Экспериментальное опробование системы автоматизации и метода несинусоидальных колебаний было проведено с использованием в качестве эталона образца полибутадиена с узким ММР и с ММ=1,35·10⁵ при 22°. Динамические свойства полимеров такого типа подробно описаны и обсуждены в работе [3]. На рис. 2 приведены входной и выходной сигналы, использованные и полученные в эксперименте. На рис. 3 даны результаты исследования в виде зависимостей G^* и угла потерь δ, полученные в двух диапазонах круговых частот 0,08—0,8 и 0,8—8 Гц. На этом же рисунке приведены данные, полученные с использованием стандартных синусоидальных колебаний по данным шести опытов. Как следует из рис. 3, информация, полученная по новому методу, полностью согласуется с информацией, полученной из синусоидальных колебаний. Это свидетельствует о достаточной надежности используемой аппаратуры. При этом новый метод обладает несравненно более высокой производительностью, поскольку позволяет за один эксперимент получать значения динамических характеристик полимерных материалов для ряда гармоник, отвечающих десятичному порядку по частоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В.* Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 330.
2. *Бегишев В. П., Бурштейн Б. И., Малкин А. Я., Мансуров В. А., Пепеляева Г. А., Славнов Е. В.* А. с. 672545 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1979, № 25, с. 186.
3. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Яновский Ю. Г., Борисенкова Е. К., Ярлыков Б. В., Бережная Г. В., Шаталов В. П., Шалганова В. Г., Юдин В. П.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2425.

Институт механики сплошных сред
Уральского научного центра АН СССР

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
9.III.1983

DETERMINING THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF POLYMERIC MATERIALS BY NON-SINUSOIDAL VIBRATIONS TECHNIQUE

Malkin A. Ya., Begishev V. P., Mansurov V. A.

Summary

A new experimental procedure for the study of viscoelastic properties of polymeric materials in a non-sinusoidal vibration mode is described. Fully automatic measuring system and a ready-to-work apparatus were developed to incarnate the technique. The results presented are compared with those obtained by the common method of harmonic vibrations and the advantages of the newly developed procedure are demonstrated.

УДК 541.64:539.27

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

Гойхман А. Ш., Кириченко В. И., Будницкий Г. А., Короленко М. П., Мацибора Н. П.

Описана методика измерения степени кристалличности волокон ПП по рентгенодифракционным кривым с проведением расчетов на ЭВМ. В основу предложенной методики положен метод Германса – Вейдингера с использованием стандартизованной кривой рассеяния аморфным ПП. Определены условия выбора областей и точек аппроксимации стандартизованной кривой рассеяния к экспериментальной кривой рассеяния частично-кристаллическим образцом. Разработан унифицированный алгоритм такой аппроксимации и расчета степени кристалличности.

Одной из важных структурных характеристик, определяющих многие макроскопические свойства полимерных материалов, является содержание кристаллической части в частично-кристаллических полимерах (степень кристалличности X). Величина X может быть измерена различными методами: рентгенодифракционным, ИК-спектроскопическим, по энтальпии плавления, по измерениям плотности и некоторыми другими методами. Во многих технологических задачах возникает необхо-

димость отыскания корреляции между структурными параметрами материала и эксплуатационными характеристиками изделия. Например, при разработке технологии полимерных мембран в форме полых волокон выбор направления воздействия на диффузионные характеристики полых волокон и определение возможного механизма селективной проницаемости газов обусловили необходимость отыскания корреляции между структурными параметрами мембраны и ее газоразделительными характеристиками. В качестве наиболее объективного значения структурного параметра — степени кристалличности полых волокон из ПП была выбрана величина X, определяемая рентгенодифракционным методом. Выбор метода предопределен самой природой полимера, демонстрирующего интенсивное рассеяние рентгеновых лучей в области больших углов с хорошо разрешенными кристаллическими рефлексами. Оказалось, однако, что, несмотря на весьма большое число исследований кристалличности, задача надежного измерения этой величины не так проста и требует определенной разработки. Сложности особенно возрастают при исследовании материалов с низкой степенью кристалличности (X=0,2—0,4), характерной, например, для материала неориентированных полых волокон.

