходной ориентированной пленки на малоугловых кривых наблюдалось только диффузное рассеяние, то после отжига сначала появ-

ляется плато, а затем — довольно четкий рефлекс, соответствующий периоду $\sim 235 \text{ \AA}$ (рис. 2, б).

Появлению малоугловых рефлексов, видимо, способствует не только кристаллизация, но и термическая деструкция, которая, вероятнее всего, протекает в аморфных участках; наблюдающиеся при этом потери веса (таблица) могут усиливать разность плотностей кристаллических и аморфных участков.

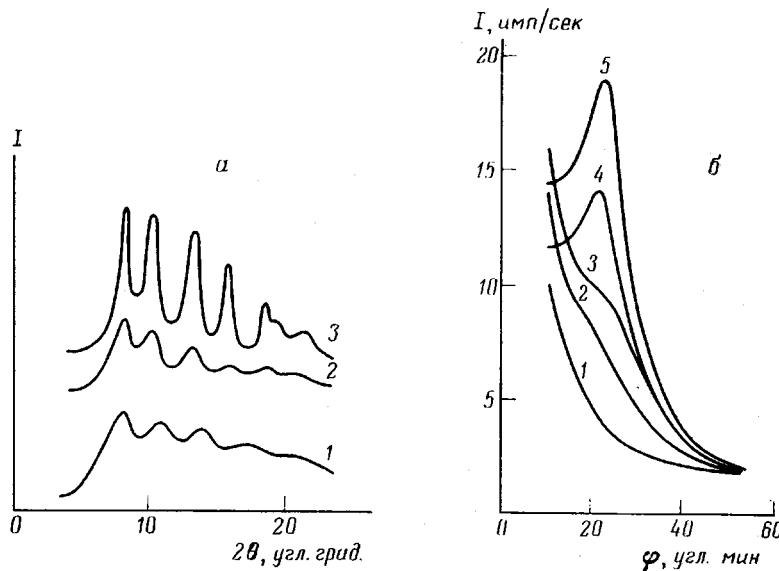


Рис. 2. Кривые экваториального большеуглового (а) и меридионального малоуглового (б) рассеяния рентгеновых лучей от исходных пленок ТАЦ, вытянутых при $140\text{--}150^\circ$ (1) и отожженных при 150 (2), 180 (3), 210 (4) и 250° (5) в течение 6 (1-4) и 0,5 час. (5)

В работе [8] методом электронной микроскопии было показано, что высокотемпературный отжиг волокон из ТАЦ приводит к появлению четкой фибрillлярной структуры. Наличие дискретных рефлексов на малоугловых рентгенограммах наших образцов позволяет сопоставить поперечные размеры фибрилл (или областей когерентного малоуглового рассеяния) и поперечные размеры кристаллитов, определяемые по ширине экваториальных рефлексов в больших углах рассеяния.

Для определения толщины фибрилл использовали метод наклона образцов к первичному пучку излучения, предложенный в [5] (примеры применения этого метода см. также в [6, 7]). Во всех случаях оказалось, что

Некоторые структурные параметры исследованных образцов

| Параметры структуры | ТАЦ | | | | | | ДАЦ | ИЦ | | |
|---|------------------------|-----|-----|-------|-----|-----|-----|----|--|--|
| | температура отжига, °С | | | | | | | | | |
| | исходный | 150 | 180 | 210 | 200 | 140 | | | | |
| Продольный размер кристаллита h_k , Å | 50 | 65 | 80 | 100 | — | 35 | | | | |
| Поперечный размер кристаллита L_k , Å | 45 | 60 | 60 | 80 | 45 | 60 | | | | |
| Поперечный размер фибриллы D , Å | — | — | 160 | 180 | 180 | 200 | | | | |
| Большой период d , Å | — | — | 235 | 235 | 230 | 300 | | | | |
| Потери веса, % | — | 0 | 8 | 13-15 | | | | | | |

размеры фибрилл в 2–3 раза превышают поперечные размеры кристаллитов (таблица). Аналогичные результаты для волокон из различных полимеров были получены в [7].

Принято считать, что структура больших периодов с точки зрения механики соответствует последовательному соединению кристаллитов и аморфных участков, обладающих сильно различающейся жесткостью. Это проявляется, в частности, в том, что модули упругости E_k'' , определяемые

