

УДК 541.64:543.422:539.2

## РЕНТГЕНОВСКАЯ МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЯ

Чалых А. Е., Попова Е. Д., Попов А. Н., Хейкер Д. М.

Разработана методика регистрации структурных изменений в полимерном материале непосредственно в процессе сорбции — десорбции им паров низкомолекулярного растворителя, основанная на получении картин рентгеновской дифракции с помощью автоматического двухкоординатного рентгеновского дифрактометра. Показано, что при сорбции этил-акетата нитроцеллюлозой происходит образование термодинамически устойчивых в определенном диапазоне  $p/p_0$  и  $T$  молекулярных комплексов.

Построение диаграмм фазового состояния предполагает изучение структурной организации системы, возникающей в результате самопроизвольного процесса смешения при различных температурах и концентрациях компонентов. Поэтому изучение свойств бинарной системы при изменении содержания растворителя или пластификатора должно дополняться идентификацией структурных изменений в процессе такого эксперимента с помощью рентгеноструктурного анализа. Это особенно касается исследования полимеров со сложной структурной организацией в стеклообразном состоянии, для которых вообще отсутствуют данные по фазовым равновесиям во всем концентрационном диапазоне. Важными примерами такого рода являются системы на основе целлюлозы и ее производных. В частности, установлено, что НЦ образует молекулярные комплексы (МК) [1] и лиотропные жидкые кристаллы [2] со многими низкомолекулярными веществами. Однако температурно-концентрационные диапазоны существования этих фаз практически не изучались. В то же время предполагается, что МК существуют на обширном участке поля фазовой диаграммы [3], включая стеклообразное и высокоэластическое состояние.

В данной статье описана рентгеновская методика, разработанная для исследования структурных превращений *in situ* в системах полимер — растворитель, сопровождающих процесс сорбции паров последнего. Апробация методики проведена на примере системы НЦ — этилацетат.

Регистрацию картин рентгеновского рассеяния проводили с помощью автоматического двухкоординатного рентгеновского дифрактометра КАРД, конструкция и основные характеристики которого подробно описаны в работе [4]. Применение позиционно-чувствительных детекторов для регистрации дифракционных картин позволяет сочетать точность и чувствительность счетчиков излучения с одновременной регистрацией двумерной дифракционной картины, характерной для фотометодов. Это дает возможность более чем на порядок сократить время проведения дифракционного эксперимента.

На рис. 1 представлена укрупненная блок-схема прибора. В дифрактометре используется плоская пропорциональная камера со съемом информации с помощью линий задержки [5]. Линейное разрешение детектора по каждой координате составляет  $\sim 1,5$  мм, количество каналов  $256 \times 256$  при размерах входного окна детектора  $350 \times 320$  мм $^2$ . Эффективность регистрации  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения 70 %. Информация о регистрируемых квантах через обрабатывающую электронику поступает непосредственно

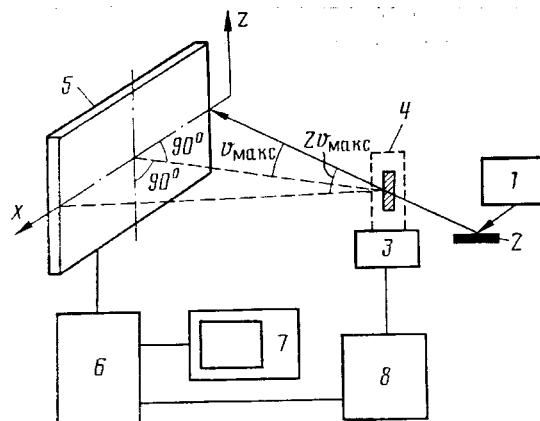


Рис. 1. Блок-схема двухкоординатного рентгеновского дифрактометра КАРД: 1 – рентгеновская трубка, 2 – монохроматор, 3 – гониометр, 4 – образец в ячейке, 5 – плоская пропорциональная камера, 6 – обрабатывающая электроника, 7 – телемонитор, 8 – ЭВМ