Теоретические основы измерения кристалличности рентгеновским методом базируются на принципе аддитивности вклада интенсивностей в результирующую кривую рассеяния от независимо рассеивающих фаз. В наиболее общем виде выражение, связывающее X с характеристиками рассеяния двухфазной системой (кристаллы+аморфные области), имеет, согласно Руланду [1], следующий вид:

$$\alpha \int_0^{S_p} J_c \cdot S^2\, dS = X \int_0^{S_p} \bar{f}^2 S^2 D(S)\, dS, \tag{1}$$

где $\bar{f}^2$ — среднеквадратичный фактор рассеяния атомами, составляющими полимерное тело (фактор рассеяния, рассчитанный на «усредненный атом»); J_c — интенсивность когерентного рассеяния кристаллитами; S — модуль углового вектора в обратном пространстве ($S=2\sin\theta/\lambda$, где θ — половина угла рассеяния, λ — длина волны излучения); $D(S)$ — функция разупорядочения, описывающая уменьшение J_c, вызванное паракристаллическими нарушениями; α — коэффициент пропорциональности. Из закона сохранения интенсивности очевидно, что

$$\alpha \int_0^{S_p} J(S) \cdot S^2\, dS = \int_0^{S_p} \bar{f}^2 S^2\, dS, \tag{2}$$

где $J(S)$ — общая интенсивность когерентного рассеяния образцом. S_p в уравнениях (1) и (2) — верхняя граница интегрирования по S. Измерения X методом Руланда с расчетом функции разупорядочения в форме

$$D(S) = \exp(-kS^2) \tag{3}$$

или

$$D(S) = \frac{2\exp(-2kS^2)}{1+\exp(-2kS^2)} \tag{4}$$

требуют знания кривой интенсивности в широкой области углов рассеяния и сопряжены с громоздкими вычислениями. Параметр k в этих уравнениях равен половине дебаевского температурного фактора. Руланд [2] также предложил метод расчета X с учетом анизотропии функции $D(S)$.

Модифицированный метод Руланда был развит Фонком [3], использовавшим аппроксимацию отношения

$$R(S_p) = \int_0^{S_p} J(S) S^2\, ds \Big/ \int_0^{S_p} J_c(S) S^2\, dS \tag{5}$$

многочленом второго порядка по S_p. Это позволило провести машинные расчеты X и $D(S)$, используя стандартные профили аморфного рассеяния для ряда кристаллизующихся полимеров [4].

Для определения кристалличности больших массивов образцов при исследовании серии препаратов этот путь оказывается весьма громоздким. В различное время были предложены упрощенные методы рентгенодифракционного измерения X, основанные на интегрировании кривых интенсивности, зарегистрированных в ограниченном диапазоне углов рассеяния. Наиболее прост и удобен метод Германса — Вейдингера [5], позволяющий получить абсолютные значения X с помощью корреляционных диаграмм $Q_c=f(Q_a)$, где

$$Q_c = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} i_c(2\theta)\, d(2\theta), \tag{6}$$

$$Q_a = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} i_a(2\theta)\, d(2\theta) \qquad (7)$$

Величины Q_c и Q_a должны быть пропорциональны интегральным интенсивностям рассеяния кристаллической и аморфной фаз соответственно; $i_c(2\theta)$ и $i_a(2\theta)$ – угловые функции интенсивности рассеяния кристаллической и аморфной фазами соответственно, 2θ – угол рассеяния; $2\theta_1$ и $2\theta_2$ – нижний и верхний пределы интегрирования. Для ПП в работе [5] предложено аналитическое выражение для расчета X из величины Q_c и Q_a, не требующее построения корреляционной диаграммы,

$$X = \frac{1}{(1+1{,}297 Q_a/Q_c)} \qquad (8)$$

Относительную характеристику кристалличности X можно получить, используя еще более простое выражение [6]

$$X' = Q_c/(Q_c+Q_a) \qquad (9)$$

В любом случае, однако, требуется разделение суммарной кривой рассеяния (после отделения диффузного фона, включающего некогерентное рассеяние) на компоненты, соответствующие рассеянию кристаллической и аморфной частями.

В работе [3] показано, что при толщине препаратов, в 2–2,5 раза превышающей оптимальную (для полиолефинов эта толщина составляет ~1,5–2,0 мм), т. е. при толщинах препаратов, равных или превышающих 4,0 мм, отделение комптоновского рассеяния и рассеяния воздухом $Q_ф$ возможно путем сопряжения малоугловой ($2\theta<4°$) и большеугловой ($2\theta>35°$) ветвей кривой рассеяния, что избавляет от необходимости проведения громоздких расчетов.

