

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИКИ ДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ СРЕД НА ПОЛИМЕРЫ

**Л. Л. Разумова, О. В. Шаталова, А. Л. Иорданский,
М. Я. Кушнерев, Д. П. Шашкин**

Для процессов, протекающих за минуты, предложен метод определения некоторых кинетических характеристик изменений структуры на основе изучения большеугловых рентгенодифракционных картин. Метод проиллюстрирован на примере исследования структурных превращений в пленках ПВС при его набухании.

При прогнозировании поведения полимеров полезно знать характеристики развития структурных изменений в них во времени, т. е., кинетические особенности структурных изменений изучаемого процесса. Методы рентгеновской дифракции за счет усовершенствования техники эксперимента становятся все менее инерционными [1]. Покажем возможность рентгенодифракционного исследования кинетики структурных превращений в полимерах на примере изучения набухания в воде пленок ПВС – процесса, протекающего для пленок толщиной в несколько десятков микрон за минуты.

Наши исследования включают два этапа: 1) фотографическая регистрация рентгенограмм для последовательных стадий набухания с помощью РСЭОПа (электронно-оптического усилителя) рентгенограмм, сокращающего экспозиции в 10–100 раз [1, 2]. Мы получали большеугловые рентгенограммы пленок ПВС за 30 сек. (рис. 1, см. вклейку к стр. 1584), т. е. наши рентгенограммы соответствовали состояниям структуры ПВС, усредненным за 30 сек. Было обнаружено [3], что при набухании, ПВС происходит постепенная аморфизация его кристаллической фазы; это видно по постепенному снижению интенсивности рефлекса 4,5 Å в серии рентгенограмм рис. 1; 2) дифрактометрическая непрерывная регистрация изменения интенсивности характеристического рефлекса 4,5 Å в ходе набухания (при остановленном под соответствующим углом счетчике дифрактометра) (рис. 2).

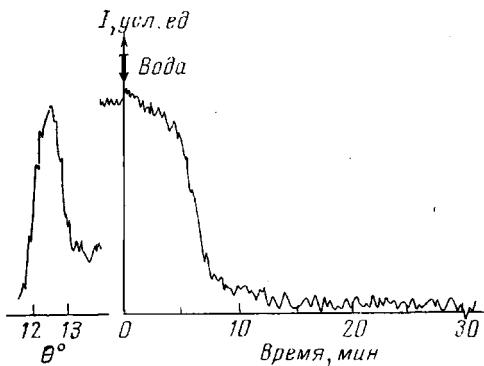


Рис. 2

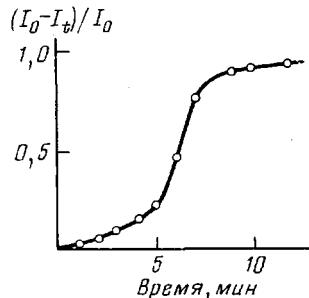


Рис. 3

Рис. 2. Дифракционная кривая изменения интенсивности рефлекса 4,5 Å пленки ПВС при ее набухании (увлажнение водой с одной стороны пленки), $I = f(t)$. Стрелкой указан момент заливки воды в кюветку-объектодержатель; слева – дифракционный максимум 4,5 Å сухого ПВС, $I = f(\theta)$

Рис. 3. Приведенная кривая зависимости $(I_0 - I_t)/I_0$ от времени набухания пленки ПВС в воде, построенная на основе данных рис. 2

Существенный элемент этих опытов – создание миниатюрного объектодержателя, обеспечивающего возможности проведения как самого исследуемого процесса, так и осуществления рентгеноосъемок. В случае съемок с помощью РСЭОПа исследуемую пленку ПВС закрепляли в П-образной рамке, и обе ее поверхности смачивали каплями воды. При дифрактометрических съемках, проводившихся «на отражение», пользовались кюветкой, одной из стенок которой была исследуемая пленка ПВС; момент заливки воды в кюветку (т. е. начало набухания ПВС) на дифрактограмме обнаруживали по увеличению регистрируемой интенсивности (интенсивность здесь возрастает за счет вклада рассеяния на воде, налитой за ПВС). Заметим, что любое смещение образца из центра дифрактометра весьма снижает наблюдающую интенсивность, поэтому для предохранения пленки ПВС от прогиба как при

К статье Л. Д. Наркевич и др.

