

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(15+64)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Агамалиян М. М., Евмененко Г. А., Бабкин И. Ю., Бурухин С. Б.,

Дударев В. Я., Нойфех А. И.

Метод малоуглового рассеяния тепловых нейтронов применен для изучения надмолекулярной структуры радиационно-привитых сополимеров полистилена с полиакриловой кислотой. Сделаны выводы о характере локализации полиакриловой кислоты на ранних стадиях прививки. Изучена абсорбция воды в полимерных пленках и предложена вероятная модель системы в сферическом приближении, описывающая процесс набухания центров полиакриловой кислоты в воде.

К настоящему времени гетерогенные структуры сополимеров в большинстве случаев не изучены. Явно недостаточно данных для создания полного представления о формировании гетерофазной структуры в материалах, получаемых методами прививочной полимеризации, ее изменчивости как во времени, так и при различного рода воздействиях. Это, естественно, ограничивает возможности установления корреляций между структурой, физико-химическими и механическими характеристиками таких систем, делает невозможным разработку единого подхода для оценки их свойств, а также затрудняет применение методов направленного радиационно-химического модифицирования полимерных материалов.

Настоящая работа посвящена изучению структуры и характера локализации привитого полимера на ранних стадиях прививки в наиболее типичной и практически важной радиационно-привитой системе полистилен – полиакриловая кислота (ПАК), а также исследованию абсорбции воды в данном привитом сополимере методом малоуглового рассеяния тепловых нейтронов, который является одним из наиболее информативных методов структурного анализа подобных систем. Способность сорбировать воду позволяет при изучении таких систем использовать преимущество нейtronной методики по сравнению с малоугловым рассеянием рентгеновых лучей, связанное с возможностью изотопного контрастирования [1]. Как известно, амплитуды когерентного ядерного сечения рассеяния водорода ($b_{coh}^H = -0,37 \cdot 10^{-12}$ см) и дейтерия ($b_{coh}^D = +0,67 \cdot 10^{-12}$ см) сильно отличаются друг от друга и поэтому замена H_2O на D_2O приводит к значительному увеличению контраста между рассеивающими частицами и окружающей средой.

Для получения радиационно-привитых полимерных пленок использовали промышленную экструдированную пленку ПЭНП марки А (ГОСТ 10354-73) со степенью кристалличности ~42%, толщиной 45 мкм и акриловую кислоту (АК) (МРТУ 6-09-5886-69). Распределение привитого полимера по сечению матрицы характеризуется известным критерием Оудиана [2]

$$\alpha = (k/D)^{0.5} \cdot l/2,$$

где k – объединенная константа скорости прививочной полимеризации, D – коэффициент диффузии мономера, l – толщина пленки. Образцы получали в условиях, когда $\alpha < 0,1$, что соответствовало равномерному распределению ПАК по объему материала. Это качественно подтверждают микроскопические исследования.

Прививочную полимеризацию осуществляли облучением пленки ПЭ в присутствии паров АК в токе азота по методике [3]. Для инициирования процесса использовали γ -облучение ^{60}Co при мощности дозы 0,03 Гр/с. Температура в процессе прививки составляла 25°. Для удаления кислорода камеру с образцом перед облучением продували в течение 15 мин азотом, а затем подавали азот, насыщенный в термостатируемом барботере парами АК до относительного давления 0,8. После установления сорбционного равновесия начинали облучение. Процент прививки определяли из соотношения

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m – вес образца после прививки, m_0 – исходный вес немодифицированного ПЭНП.

Благосодержание образцов, кондиционированных в условиях атмосферной влажности, определяли хроматографическим анализом летучих продуктов, отогнанных при 110° (при этих температурах еще не наблюдается химическое превращение ПАК). Проведенные исследования показали, что количество сорбированной образцом воды в пересчете на привитую ПАК соответствует величинам сорбции воды гомополимером ПАК [4].

Прививка небольших количеств АК не влияет на структуру ПЭ [5], и сама ПАК, как показали данные ИК-спектров, не образует ориентированных структур. Дигоизим характерной полосы 1720 см^{-1} (группа C=O) равен единице.

Для нейтронных измерений пленки привитого сополимера с различным содержанием ПАК (45, 17 и 2,2%) готовились в виде полосок размером $8 \times 70 \text{ мм}^2$, которые затем укладывали в стопку толщиной 1,8 мм и помещали в кювету. Вымачивание пленок (2 ч) и кипячение (15 мин) проводили в 99% D_2O .

