

УДК 541. 64:539.2

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ
И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛЫХ ВОЛОКОН
ИЗ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1**

Гойхман А. Ш., Кириченко В. И., Будницкий Г. А.,
Шейман А. З., Ирклей В. М., Костров Ю. А.

Проведены перепроверка параметров элементарной ячейки поли-4-метилпентена-1 и разработка рентгенодифракционного метода определения степени кристалличности этого полимера с использованием стандартной кривой рассеяния аморфным поли-4-метилпентеном-1. Разработан алгоритм аппроксимации стандартной кривой рассеяния аморфным полимером к экспериментальным кривым рассеяния и расчета степени кристалличности полых волокон из поли-4-метилпентена-1. Получены количественные корреляции между степенью кристалличности и коэффициентами проницаемости азота и гелия для полых волокон из поли-4-метилпентена-1.

В последнее время поли-4-метилпентен-1 (ПМП) рассматривается как один из наиболее перспективных полимеров для создания газоразделятельных мембран в форме полых волокон [1–3]. Причиной этого являются хорошие диффузионные характеристики этого полимера по отношению к большой группе газов, а также возможность получения из него полых полупроницаемых волокон без существенного изменения технологии формирования, принятой для традиционных волокнообразующих полимеров.

Из возможных структурных характеристик полых волокон, используемых в качестве мембран, в настоящее время довольно сложно выявить те, которые непосредственно определяют диффузионные характеристики материала [4]. Очевидно, что проницаемость газами областей полимера, обладающих правильной трехмерной упаковкой (кристаллитов), должна отличаться от проницаемости неупорядоченных участков. Указанная концепция проверялась на различных полимерных мембранах [5–7], однако при этом были получены самые разные количественные корреляции. Характер величины коэффициента проницаемости полимера, являющегося произведением коэффициента диффузии на коэффициент растворимости, $P=D\sigma$ требует независимой оценки влияния степени кристалличности x_c на обе эти характеристики переноса газов. Для многих полимеров, однако, отсутствуют надежные методы оценки степени кристалличности. Хотя x_c – не единственная структурная характеристика, влияющая на проницаемость газов, на первом этапе отыскание корреляции между x_c и газопроницаемостью является наиболее естественным подходом. Поэтому в настоящей работе была поставлена цель – разработать достаточно надежный метод оценки степени кристалличности ПМП, и попытаться получить надежные количественные корреляции между величиной x_c и коэффициентами проницаемости различных газов.

В работе [8] были рассмотрены теоретические основы рентгенодифракционных измерений степени кристалличности полимеров с использованием метода Германса – Вейдингера и стандартизованных профилей аморфного рассеяния (программа FFCRYST, [9, 10]). ПМП является одним из шести веществ, для которых в программе FFCRYST имеется стандартный профиль рассеяния полностью аморфным полимером [10]. Это обстоятельство создало предпосылки для разработки программы для расчета x_c ПМП по рентгенодифракционным измерениям.

Рассмотрение данных по кристаллической структуре ПМП свидетельствует о своеобразии названного полимера, заключающемся в таком строении его кристал-