Вторым важным моментом является проведение кривой «аморфного» рассеяния под суммарной кривой рассеяния, т. е. определение величины Q_a. Определение величины Q_a является наиболее трудной операцией в этом методе, так как получить «аморфный» эталон для хорошо кристаллизующихся полимеров в обычных условиях не представляется возможным. Фонком [4] были введены впервые стандартизованные кривые рассеяния аморфными фазами для большой группы кристаллизующихся полимеров (ПЭ, ПП, поликапроамида, поли-4-метилпентена-1, ПЭТФ и др.), используемые в качестве стандартных массивов для машинных программ определения степени кристалличности по методу Руланда.

В настоящем исследовании также были использованы стандартные массивы «аморфного» рассеяния для ПП, заимствованные из работы [4]. Кривая рассеяния аморфным ПП по Фонку показана на рис. 1 (кривая *2*); для сравнения на рисунке показана также кривая рассеяния частично-кристаллическим ПП (излучение Cu K_α). Существенный момент при определении степени кристалличности – «подстраивание» стандартной кривой к экспериментальной кривой рассеяния, т. е. выбор областей и точек аппроксимации. На основании данных программы Фонка [4] для ПП наиболее приемлемыми являются область аппроксимации, показанная на рис. 2 штриховкой, и точки аппроксимации, показанные стрелками. Смысл процедуры «подстраивания» состоит в нахождении отношения интенсивности рассеяния исследуемым образцом к интенсивности стандартных профилей аморфного рассеяния в областях и точках аппроксимации

$$c(2\theta) = i(2\theta)_{эксп}/i(2\theta)_{ст}, \qquad (10)$$

где $i(2\theta)_{эксп}$ – значение экспериментально регистрируемой интенсивности при данном угле 2θ; $i(2\theta)_{ст}$ – значение интенсивности стандартного аморфного рассеяния на том же угле. Если принять, что в промежутках между участками, отмеченными стрелками, значение $c(2\theta)$ изменяется линейно, то значения аморфного рассеяния под кристаллическими максимумами экспериментальной кривой определяются из выражения

$$i(2\theta)_a = c(2\theta)\cdot i(2\theta)_{ст}. \qquad (11)$$

Таким образом, используя стандартные массивы программы Фонка, можно более строго применить метод Германса – Вейдингера, так как в этом случае существенно уменьшается произвол при определении аморфного рассеяния.

В опубликованных до настоящего времени работах по ПП право выбора точек аппроксимации «молчаливо» передавалось самому читателю, а использованный авторами работ алгоритм практически не обосновывался. В работе [7] этому вопросу вообще не уделялось должного внимания. Попытка предложить какой-то единый алгоритм «подстраивания» была сделана в обзоре Людде и Бейриха [8], посвященном рентгенодифракционным методам измерения степени кристалличности ПЭ и ПП. Для ПП предложены следующие области и точки аппроксимации аморфной кривой с экспериментальной кривой рассеяния: 9,5–11,6 и 23,4–31,3° и две точки локальных минимумов между интерференциями (110) и (040), а также между интерференциями (130) и (111), (131), (041). При этом, однако, срезаются кристаллические максимумы, лежащие при $2\theta>26°$. Кроме того, отсутствие стандартного аморфного профиля вынуждает принять весьма неубедительную процедуру полу-

чения «внутренних» точек кривой аморфного рассеяния (если высота кривой аморфного рассеяния в точке, совпадающей с минимумом между интерференциями (040) и (110), равна a, то при $2\theta=14{,}8°$ высота $i_a=0{,}9\,a$. Критерием правильности является получение прямой пропорциональности между X и плотностью полимера. Хотя такая пропорциональность соблюдалась, все измерения были проведены на препаратах с высокой степенью кристалличности ($X\geqslant0{,}5$), т. е. в том случае, когда все основные интерференции хорошо разрешены. В случае же низкой кристалличности ($X\leqslant0{,}3$) кривая рассеяния выглядит весьма размытой и содержит плохо разрешенные максимумы, в связи с чем эта процедура просто не может быть использована (рис. 3, кривые *3* и *4*). Изложенный выше подход был осуществлен при исследовании кристалличности ПП в смесевых композициях [9].