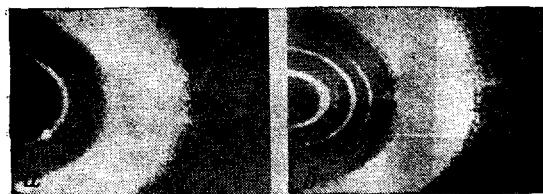


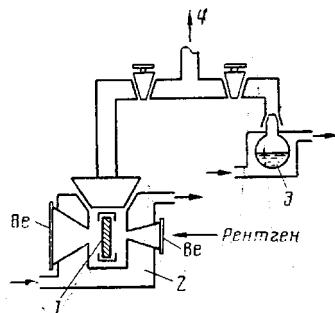
Рис. 2. Дифракционные картины исходной НЦ-пленки (а) и пленки, насыщенной этилацетатом при  $p/p_s = 0,9$  (б)

в память управляющей мини-ЭВМ. Программное обеспечение дифрактометра позволяет за заданное время экспозиции накопить информацию о дифракционной картине и провести необходимую обработку ее, например вычитание фона, введение различных поправок, выдача зависимостей интенсивности от угла рассеяния в виде гистограмм или таблиц, быстрая перезапись картины на внешний носитель информации (магнитная лента, диск) для хранения и дальнейшего использования и обработки на этой же или другой ЭВМ. Первичную качественную оценку дифракционной картины можно проводить путем визуализации ее на экране телемонитора с восемью задаваемыми градациями яркости. Примеры таких картин показаны на рис. 2.

Насыщение полимерных образцов парами растворителя проводили в специально сконструированной терmostатируемой стеклянной ячейке с двумя отверстиями, заклеенными бериллиевой фольгой. Схема ячейки показана на рис. 3. Образец помещается внутрь ячейки вертикально с помощью рамки с прорезями, куда свободно вставляется исследуемая пленка или волокно, и которая не препятствует их набуханию в процессе сорбции. Сверху ячейка закрыта крышкой со шлифом, обеспечивающим герметичность. В крышку впаяна трубка с двумя вакуумными кранами, позволяющими независимо откачивать ячейку с образцом, источник паров и напускать пары растворителя в ячейку. Источник паров, терmostатируемый с помощью отдельного холодильника, соединен с ячейкой в течение всего процесса сорбции. Нужная активность пара растворителя задается температурой источника (температура ячейки выше температуры источника).

Ячейка с образцом крепится на столе гониометрического устройства на специальном держателе, позволяющем вывести образец в центр гониометра. Двумерный детектор располагается таким образом, чтобы перпендикуляр, восстановленный из середины детектора, проходил через центр

Рис. 3. Схема сорбционной ячейки: 1 – образец, 2 – термостатируемый стеклянный сосуд, 3 – термостатируемый источник паров, 4 – к насосу



образца и составлял с первичным пучком угол  $\theta_{\max}$ , где  $2\theta_{\max}$  – максимальный угол, до которого велась регистрация дифракционной картины. При этом первый пучок попадает в средний по высоте и крайний по длине элемент детектора. Такая геометрия съемки обеспечивает наилучшее угловое разрешение, достигаемое с помощью плоского детектора, и регистрацию максимально возможных при фиксированном расстоянии образец – детектор углов дифракции  $2\theta$ . Во время измерений детектор остается неподвижным. Его положение на гониометре относительно образца и первичного пучка точно определяется, что позволяет установить связь координат детектора с углом дифракции. Расстояние образец – детектор может изменяться от 400 до 1000 мм, при этом угловое разрешение изменяется от 0,25 до 0,1°, а диапазон одновременно регистрируемых углов  $2\theta$  – от ~40 до ~20°.

Использовали  $\text{Cu}K\alpha$ -излучение от отпаянной трубы с фокусом  $0,4 \times 1,2$  мм<sup>2</sup>, монохроматизированное кристаллом циролитического графита. Диаметр диафрагм коллиматора 0,8 мм; время накопления дифракционной картины 500 с. Первичная обработка заключалась во введении поправок на неоднородность характеристик детектора по его площади и вычитании фонового рассеяния от ячейки с паром растворителя без образца, снятых предварительно при различных  $p/p_s$ . После этого угловые зависимости интенсивности могут выдаваться в виде гистограмм, таблиц или графиков. Поскольку в данном случае дифракционная картина аксиально симметрична и необходимое для данного исследования пространственное разрешение ниже параметров дифрактометра, выдавались экваториальные линейные сечения с суммированием интенсивности по трем каналам в горизонтальном направлении и по одиннадцати каналам в вертикальном.