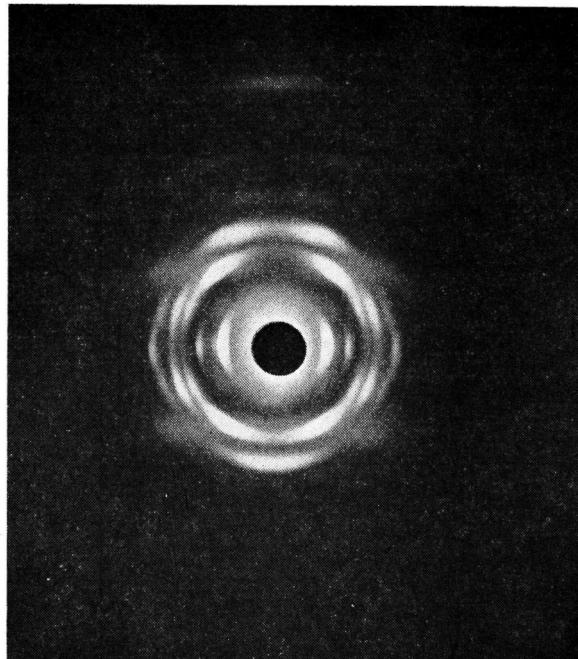


Рис. 1. Рентгенограмма одноосноориентированного полого волокна из ПМП

лов, которое делает их менее плотными, чем окружающие их аморфные прослойки. Этот уникальный для кристаллизующихся полимеров факт заставляет внимательно отнести к кристаллографическим параметрам ПМП, приводимым в литературе [11–15]. Данные по параметрам ячейки весьма сильно отличаются друг от друга. Нами была осуществлена экспериментальная проверка кристаллографических параметров указанного полимера. С этой целью использовали съемку ориентированного отожженного волокна из ПМП в камере вращения (РКВ-86) с различным наклоном оси волокна к первичному пучку для выявления дальних меридиональных интерференций и дифрактометрическую регистрацию слабых рефлексов на дифрактометре ДРОН-2,0. Излучение во всех случаях $\text{Cu } K\alpha$. Рентгенограмма ориентированного волокна из ПМП показана на рис. 1. Обработка было подвергнуто 15 независимых рефлексов. Прецизионное определение параметров ячейки осуществлялось с использованием модифицированного метода Коена – Гесса [6]. Для этого уравнение Вульфа – Брэгга преобразуется с учетом ошибки в определении θ к виду

$$\frac{\lambda^2}{4d^2} = \sin^2 \theta - K \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \sin 2\theta, \quad (1)$$

где λ – длина волны излучения ($\lambda_{\text{Cu } K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$); d – межплоскостное расстояние.

Для тетрагональной ячейки можно использовать соответствующую квадратичную форму

$$\frac{\lambda^2}{4} (h_i^2 + k_i^2) \frac{1}{a^2} + \frac{\lambda}{4} l_i^2 \frac{1}{c^2} + K \left(\frac{\pi}{2} - \theta_i \right) \sin 2\theta_i - \sin^2 \theta_i = 0 \quad (2)$$

Здесь K – неизвестная для данной съемки величина, связывающая искомую величину

$$\Delta \theta_i = - \left(\frac{\pi}{2} - \theta_i \right) K \quad (3)$$

с истинным значением брэгговского угла для конкретного рефлекса; h_i , k_i , l_i – индексы Миллера; a , c – параметры элементарной ячейки. Соотношение (3) представляет собой условие Гесса – Коена, записанное в форме, пригодной для прямых отражений. Записав уравнение (2) для всех 15 рефлексов, получаем систему уравнений, решение которой с использованием метода наименьших квадратов дает возможность получить усредненные значения $1/a^2$, $1/c^2$ и K , а также погрешности в определении параметров a и c : $|\Delta a|$, $|\Delta c|$.

Полученные нами значения параметров тетрагональной ячейки ПМП составляют: $a = 18,67 \pm 0,08 \text{ \AA}$, $c = 13,78 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\rho_c = 0,8128 \text{ г/см}$, простран-

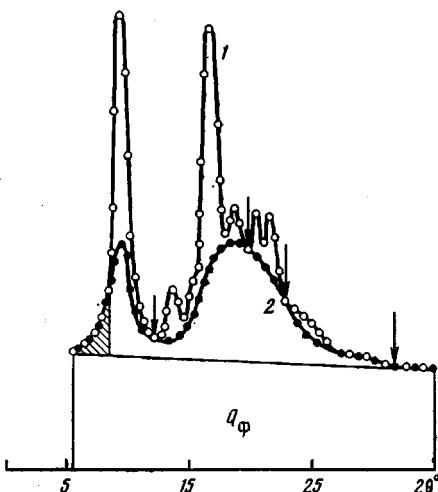


Рис. 2

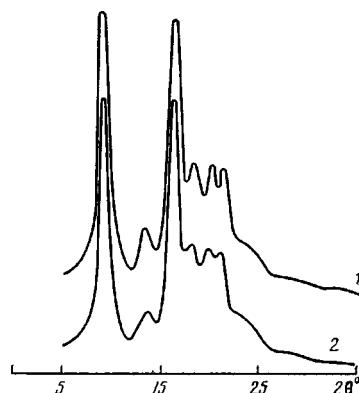


Рис. 3

Рис. 2. Экспериментальная (1) и аппроксимированная кривая аморфного рассеяния (2) рентгеновских лучей изотропным ПМП. Штриховкой и стрелками показаны область и точки аппроксимации

Рис. 3. Кривые рассеяния рентгеновских лучей образцами ПМП волокон с $x_c=0,292$ (1) и $0,354$ (2)

ственная группа Р4. Эти результаты практически совпадают с данными работы [11].