Главная сложность при «подстраивании» стандартной аморфной кривой к экспериментальной кривой рассеяния состоит в том, что в зависимости от совершенства кристаллической структуры и величины степени кристалличности суммарная кривая рассеяния ПП может существенно изменяться (рис. 3), что затрудняет создание унифицированного алгоритма «подстраивания». Этот вопрос требует, на наш взгляд, детального рассмотрения, так как без стандартизации этой процедуры вряд ли возможны сопоставимые измерения кристалличности.

Изменения кривой рассеяния заключаются в вырождении отдельных слабых максимумов и в уменьшении числа локальных минимумов (рекомендованных точек аппроксимации). Для выработки унифицированного алгоритма расчета в связи с этим были приняты следующие ограничения, налагаемые на «подстроенную» кривую аморфного рассеяния $i_a(2\theta)$.

1. Максимум $i_a(2\theta)_{\text{расч}}$ совпадает с максимумом $i_a(2\theta)_{\text{ст}}$

$$(2\theta)_a^{\text{макс}}=(2\theta)_{\text{ст}}^{\text{макс}} \tag{12}$$

2. Кривая $i_a(2\theta)_{\text{расч}}$ симметрична в области максимума, т. е.

$$i_a(2\theta^{\text{макс}}+\Delta2\theta)\approx i_a(2\theta^{\text{макс}}-\Delta2\theta), \tag{13}$$

где

$$|\Delta2\theta|=|2\theta-2\theta^{\text{макс}}| \tag{14}$$

вблизи максимума.

3. Кривая $i_a(2\theta)_{\text{расч}}$ нигде не пересекает кривую $i(2\theta)$, а лишь касается ее в точках или областях аппроксимации

$$i_a(2\theta)\leqslant i(2\theta) \tag{15}$$

4. Из множества локальных минимумов кривая $i_a(2\theta)$ обязательно сопрягается с самым низко лежащим минимумом (обозначаемым далее как абсолютный минимум кривой $i(2\theta)$).

5. $i_a(2\theta)_{\text{расч}}=i(2\theta)$ в области $2\theta=8-12°$.

6. Условия 2 и 4 в сочетании друг с другом позволяют провести построение $i_a(2\theta)_{\text{расч}}$ в наиболее сложном участке вблизи максимума аморфного рассеяния. Во всех остальных областях углов рассеяния построение $i_a(2\theta)_{\text{расч}}$ осуществляется методом линейного интерполирования коэффициентов $c(2\theta)$ между точками аппроксимации. Мы не останавливаемся здесь на причинах непостоянства $c(2\theta)$ во всем диапазоне углов рассеяния.

7. Область интегрирования от $2\theta_1=8°$ до $2\theta_2=35°$.

В соответствии с указанными ограничениями была разработана программа расчета X по Германсу – Вейдингеру с использованием стандартного профиля аморфного рассеяния из программы Фонка [4]. Блок-схема алгоритма расчета степени кристалличности ПП приведена на рис. 4 (программа CRYST[1] написана на языке PL-1).

Приготовление препарата из волокон для измерений кристалличности предполагает устранение влияния текстуры на кривую рассеяния. Уравнения (1) – (9) справедливы только для изотропных препаратов с равновероятным распределением кристаллов относительно произвольно выбранной оси.

Рандомизацию препарата осуществляли измельчением волокна на отрезки длиной 0,1–0,3 мм, тщательным перемешиванием в бюксе и прессованием таблеток толщиной 4,0 мм под небольшим давлением. Таблетки помещали на приставку ГП-4 гониометра ГУР-5 установки ДРОН-2,0. Качество рандомизации образца проверяли регистрацией рассеяния рефлекса (110) ПП ($2\theta=14°$ в медном излучении) при четырех различных азимутальных ориентациях приставки ГП-4 (последовательные повороты лимба с образцом на 90°). При отсутствии расхождений в отсчете интенсивностей ($\Delta i/i_{\text{ср}}\leqslant0{,}03$) рандомизацию образца считали удовлетворительной.

Кривую рассеяния регистрировали методом шагового сканирования в автоматическом режиме (шаг сканирования $\Delta h=0{,}2°$; экспозиция в каждой точке измерения 40 с, вывод информации на цифропечать, общее число шагов 130–140). После перевода табуллограммы на перфокарты осуществляли расчет Q_c, Q_a и степени кристалличности X по приведенной выше программе; в отдельных случаях машинный расчет проверяли построением и интегрированием кривых вручную.