Для того чтобы установить однозначное соответствие между структурой, концентрацией растворителя в полимере и  $p/p_s$ , требуется провести независимый эксперимент по определению кинетических кривых и изотерм сорбции с помощью весов Мак-Бена по стандартной методике. Тогда эти данные можно использовать при изучении структурных превращений, сопровождающих процесс сорбции при фиксированном  $p/p_s$ , например, чтобы судить о времени установления равновесия в системе. Дополнительным критерием установления равновесия может служить изменение суммарной интенсивности по всей камере, которая увеличивается вплоть до установления равновесной концентрации растворителя в образце.

Образцы НЦ получали путем нитрации целлюлозы с СП=400 и узким ММР в смеси азотной и уксусной кислот по методу [6]. Содержание азота 13,3%. Путем медленного испарения 0,5%-ного раствора НЦ в этилацетате при 20° получали пленки толщиной 90–100 мкм. По данным масс-термического анализа, содержание остаточного растворителя не превышает 0,1%. Рентгеновский анализ свидетельствует об аморфности исходных пленок.

На рис. 4 приведены характерные дифрактограммы, полученные при определенном  $p/p_s$  после установления сорбционного равновесия. Видно, что начиная с  $p/p_s=0,6$ , в картине рассеяния от исходной аморфной пленки появляются два интенсивных кристаллических рефлекса на углах

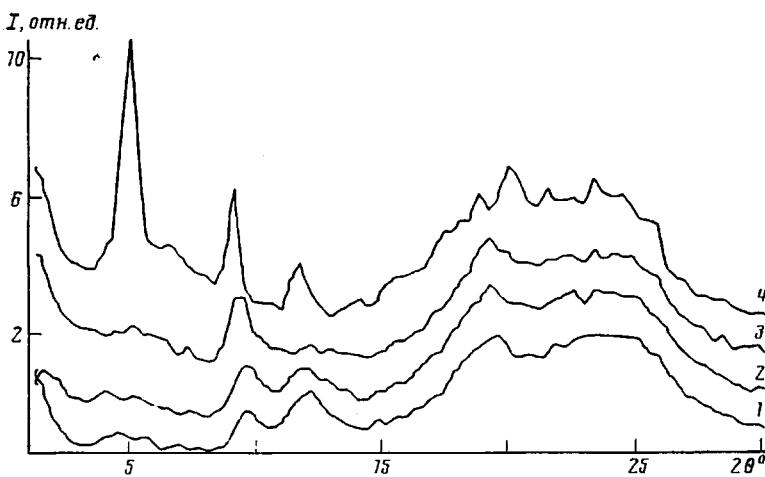


Рис. 4. Дифрактограммы НЦ-пленки, зарегистрированные после достижения сорбционного равновесия при  $20^\circ$  и  $p/p_s=0$  (1), 0,4 (2), 0,6 (3) и 0,9 (4)

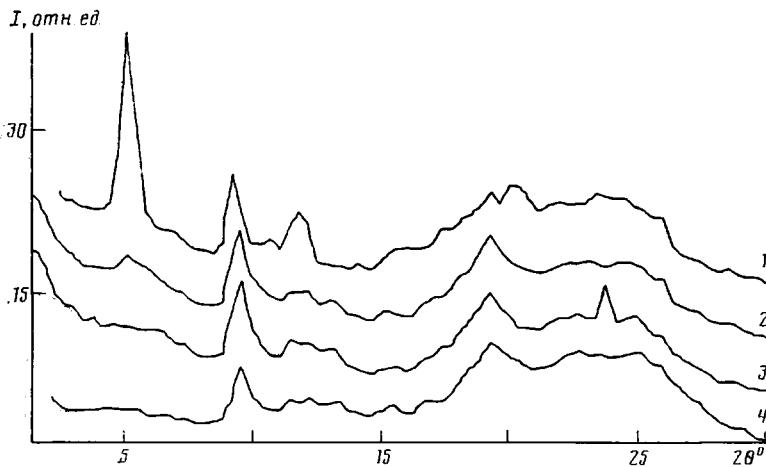


Рис. 5. Дифрактограммы НЦ-пленки при 50 (1), 68 (2), 76° (3) и после удаления этилацетата (4). Структура пленки, насыщенной растворителем при  $20^\circ$ , характеризуется кривой 4 на рис. 4

$2\theta=9,4$  и  $5,2^\circ$  и несколько менее интенсивных рефлексов на больших углах. По мере увеличения  $p/p_s$  интенсивность кристаллических рефлексов несколько возрастает относительно уровня аморфного рассеяния, который также повышается из-за набухания образца в процессе сорбции.