В работе [8] приведены уравнения для расчета x_c , основанные на законе сохранения интенсивности. Эти уравнения справедливы для изотропных препаратов с равновероятным распределением осей кристаллитов относительно любого произвольно выбранного направления. Таким образом, первой экспериментальной задачей является приведение образца в полностью изотропное состояние. Методика randomизации препарата и выбор условий регистрации кривой рассеяния приведены в работе [8]. Область регистрации интенсивности рассеяния $2\theta=6-38^\circ$. Типичная кривая рассеяния рентгеновских лучей изотропным препаратом ПМП представлена на рис. 2 (кривая 1). Выбор пределов интегрирования кривой рассеяния обусловлен необходимостью охватить все кристаллические рефлексы. В указанные пределы включены 13 интерференций. За пределами области интегрирования оказываются два слабых меридиональных рефлекса (007) и (009), локализованные при брэгговских углах $45,7$ и $60,4^\circ$. Эти интерференции могут быть выявлены лишь при наклонной съемке препарата с одноосной текстурой.

Выбор областей и точек аппроксимации стандартного профиля аморфного рассеяния в случае ПМП усложнен тем, что кривая рассеяния полностью аморфным образцом имеет два максимума [17]. По аналогии с процедурой выбора алгоритма подстраивания экспериментальной кривой рассеяния к стандартной кривой рассеяния аморфным образцом, изложенной в работе [8] для ПП, на подстраиваемую кривую аморфного рассеяния также налагается ряд естественных ограничений, позволяющих отработать унифицированный алгоритм подстраивания.

1. Интенсивность аморфного рассеяния $j_a(2\theta)$ всегда меньше или равна экспериментально определенной интенсивности рассеяния при том же значении брэгговского угла $j(2\theta)$, или, другими словами, кривая $j_a=j_a(2\theta)$ никогда не пересекает кривую $j=j(2\theta)$

$$j_a(2\theta) \leq j(2\theta) \quad (4)$$

2. Угловые положения максимумов стандартной кривой аморфного рассеяния ($2\theta_{a,M1}^{ct}$; $2\theta_{a,M2}^{ct}$) и подстроенной кривой аморфного рассеяния

$(2\theta_{a,M_1}, 2\theta_{a,M_2})$ совпадают

$$2\theta_{a,M_1}^{ct}=2\theta_{a,M_1}; \quad 2\theta_{a,M_2}^{ct}=2\theta_{a,M_2} \quad (5)$$

3. Подстроенная кривая аморфного рассеяния симметрична в области максимумов

$$j_a[2\theta_M - \Delta(2\theta)] = j_a[2\theta_M + \Delta(2\theta)], \quad (6)$$

где $\Delta(2\theta)$ — угловой интервал между положением максимума и ближайшей точки аппроксимации.

4. Отношение интенсивностей рассеяния в максимумах стандартной кривой и аппроксимированной кривой принимается одинаковым

$$\frac{j_a(2\theta_{M_1})}{j_a(2\theta_{M_2})} = \frac{j_a^{ct}(2\theta_{M_1})}{j_a^{ct}(2\theta_{M_2})} \quad (7)$$

5. Точки аппроксимации выбраны при следующих значениях угла 2θ (рис. 2): $12^\circ, 19^\circ 12', 22^\circ 24', 27^\circ 00', 32^\circ 00'$; область аппроксимации — от $2\theta=6^\circ 00'$ до $8^\circ 00'$. В области аппроксимации справедливо условие

$$j_a(2\theta) = j(2\theta)$$

6. В промежутках между точками аппроксимации коэффициент аппроксимации $C(2\theta) = j_a(2\theta)/j_a^{ct}(2\theta)$ изменяется линейно в зависимости от 2θ .