Определение X было проведено на серии ПП полых волокон с низкой степенью кристалличности ($0{,}2<X<0{,}4$), чтобы проверить работу методики в наиболее сложных случаях – для кривых рассеяния с плохо разрешенными максимумами. Изме-

[1] Программа Фонка FF CRYST написана на языке ФОРТРАН VI.

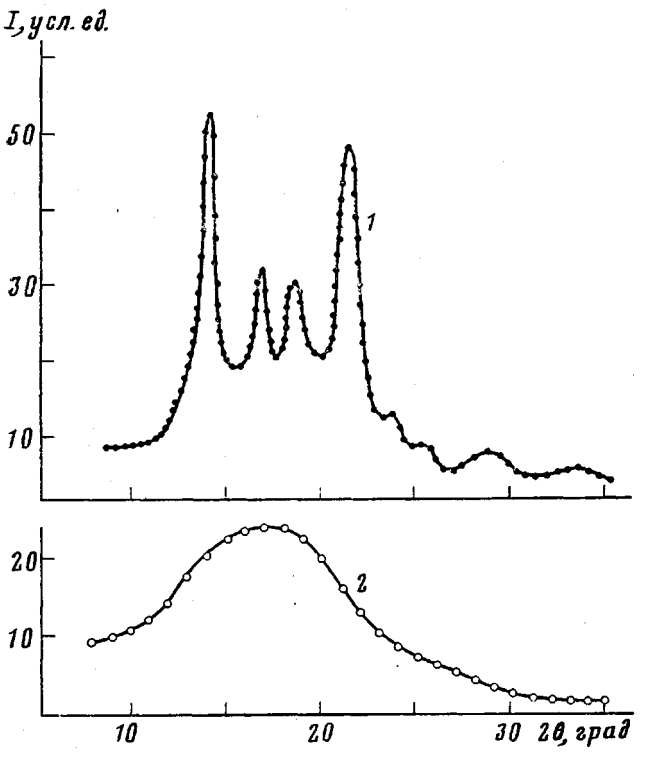

Рис. 1. Кривая рассеяния рентгеновых лучей частично-кристаллическим ПП (*1*) и стандартная кривая рассеяния полностью аморфным ПП (*2*)

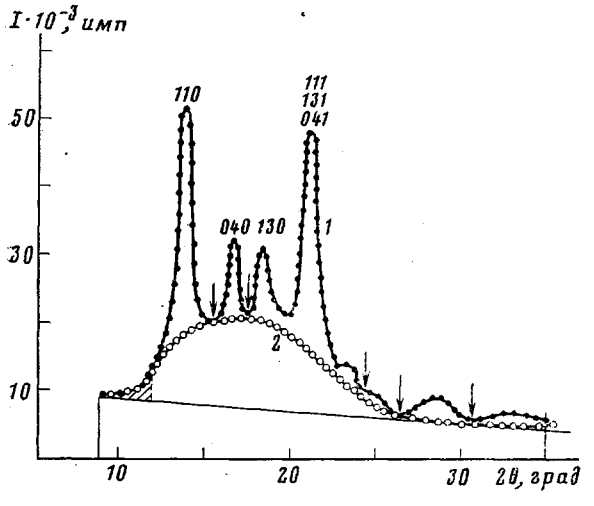

Рис. 2

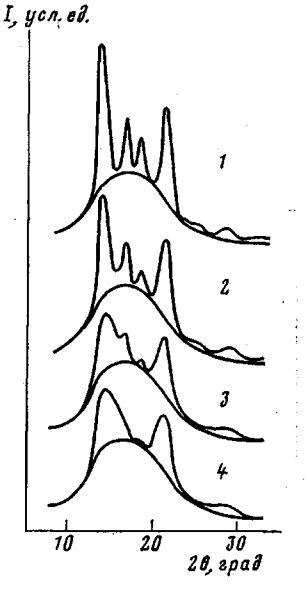

Рис. 3

Рис. 2. Кривая рассеяния рентгеновых лучей ПП с подстроенной кривой аморфного рассеяния. Штриховкой и стрелками выделены рекомендованные области и точки аппроксимации соответственно: *1* — экспериментальная кривая рассеяния, *2* — аппроксимированная кривая аморфного рассеяния