Появление кристаллических рефлексов можно объяснить формированием в пленке при определенном  $p/p_s$  аддуктов молекул НЦ и этилацетата в стехиометрическом соотношении. Такие соединения — МК — имеют дальний порядок, и их размеры, по-видимому, несколько увеличиваются с ростом  $p/p_s$ . Доля полимера,участвующего в образовании МК, невелика (10–20%) и, вероятно, слабо увеличивается при возрастании  $p/p_s$ . Соответствующие двумерные картины, сфотографированные с экрана телевизора, показаны на рис. 3, откуда видно, что расположение МК не имеет заметной ориентации в исследуемой плоскости. Отметим, что в том диапазоне активностей пара, где существуют МК ( $p/p_s=0,6–0,9$ ), общее содержание этилацетата в НЦ изменяется примерно от 18 до 40 вес.%. При этом на стадии десорбции растворителя можно выделить две стадии изменения структуры: быструю — при удалении этилацетата от 40 до ~10% и медленную, характеризующую десорбцию от ~10 до ~3–5%.

После этого можно сделать вывод о том, что структура пленки практически вернулась в исходное состояние.

Если после формирования МК при достаточно высоком  $p/p_s$  отключить источник паров и увеличивать температуру ячейки, можно наблюдать распад кристаллической структуры МК при  $\sim 65^\circ$  и начало фомирования новой структурной упорядоченности при более высоких температурах (рис. 5). Существенно отметить, что структура пленки после десорбции этилацетата при высокой температуре отличается от той, которая формируется при  $20^\circ$ . Мы связываем это явление, так же как и некоторые другие экспериментальные факты, с релаксационно-кинетическими процессами, сопутствующими образованию и разрушению МК на определенных участках изотерм сорбции и десорбции.

В заключение отметим, что разработанная методика при некоторой модификации может быть использована для изучения малоуглового рассеяния в полимерных системах. Все это убедительно доказывает незаменимость ее при исследовании как равновесных структур, так и кинетики структурных перестроек в процессе самопроизвольного образования раствора полимера в разных областях диаграммы фазового состояния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов А. Ф., Цванкин Д. Я., Перцин А. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1553.
2. Aharoni S. M. // Polymer Preprints 1981. V. 22. № 1. Р. 116.
3. Чалых А. Е., Попова Е. Д. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 727.
4. Andrianova M. Ye., Kheiker D. M., Popov A. N., Simonov V. I., Anisimov Yu. S., Shernenko S. P., Ivanov A. B., Movchan S. A., Peshekhanov V. D., Zanevsky Yu. V. // J. Appl. Cryst. 1982. V. 15. № 6. Р. 626.
5. Anisimov Yu. S., Chernenko S. P., Ivanov A. B., Peshekhanov V. D., Rozhnyatovskaya S. A., Zanevsky Yu. V., Kheiker D. M., Malakhova L. F., Popov A. N. // Nuclear Instruments and Methods. 1981. V. 179. № 3. Р. 503.
6. Hayashi J., Imai K., Hamazaki T., Watanabe S. // J. Chem. Japan. Chem. and Industr. Chem. 1973. № 8. Р. 1482.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25.VI.1986

#### X-RAY TECHNIQUE OF THE STUDY OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF POLYMERS IN THE COURSE OF SORPTION OF SOLVENT VAPORS

Chalykh A. Ye., Popova Ye. D., Popov A. N., Kheiker D. M.

#### Summary

The technique of registration of structural changes in a polymer material immediately in the course of sorption — desorption of low-molecular solvent vapors has been worked out based on obtaining of X-ray diffraction pictures with the aid of the automatic two-coordinate X-ray diffractometer. The sorption of ethyl acetate with cellulose nitrate is shown to be accompanied by formation of molecular complexes thermodynamically stable in definite  $p/p_s$  and  $T$  ranges.