Определение интегральных интенсивностей рассеяния кристаллитами и аморфной фазой после разделения экспериментальной кривой на компоненты осуществляется одним из известных аналитических приемов (формула трапеций или формула Симпсона)

$$Q_a = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} j_a(2\theta) d(2\theta) \quad (8)$$

$$Q_c = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} j_c(2\theta) d(2\theta) \quad (9)$$

При накоплении достаточно большого числа пар Q_a и Q_c , удовлетворяющих условию $Q_a + Q_c = \text{const}$, может быть построена корреляционная диаграмма Германса — Вейдингера [11]. Для малого числа объектов, различающихся по кристалличности, x_c вычисляли по формуле Мэтьюза [12]

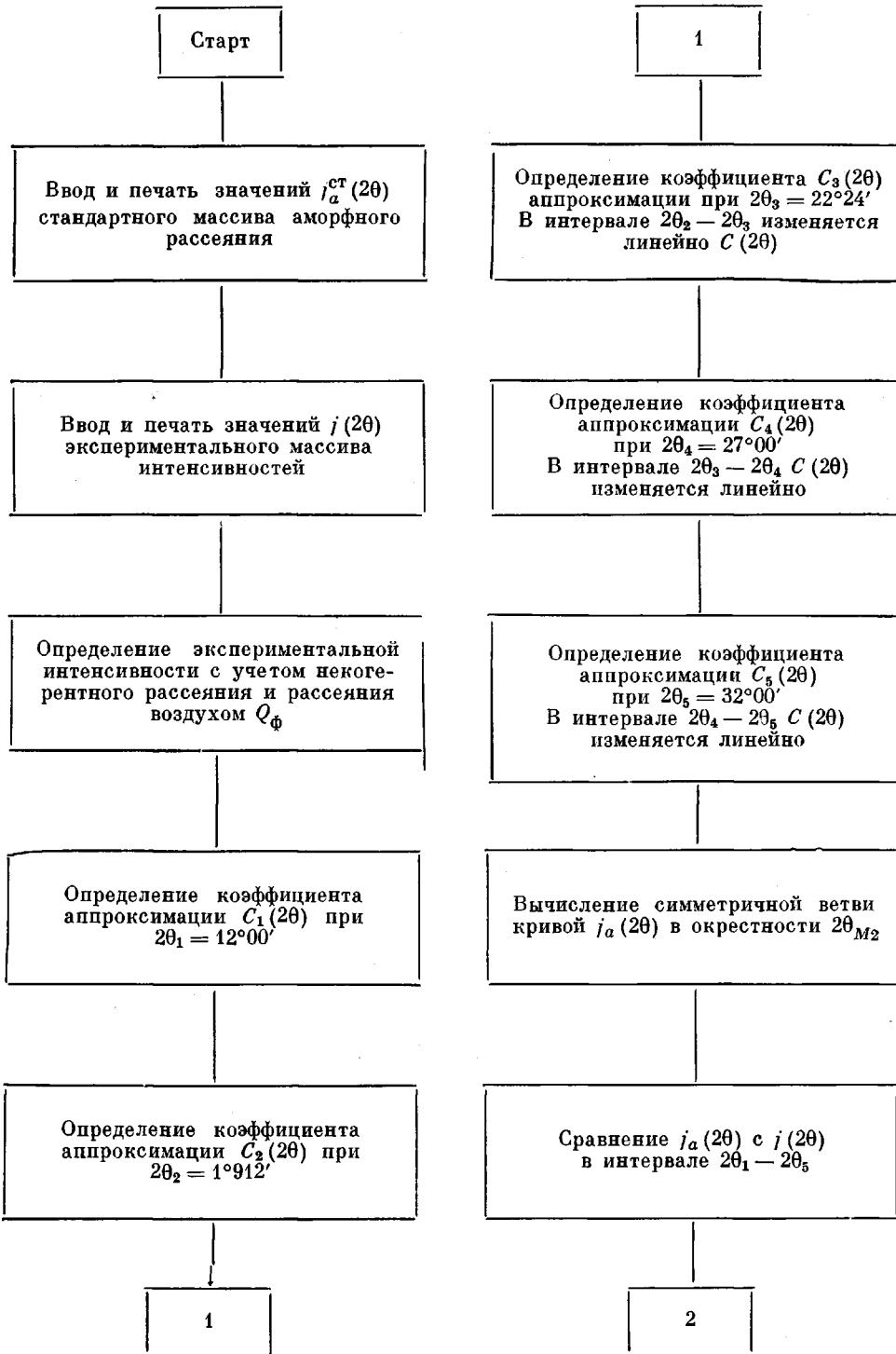
$$x_c = \frac{Q_c}{Q_c + Q_a} \quad (10)$$

