

УДК 541.64:539.2:547.458.82

© 1990 г. Е. Д. Попова, А. Е. Чалых, А. Н. Попов

ИЕРАРХИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРОЦЕЛЛЮЗНЫХ ПЛЕНОК И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

С помощью рассеяния рентгеновских лучей на больших и малых углах изучены два типа нитроцеллюзных пленок с различной структурной организацией. Исследования проводили на воздухе и в процессе сорбции паров растворителя (этилацетата). Показано, что оба типа пленок в определенном диапазоне расстояний обладают идентичной фрактальной структурой с фрактальной размерностью 2,5. Нижняя граница указанного диапазона 60–80 Å, верхняя выходит за пределы экспериментально доступных расстояний (превышает 300 Å). Элементом фрактальной структуры в одном случае является ассоциат из нескольких мелких (~40 Å) областей локальной упорядоченности с нарушенной решеткой молекулярного комплекса, в другом случае – аналогичный ассоциат, но составляющие его локальные области имеют решетку нитроцеллюз. Под действием растворителя эти структурные элементы ведут себя качественно по-разному, что объясняет существенные различия в изотермах сорбции.

Свойства полимеров часто зависят от предыстории, которая определяет ту или иную структуру материала. Структурные особенности относительно легко контролировать и увязывать со свойствами, если изменямыми параметрами являются степень кристалличности, совершенство и размер кристаллитов, степень ориентации. Однако ситуация значительно усложняется в случае аморфных полимеров с микрогетерогенной структурой. Примером материалов такого типа служат нитроцеллюзные (НЦ) пленки, получаемые при испарении растворителя. Известно, что удаление растворителя при $T < 60^\circ$ приводит к формированию аморфной структуры пленок, в то время как при $T \geq 60^\circ$ пленки являются частично кристаллическими [1]. В статье обсуждается только первый случай. Понятие предыстории для таких пленок помимо температуры и скорости удаления растворителя включает в себя природу подложки и толщину пленки. Указанные факторы существенно влияют на физические и, в частности, на сорбционно-диффузионные свойства пленок [1–4], поскольку определяют исходную степень ориентации и молекулярную упаковку.

Макроскопическим проявлением структурных различий между двумя НЦ-пленками разной толщины является разница в показателе преломления [4] и, следовательно, плотности. С привлечением данных работы [2] это позволило сделать вывод о том, что более плотная тонкая пленка имеет предпочтительную плоскостную ориентацию, а более рыхлая и толстая характеризуется слоистой структурой, состоящей в первом приближении из трех слоев: двух ориентированных приповерхностных (аналогичных тонкой пленке) и более изотропного среднего [4]. Однако в работе [2] уже отмечено, что степень ориентации в такой пленке относительно мала, поэтому вряд ли может объяснить, например, зарегистрированную в работе [4] двукратную разницу в равновесной сорбции этилацетата при относительном давлении пара $p/p_s = 0,8$ для двух указанных пленок.

Таким образом, учитывая рентгеноаморфность этих пленок, остается неясным, на каком структурном уровне формируются различия в молекулярной упаковке и к чему они сводятся. В настоящей работе изучали