Кривые рассеяния снимали на малоугловом дифрактометре «Мембрана-II» [6]. Длина волны падающего на образец излучения $\lambda_{\max}=2,3 \text{ \AA}$, полуширина линии $\Delta\lambda/\lambda_{\max}=10\%$. Фоновые измерения проводили на пленках немодифицированного ПЭ, обработанных аналогично соответствующему образцу ПЭ – ПАК, и затем рассеяние от матрицы ПЭ вычитали. В процессе предварительной обработки данных вводили также поправки на колебания мощности реактора (показания мониторов), эффективность счета в каждом измерительном канале и трансмиссию образца.

При извлечении структурной информации в качестве модели рассеивающего центра был выбран однородный шар, форм-фактор которого записывается в виде

$$F(QR)=\left[\frac{3 \sin QR-QR \cos QR}{(QR)^3}\right]^2, \quad (1)$$

где R – радиус шара, $Q=\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ – длина вектора рассеяния (2θ – угол рассеяния,

λ – длина волны падающего на образец излучения).

Для полидисперсной системы шаров, расстояния между которыми велики по сравнению с их размерами, интенсивность рассеяния $I(Q)$ можно записать

$$I(Q)=\frac{\int\limits_0^{\infty} N(R) R^6 F(QR) dR}{\int\limits_0^{\infty} N(R) R^6 dR} \quad (2)$$

Здесь $N(R)$ – функция распределения частиц по размерам, $F(QR)$ дается выражением (1)¹. Целью измерений является определение зависимости $N(R)$, которая задавалась в виде нормального закона распределения

$$N(R)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{R-\bar{R}}{\sigma}\right)^2\right], \quad (3)$$

где \bar{R} и σ^2 – варьируемые параметры распределения (математическое ожидание и дисперсия).

Выбор модели с оптимальными значениями \bar{R} и σ^2 осуществлялся путем сравнения экспериментально измеренных и теоретически рассчитываемых из соотношения (2) кривых рассеяния. Для учета приборных искажений дифрактометра коллимационные и спектральная поправки вводились в модельные кривые. В качестве критерия сравнения выбирался интегральный R_Φ -фактор вида

$$R_\Phi=\frac{\int\limits_{Q_1}^{Q_2} Q^4 (I_a - I_r)^2 dQ}{\int\limits_{Q_1}^{Q_2} Q^4 I_a^2 dQ},$$

¹ Отметим, что уравнение (2) справедливо для случая разбавленной системы, т. е. когда вкладом межчастичной интерференции в функцию $I(Q)$ можно пренебречь.

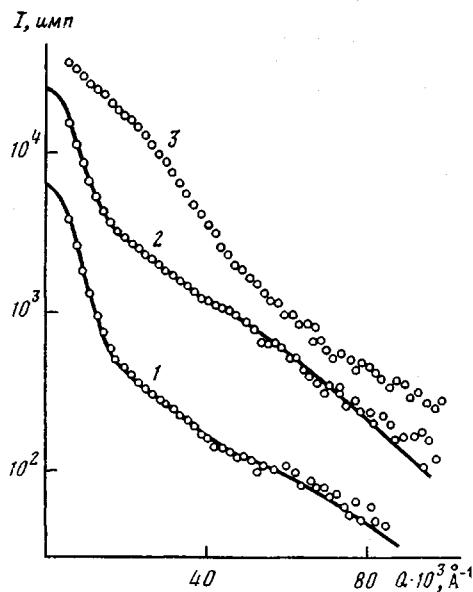


Рис. 1

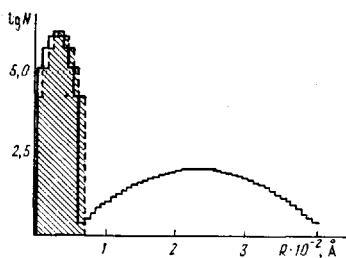


Рис. 2

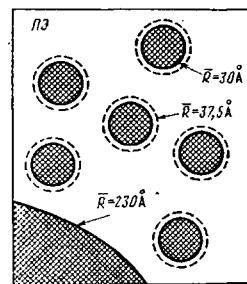


Рис. 3

Рис. 1. Кривые рассеяния для радиационно-привитых полимерных пленок ПЭ + 2,2% ПАК, кондиционированных при различных условиях: 1 – выдержаны при атмосферной влажности 90%, 2 – вымочены (2 ч) и 3 – прокипячены (15 мин) в 99% D₂O. Сплошными линиями даны модельные кривые рассеяния для первых двух случаев. Рис. 2. Функции распределения $N(R)$ рассеивающих частиц по радиусам. Заштрихованная область – изменение распределения частиц мелкой фракции после вымачивания в D₂O