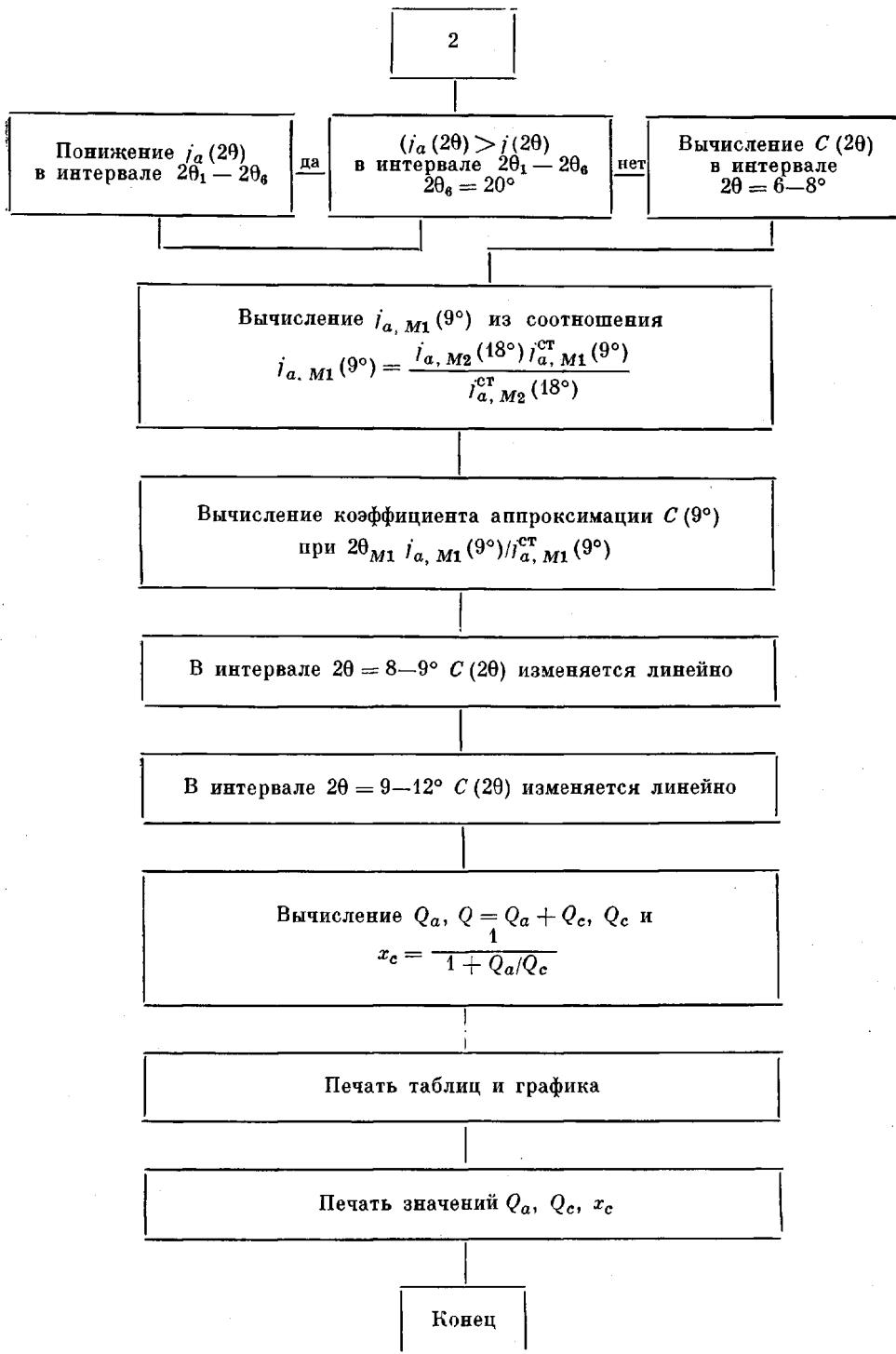
В соответствии с разработанным алгоритмом была написана программа расчета x_c (CRYST2), функциональная блок-схема которой приведена ниже.