Рис. 3. Кривые рассеяния рентгеновых лучей образцами ПП волокон с различной степенью кристалличности с подстроенными кривыми аморфного рассеяния: X=0,320 (*1*), 0,286 (*2*), 0, 247 (*3*) и 0,235 (*4*)

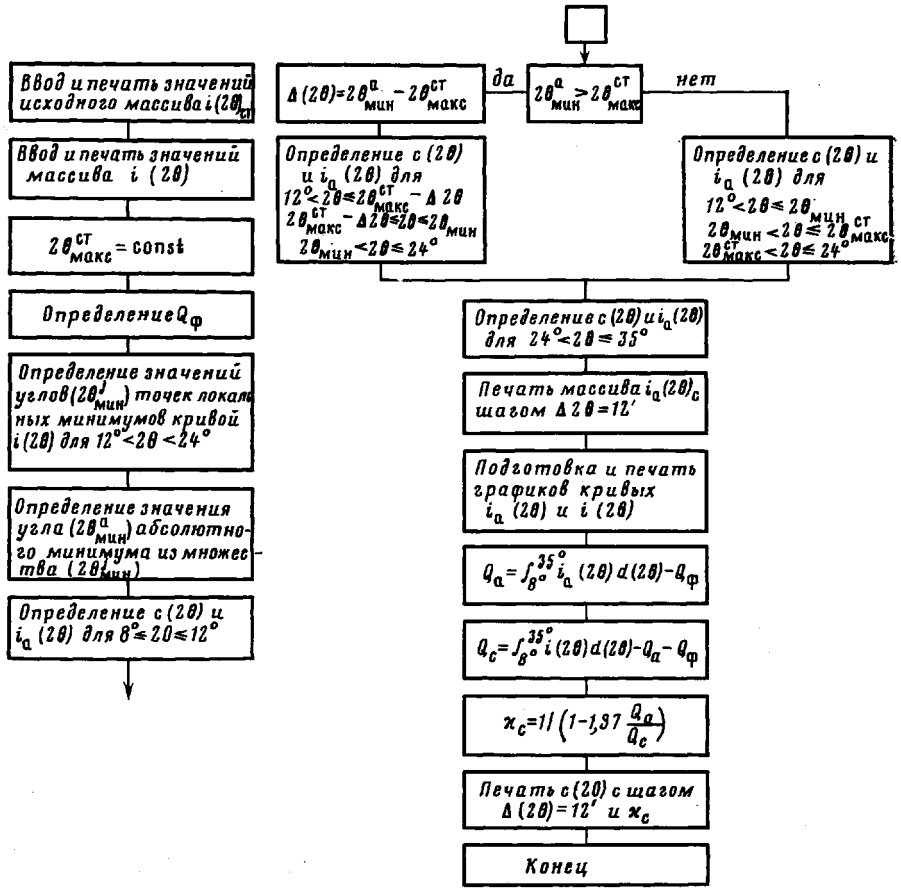

Рис. 4. Блок-схема алгоритма расчета степени кристалличности ПП волокон

нение X достигалось изменением температуры расплава при формовании, величиной фильерной вытяжки, а также влиянием на процесс структурообразования малых количеств модификаторов, которые вводили в расплав композиции.

В таблице приведены результаты измерений X с краткой характеристикой объектов исследования. Там же приведены величины Q_a и Q_c. Если провести нормирование кривых интенсивности, то легко получить корреляционную диаграмму

Значения степени кристалличности X полых волокон ПП, полученных в разных условиях

Образец, №	Характеристика образцов волокон	Q_c	Q_a	X
1	$T_ф$=250–255°; Ф=59	0,356	0,584	0,321
2	$T_ф$=230–235°; Ф=370	0,281	0,517	0,310
3	$T_ф$=250–255°; Ф=216	0,316	0,609	0,282
4	ПП + 10,0 вес.% сополимера этилена с бутеном	0,292	0,520	0,320
5	$T_ф$=260–265°, Ф=370	0,283	0,665	0,235
6	$T_ф$=270–275°, Ф=370	0,274	0,692	0,236
7	ПП + 0,2 вес.% полидиметилсилоксана	0,283	0,657	0,251
8	ПП + 0,5 вес.% полидиметилсилоксана	0,254	0,634	0,250
9	ПП + 0,1 вес.% полидиэтилсилоксана – + 0,1 вес.% ЧХЗ-23	0,272	0,610	0,255
10	ПП, подвергнутый двойной экструзии при 195°	0,252	0,608	0,243
11	$T_ф$=250–255°; Ф=430	0,219	0,511	0,262
12	ПП + 0,1 вес.% полидиэтилсилоксана	0,270	0,559	0,267

Примечание. $T_ф$ — температура формования из расплава; Ф — кратность вытягивания при формовании.