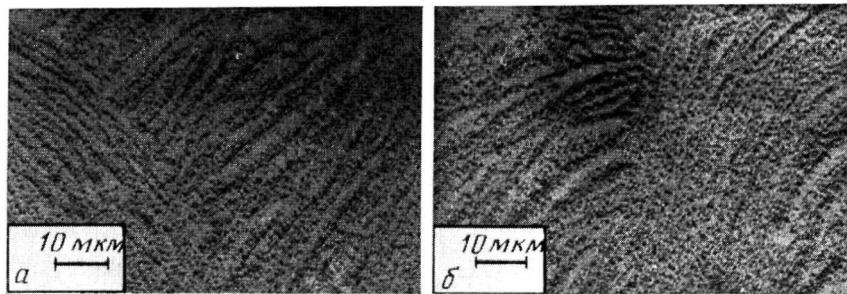


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии ионена, снятые из 0,025%-ного водного раствора (а) и 0,025%-ного раствора ионена в 1 н. HCl (б)

К статье Л. Л. Разумовой и др. к стр. 1658

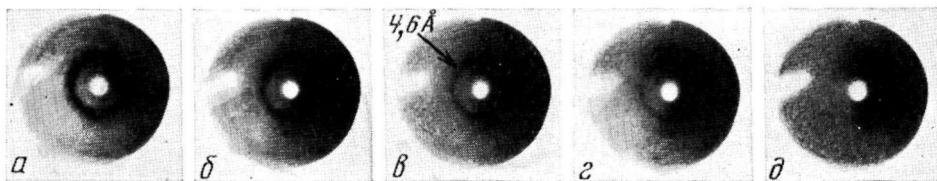


Рис. 1. Большеугловые рентгенограммы некоторых стадий набухания пленки ПВС, полученные с помощью РСЭОПа; экспозиция каждого кадра 30 сек.

а — для сухой пленки ПВС, б — съемка начата сразу после начала набухания, увлажнение пленки ПВС с обеих сторон, в — после 4, г — 12, θ — 23 мин. набухания. В ходе набухания пленки ПВС ослабевает рефлекс 4,5 Å (отмечен стрелкой), новых кристаллических рефлексов не появляется

наполнении кюветки водой, так и вследствие коробления пленки при набухании была тщательно натянута и укреплена с внешней стороны кюветки ненабухающая пленка-подложка из ПЭТФ. Для обсуждения использовали дифрактограммы только в тех случаях, когда набухшие образцы оставались после съемки прилегающими вплотную к пленке-подложке в области, бывшей под пучком, т. е. дававшей данную рентгенограмму.

На рис. 3 дифрактометрическая кривая перестроена в удобных для кинетических расчетов координатах $(I_0 - I_t)/I_0$, где I_0 — интенсивность рефлекса $4,5 \text{ \AA}$ в сухом ПВС, а I_t — интенсивность его при набухании ПВС в момент времени t . Число точек кривой рис. 3 можно увеличить по потребности. Видно, что процесс аморфизации ПВС при набухании описывается S-образной кривой, т. е. имеет место отклонение от такого хода процесса, который зависел бы лишь от диффузии воды в ПВС. Для начальной стадии процесса набухания ПВС можно пренебречь пластификацией матрицы, при этом упрощенный рассчитанный по данным рис. 3 по Больцмановскому приближению интегральный коэффициент диффузии удовлетворительно совпадает с величиной, полученной из сорбционных измерений [4].

В заключение отметим, что нам кажется полезным именно совместное использование съемок на РСЭОПе и дифрактометре: для количественной оценки хорош дифрактометрический способ, однако съемки на РСЭОПе гарантируют, что не будет упущен факт появления новой структурной фазы образца в ходе его обработки. Такого рода подход к исследованию структурных превращений в полимерах предложен впервые.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Бутслов, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.
2. В. А. Брызгунов, М. М. Бутлов, М. А. Мокульский, Докл. АН СССР, 185, 782, 1969.
3. Л. Л. Разумова, А. Л. Иорданский, Л. И. Булатникова, О. В. Шаталова, И. Г. Твердохлеб, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A18, 1739, 1976.
4. А. Л. Иорданский, М. Н. Сердобов, О. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A16, 849, 1974.