Рассмотрим некоторые результаты определения x_c в волокнах из ПМП. Все волокна были получены формированием из расплава ПМП при 573–578 К.

Полимер был синтезирован Охтинским НПО «Пластполимер» и имел следующие характеристики: $M_w = 3 \cdot 10^5$, индекс расплава — $I_5 = 7,0$ г/10 мин (533 К, 5 кГц). Скорости приема нити при формировании на опытном стенде УФТП-2 изменялись от 275 до 600 м/мин, что позволило получить волокна с различными степенями фильерной вытяжки ϕ (от 25 до 316). Эти же образцы полых волокон подвергались отжигу при 393 К в атмосфере азота в течение 5 ч.

Как показали измерения при изменении ϕ от 25 до 316 x_c изменяется от 0,292 до 0,334. При отжиге этих же образцов x_c возрастает на 2–5% и изменяется в пределах 0,342–0,374. Важно отметить, что даже такое





небольшое изменение степени кристалличности (всего на несколько процентов) существенно сказывается на дифракционной картине (рис. 3): изменяется разрешение близких интерференций 131 и 322; интерференции 220 и 321, 320 становятся уже и интенсивнее.

Для большей части образцов были измерены плотности методом градиентной трубы¹ (использовали смесь ацетон — вода), которые в сочета-

¹ Авторы признательны Н. И. Бычковскому за помощь в проведении измерений плотности образцов полых волокон.

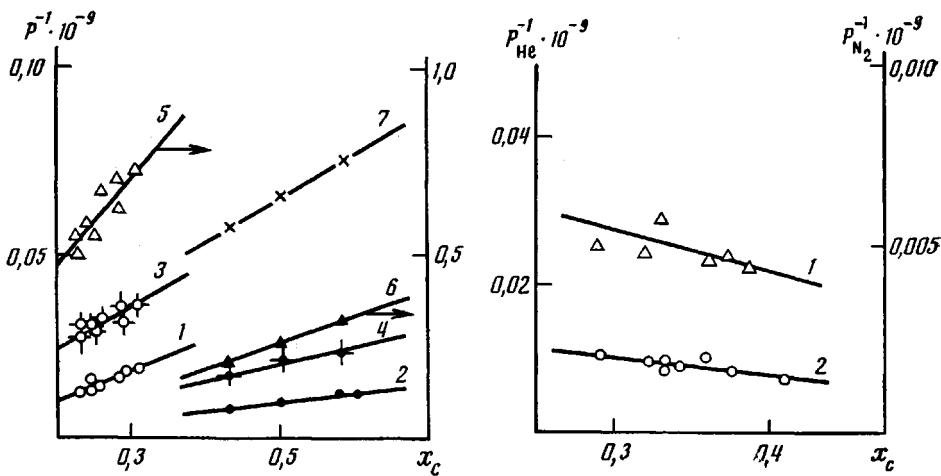


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $P^{-1}=f(x_c)$ для ПП и газов He (1, 2), CO₂ (3, 4), N₂ (5, 6) и O₂ (7) по данным настоящей работы (1, 3, 5) и работы [6] (2, 4, 6, 7). Здесь и на рис. 5 P^{-1} выражен в $\text{НСМ}^{-3} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с атм}$

Рис. 5. Зависимость $P^{-1}=f(x_c)$ для ПМП: 1 – He, 2 – N₂

ния с измерениями x_c были использованы для определения плотности аморфного ПМП по формуле

$$\rho_a = \frac{1-x_c}{1/\rho_c - x_c/\rho_c} \quad (11)$$

Усреднение ρ_a по всем образцам дает значение $\rho_a=0,839 \text{ г/см}^3$. Таким образом, $\rho_a > \rho_c$ (при 293 К), однако эта разница весьма незначительна $\rho_c/\rho_a=0,97$. Следовательно, ПМП представляет собой полимер, в котором кристаллиты имеют более рыхлую упаковку, чем аморфные области, и его проницаемость в связи с близостью значений ρ_a и ρ_c должна или не зависеть от фазового состава (величины x_c), или давать корреляцию, обратную общепринятой, согласно которой величина коэффициента проницаемости должна уменьшаться с ростом степени кристалличности. Экспериментальное подтверждение указанного предположения было получено при измерении проницаемости гелия и азота через полые полупроницаемые волокна из ПМП с различными значениями x_c .