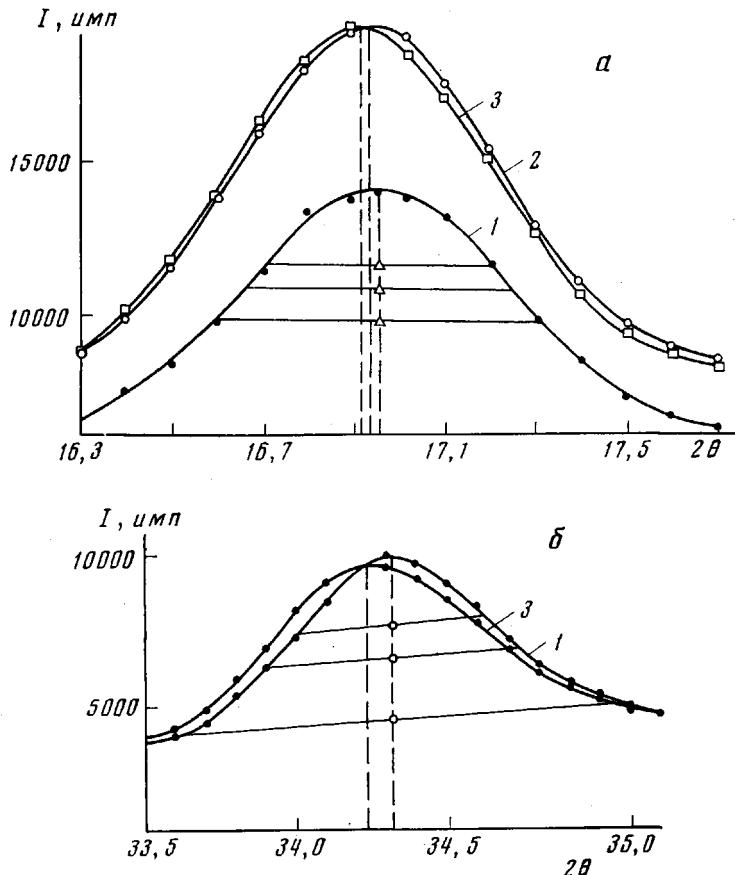


Рис. 3. Смещение контура рефлексов на ± 1 -ой (а) и ± 3 -ей (б) слоевой линии при нагружении образцов ТАЦ вдоль оси ориентации при $\sigma=0$ (1); 3,5 (2) и 7,7 кГ/мм² (3)

по смещению меридиональных большеугловых рефлексов при нагружении образцов вдоль оси ориентации, значительно превышают модули упругости E_k'' образца в целом [9]. В то же время исследование изменений малоугловых рефлексов при упругой деформации ориентированных полимеров показывает, что жесткость аморфных участков значительно меньше жесткости образца [2].

К сожалению, отжиг при тех T_0 , при которых появляются дискретные и резкие рефлексы на малоугловых рентгенограммах, приводит к хрупкости и короблению пленок из исследованных производных целлюлозы, что не позволяет провести в этих случаях корректные рентгенографические измерения при нагружении образцов.

Поэтому так же как в [9], мы определили E_k'' для образцов, подвергнутых только ориентационной вытяжке при 140–150° и последующей термофиксации при 150°. При определении E_k'' измеряли смещение меридиональных рефлексов первой и третьей слоевых линий (рис. 3), используя щелевую коллимацию первичного пучка.

По наклону кривых напряжение — деформация определяли модули упругости образцов E_0'' . При равных напряжениях деформация образца всегда больше деформации кристаллита, а величины E_k'' более чем на порядок выше, чем E_0'' . Так, модуль упругости кристаллической решетки $E_k''=3300-3800$, образца $-E_0''=160-200 \text{ кГ/мм}^2$, модуль упругости кристаллической решетки $E_k^\perp=180-220$, образца $E_0^\perp=40-50 \text{ кГ/мм}^2$ (образцы вытянуты при 140—150°). Это означает, что даже при отсутствии малоуглового рефлекса в образцах, по-видимому, имеется последовательное чередование более и менее жестких участков, которые составляют основу структуры больших периодов, проявляющихся при высокотемпературном отжиге.

Аналогичным образом проявляется гетерогенность в поперечном направлении: по смещению экваториальных рефлексов 310 при нагружении поперек оси ориентации определили величину модуля упругости E_k^\perp , которая оказалась в 4—5 раз выше, чем поперечный модуль упругости образца E_0^\perp .

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.
2. Д. Я. Цванкин, Диссертация, 1970.
3. А. И. Слуцкер, Диссертация, 1968; А. А. Ястребинский, Диссертация, 1965; С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963; В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
4. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.
5. В. S. Bear, O. E. A. Bolduan, J. Polymer Sci., 6, 271, 1951.
6. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A12, 1787, 1970.
7. Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, П. А. Ильченко, М. А. Мартынов, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 621, 1973.
8. А. M. Hindle, D. J. Johnson, Polymer, 9, 7, 1972.
9. И. Сакурада, Т. Ито, К. Накамае, Химия и технол. полимеров, 1964, 19; I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae, J. Polymer Sci., C 15, 75, 1968; I. Sakurada, K. Kaji, J. Polymer Sci., C 31, 57, 1970.