Рис. 3. Модель структуры системы ПЭ + 2,2% ПАК в сферическом приближении. Пояснения в тексте

где I_0 и I_t – экспериментальное и теоретическое значения интенсивности рассеяния соответственно.

Предварительный анализ функции рассеяния $I(Q)$ измеренной для образцов с различным содержанием ПАК (45, 17 и 2,2%), показал, что пренебречь вкладом межчастичной интерференции в интенсивность рассеяния возможно лишь в случае образца, содержащего 2,2% ПАК. Поэтому дальнейшие измерения были проведены на этом образце, для которого условие малости концентрации ПАК позволяло использовать при обработке уравнение (2).

На рис. 1 даны кривые рассеяния образцом, содержащим 2,2% ПАК, измеренные при различных условиях (образец выдержан на воздухе при влажности 90%, вымочен в D₂O, прокипячен в D₂O в течение 15 мин) и приведенные к одинаковой интенсивности падающего на образец пучка, одинаковому времени измерения и одинарному коэффициенту трансмиссии. Здесь же сплошными линиями показаны модельные кривые, рассчитанные для образцов, выдержанного при влажности 90% и вымоченного в D₂O. Теоретический анализ зависимости $I(Q)$ показал, что наилучшее совпадение с экспериментом наблюдается в случае, когда $N(R)$ представляется в виде бимодальной функции, каждая из мод которой задавалась нормальным законом распределения (3).

Полученные функции распределения рассеивающих центров по размерам представлены на рис. 2. В первом случае (образец выдержан при влажности 90%) \bar{R} мелкой фракции составляет 30 Å (дисперсия 10 Å), крупной – 230 Å ($\sigma = 60$ Å), причем число крупных частиц составляет 0,04% от числа мелких. После вымачивания в D₂O средний радиус мелких частиц \bar{R} возрастает до 37,5 Å, тогда как средний радиус крупной фракции остается без изменения. Сохраняется также соотношение между числом мелких и крупных частиц. Можно предположить, что такая организация микрофазы, по-видимому, связана с надмолекулярной структурой матрицы ПЭ: мелкие частицы формируются в аморфной области, а крупные – на поверхности кристаллитов.

После кипячения в D₂O кривая рассеяния существенно меняется (рис. 1, кривая 3). Эти изменения связаны, вероятно, с усилением межчастичной интерференции, причину которой можно объяснить миграцией рассеивающих центров в условиях повышенной температуры и образованием локальных областей с повышенной концентрацией ПАК. Однако это предположение нуждается в дополнительной экспериментальной проверке и для построения адекватной модели информации недостаточно.

Из полученных данных можно оценить процентное содержание воды и ПАК в рассеивающих частицах для образцов, кондиционированных при атмосферной влаж-

ности и вымоченных в D₂O. Запишем для соответствующих кривых 1 и 2 на рис. 1 отношение интенсивностей рассеяния в нулевой угол

$$\frac{I(0)_{D_2O}}{I(0)_V} = \frac{\sum_i N_i R_i^6 (\Delta \rho')^2 + \sum_j N_j R_j^6 (\Delta \rho'')^2}{\sum_i n_i r_i^6 (\Delta \rho)^2 + \sum_j N_j R_j^6 (\Delta \rho)^2}, \quad (4)$$