Измерения проницаемости газоразделительных элементов на основе полых волокон из ПМП осуществляли по методу, описанному в работе [18].

Для кристаллизующихся полимеров, у которых $\rho_c > \rho_a$, обычный вид зависимостей $P^{-1}=f(x_c)$ представляет собой прямые (P – коэффициент проницаемости газов) с положительным угловым коэффициентом [19]. Этот факт иллюстрирует рис. 4, на котором представлены зависимости $P^{-1}=f(x_c)$ для ПП и четырех газов: He, CO₂, N₂ и O₂. Зависимость $P^{-1}=f(x_c)$ для ПМП (He и N₂) показана на рис. 5. Из приведенных рисунков отчетливо видно, что имеет место линейная корреляция между P^{-1} и x_c ; наблюдается отрицательный наклон прямой $P^{-1}=f(x_c)$ (рис. 5), т. е. проницаемость растет с возрастанием степени кристалличности ПМП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yasuda H., Rosengren K. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 11. P. 2839.
2. Капанин В. В., Рейтлингер С. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 770.
3. Revak T. T., Krueger R. T. Pat. 4421529 USA.
4. Тепляков В. В., Дургарьян С. Т. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1478.
5. Michaels A. S., Bixler H. J. // J. Polymer Sci. 1960. V. 50. № 153. P. 393, 413.
6. Sezgi R., Springer J. // Colloid and Polymer Sci. 1981. В. 259. № 1/2. S. 1170.
7. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 272 с.

8. Гойхман А. Ш., Кириченко В. И., Будницкий Г. А., Короленко М. П., Мациворя Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 871.
9. Vonk C. G. // J. Appl. Crystallogr. 1973. V. 6. № 2. P. 148.
10. Vonk C. G. Programm for the Determination of the Crystallinity in Polymer, According to a Modified Version of the Method of Ruland (FF CRYST). Gellen, 1973. 43 p.
11. Frank F. C., Keller A., O'Konnor A. // Phil. Mag. 1959. V. 4. № 2. P. 200.
12. Natta G. // Makromolek. Chem. 1960. B. 35. № 1. S. 93.
13. Litt M. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 7. P. 2219.
14. Kusanagi H., Takase M., Chatani Y. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 1. P. 131.
15. Charlet G., Delmas G., Revol I. F., Manley R. St. I. // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1613, 1619.
16. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961.
17. Wilkes Ch. E., Lehr M. H. // J. Macromolec. Sci. B. 1973. V. 7. № 2. P. 225.
18. Бондаренко А. Г., Кириченко В. И., Алексеева О. Н., Полуденная В. М., Иоффе С. М., Осокина В. К., Рожанчук В. Н. // Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. С. 142.
19. Гойхман А. Ш., Кириченко В. И., Будницкий Г. А. // Тез. докл. XXII конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 158.

Киевский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского
и проектного института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
15.VIII 1986

**FEATURES OF STRUCTURE, CRYSTALLINITY
AND GAS PERMEABILITY OF POLY-4-METHYL PENTENE-1
HOLLOW FIBERS**

Goikhman A. Sh., Kirichenko V. I., Budnitskii G. A.,
Sheiman A. Z., Irklei V. M., Kostrov Yu. A.

S u m m a r y

Parameters of the elementary cell of poly-4-methylpentene-1 have been determined and the X-ray method of determination of crystallinity of this polymer using the standard curve of scattering by amorphous polymer has been worked out. The algorithm of approximation of the standard scattering curve to experimental ones and calculation of crystallinity of poly-4-methylpentene-1 hollow fibers with computer was proposed. The quantitative correlations between crystallinity and coefficients of nitrogen and helium permeability for these fibers were obtained.