Германса – Вейдингера

$$Q_c = c\left(1 - \frac{Q_a}{A}\right), \tag{16}$$

где $c=Q_c^*$ при $X=1$; $A=Q_a^*$ при $X=0$. Однако подтверждение принципа Германса – Вейдингера о пропорциональности (Q_c+Q_a) интегральной интенсивности рассеяния можно получить и без построения корреляционной диаграммы. При X^i=const ненормированные величины Q_c^i и Q_a^i должны зависеть друг от друга линейно, образуя

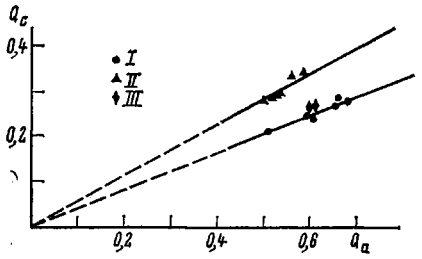

Рис. 5. Корреляционная диаграмма Германса – Вейдингера для ПП волокон: I – образцы 5–10 (X=0,23–0,25); II – образцы 1–4 (X=0,29–0,32), III – образцы 11, 12 (номера образцов указаны по таблице)

сходящийся к началу координат веер прямых, каждая из которых соответствует своему значению X. Для X=1 и 0 такими прямыми будут соответственно оси ординат и абсцисс [7]. В таблице можно выделить две группы образцов, имеющих примерно одинаковые X: 0,23–0,25 (группа I) и 0,29–0,32 (группа II). На рис. 5 показаны зависимости $Q_c^i=f(Q_a^i)$ для указанных групп образцов. Видно, таким образом, хорошую линейную корреляцию величин Q_c^i и Q_a^i в обеих группах образцов. Точки для двух препаратов с X=0,256 (обозначенные на рисунке как группа III) лежат весьма близко к зависимости для группы I образцов, так как X для них несколько выше предела, установленного для группы I (X=0,25).

Авторы благодарят сотрудников Института химии высокомолекулярных соединений АН УССР В. В. Шилова и Ю. П. Гомзу за помощь при постановке этой работы и полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ruland W.* Acta Crystallogr., 1961, v. 14, № 5, p. 1180.
2. *Ruland W.* Faserforsch. und Textiltechn., 1967, B. 18, № 2, S. 59.
3. *Vonk C. G.* J. Appl. Crystallogr., 1973, v. 6, № 2, p. 148.
4. *Vonk C. G.* Programm for the determination of the crystallinity in polymers, according to a modified version of the method of Ruland (FF CRYST). Netherlands: Central laboratory Geleen, 1973, p. 42.
5. *Hermans P. H., Weidinger A.* Macromolec. Chem., 1961, v. 50, № 7, p. 98.
6. *Mattews J. L., Peiser H. S., Richards R. B.* Acta Crystallogr., 1949, v. 2, № 1, p. 85.
7. *Мартынов М. А., Вылегжанина К. А.* Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 96.
8. *Lüdde H., Beyrich Th.* Pharmazie, 1978, B. 33, № 1, S. 47.
9. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982, с. 296.

Киевский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского
и проектного института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
3.VI.1983

X-RAY DIFFRACTIONAL MEASUREMENTS OF THE CRYSTALLINITY OF POLYPROPYLENE FIBRES

Goikhman A. Sh., Kirichenko V. I., Budnitskii G. A., Korolenko M. P., Matsibora N. P.

Summary

The procedure to determine the degree of crystallinity of PP fibres by computer treatment of the X-ray diffraction curves is described. The proposed procedure is derived on the basis of the Hermans – Weidinger method with the standardized scattering curve of amorphous PP being made use of. The clauses to govern the choice of the regions and points of approximation of the standardized scattering curve to the experimental one for a semicrystalline sample are determined. The unified algorithm of such approximation is developed.