где $I(0)_V$, $I(0)_{D_2O}$ – интенсивности рассеяния в нулевой угол для кривых 1 и 2 (рис. 1); N_i , n_i , N_j – число частиц, имеющих радиусы R_i , r_i , R_j соответственно (индекс i относится к мелкой фракции, j – к крупной); $\Delta \rho = \rho_{PAK} \cdot n_V + \rho_{H_2O} (1 - n_V) - \rho_{PZ}$ – контраст, т. е. разность плотностей амплитуд рассеяния между рассеивающей частицей и ПЭ, для образцов, выдержанных при нормальных условиях (20°, влажность ~90%); $\Delta \rho' = \rho_{PAK} \cdot n_V \cdot \frac{V}{V'} + \rho_{D_2O} \left(1 - n_V \frac{V}{V'} \right) - \rho_{PZ}$ и $\Delta \rho'' = \rho_{PAK} \cdot n_V + \rho_{D_2O} (1 - n_V) - \rho_{PZ}$ – контраст мелких и крупных частиц для образцов, вымоченных в D₂O; ρ_{H_2O} , ρ_{D_2O} , ρ_{PAK} , ρ_{PZ} – плотности амплитуд рассеяния H₂O, D₂O, ПАК и ПЭ; V , V' – объемы сферических частиц радиуса 30 и 37,5 Å; n_V – объемная доля ПАК в рассеивающей частице.

Определяя на рис. 1 отношение $I(0)_{D_2O}/I(0)_V = 3,9$, вычисляя функции распределения $N(R)$ и $n(R)$ (рис. 2) и подставляя значения плотностей амплитуд рассеяния соответствующих компонентов можно рассчитать значения n_V .

Вещество	ПЭ	ПАК	H ₂ O	D ₂ O
$\rho \cdot 10^{10}$, см ⁻²	-0,33	1,94	-0,56	6,34

В результате проведенных расчетов для первых двух случаев (образец выдержан на воздухе при влажности 90% и вымочен в D₂O) нами предложена структурная модель системы, построенная в сферическом приближении (рис. 3). При нормальных условиях рассеивающие центры, изображенные заштрихованными кружками, содержат ~78% ПАК (по объему) и ~22% абсорбированной из воздуха воды. Это соответствует примерно одной молекуле H₂O на одну молекулу АК (мономерного звена). При вымачивании образцов в D₂O происходит увеличение содержания воды в мелких частицах до ~60% (с учетом замены H₂O на D₂O). Вследствие этого возрастает радиус указанных частиц (круги, обведенные штриховой линией), а размеры больших образований, как и доля ПАК и воды в них, при этом не меняются, и в данном случае имеет место только замена H₂O на D₂O. Точность приведенных оценок не превышает 10%.

Исходя из процентного содержания воды при нормальных условиях, может быть проведена оценка концентрации образований ПАК внутри полистиленовой матрицы для исследуемых образцов. Она дала величины порядка $1,8 \cdot 10^{14}$ см⁻³ для крупных и $4,5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ для мелких частиц. Полученное значение концентрации мелких образований по порядку величины совпадает с концентрацией радикалов – центров полимеризации, рассчитанной из радиационно-химического выхода активных центров для полистилена.

Таким образом, проведенный с помощью малоуглового нейтронного рассеяния анализ структуры радиационно-привитых полимерных пленок ПЭ – ПАК позволил получить существенную информацию об организации микрофазы изучаемой системы: ее дисперсном составе, размерах образований ПАК, доле абсорбированной из воздуха воды.

ЛИТЕРАТУРА

- Дюплесси Р., Эскоубе М., Родмак Б., Волино Ф., Роче Е., Эйзенберг А., Пинери М. // Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М., 1984. С. 555.
- Odian G., Kruse R. L. // J. Polymer Sci. 1969. V. 22. P. 691.
- Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1742.
- Barrie J. A. // Diffusion in polymers/Ed. by Crank J., Park G. S. L.—N. Y., 1968. P. 260. 263.
- Поликаров А. П., Круль Л. П., Куриленко А. И., Осипенко И. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 12. С. 916.
- Агамалян М. М., Драбкин Г. М., Дериглазов В. В., Кривиц Т. И. Препринт № 921. Л.: ЛИИФ АН СССР, 1984. 20 с.

**APPLICATION OF THE SMALL-ANGLE NEUTRON SCATTERING METHOD
TO STUDY THE RADIATION-GRAFTED POLYMER SYSTEMS**

**Agamalyan M. M., Yevmenenko G. A., Babkin I. Yu., Burukhin S. B.,
Dudarev V. Ya., Noifekh A. I.**

S u m m a r y

The small-angle thermal neutron scattering method has been applied to study the supermolecular structure of radiation-grafted PE - PAA copolymers. The character of PAA localization on initial stages of grafting was concluded. Water absorption in polymer films was studied, and the stochastic model of the system in spheric approximation was proposed describing the swelling of PAA centres in water.