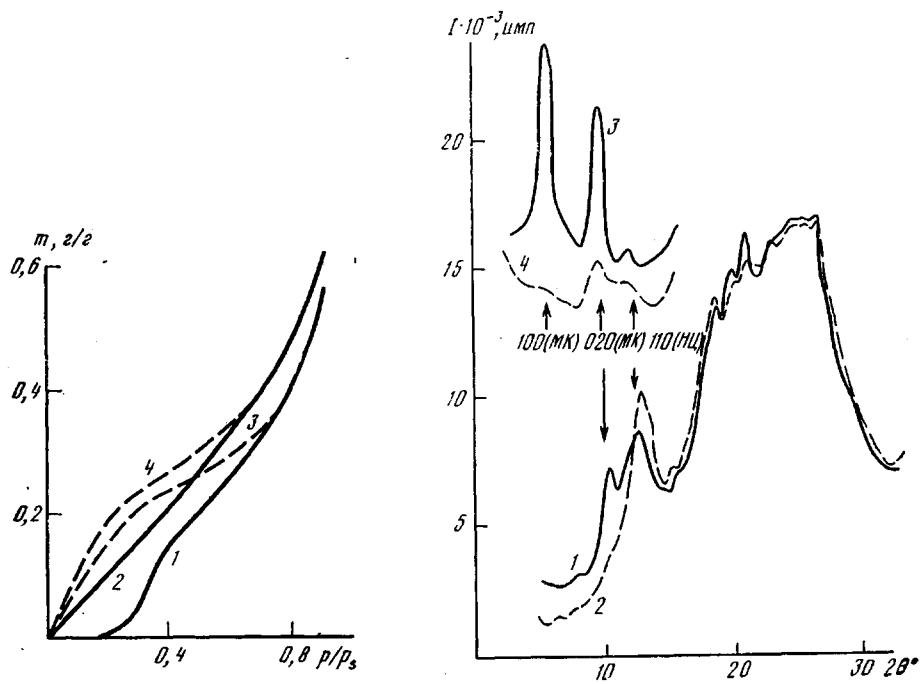


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции (1, 2) и десорбции (3, 4) этилацетата НЦ-пленками толщиной 100 (1, 3) и 25 мкм (2, 4)

Рис. 2. Дифрактограммы исходных НЦ-пленок (1, 2) и пленок, насыщенных этилацетатом при $p/p_s=0,8$ (3, 4). Толщина пленок 100 (1, 3) и 25 мкм (2, 4). Кривые 3, 4 произвольно сдвинуты по оси ординат

строение НЦ-пленок с целью определения структурных элементов, ответственных за наблюдаемую разницу в сорбционно-диффузионных свойствах.

Исследовали НЦ-пленки толщиной 25 и 100 мкм, полученные из одного и того же раствора в этилацетате. Содержание азота в НЦ 13,3%. Методики получения пленок и проведения сорбционных измерений не отличались от описанных ранее [4]. Рентгеноструктурные исследования, включая малоугловые в диапазоне углов $2\theta=0,7-13^\circ$, проводили в дифрактометре КАРД-4 с позиционно-чувствительным детектором, который обеспечивает высокую скорость сбора данных. Основные характеристики дифрактометра приведены в работе [5]. Рассеяние от исходных пленок измеряли на воздухе, структурные изменения полимера в процессе сорбции им паров этилацетата регистрировали с помощью специальной ячейки [5, 6]. Использование в дифрактометре КАРД точечной коллимации и монохроматизация излучения устранил необязательность введения поправок на искажение кривой малоуглового рассеяния. Для сопоставления на специальном малоугловом дифрактометре АМУР-1 проводили более точные измерения вблизи первичного пучка (от $2\theta=0,4^\circ$) с введением коллимационных поправок и с учетом немонохроматичности излучения по стандартной программе. Последняя часть работы выполнена в лаборатории малоугловых исследований в Институте кристаллографии АН СССР.

На рис. 1 и 2 представлены соответственно изотермы сорбции этилацетата и дифрактограммы обеих пленок. Анализ дифрактограмм показывает, что степень кристалличности обеих пленок не превышает 10%, а характерный размер областей локальной упорядоченности $\sim 40 \text{ \AA}$. Единственное наблюдаемое структурное отличие сводится к появлению на дифрактограмме толстой пленки второго рефлекса вблизи угла $2\theta=10^\circ$, соответствующего отражению от плоскостей (020) молекулярного комплекса (МК) [7]. Более сильная линия на $2\theta=12,5^\circ$ отвечает основному рефлексу НЦ (110). Можно сказать, что в тонкой пленке, благодаря сильному ориентирующему влиянию твердой подложки (целлофана), возникают растягивающие напряжения, способствующие локальному упорядочению НЦ-звеньев. В толстой пленке доля упорядоченного полимера

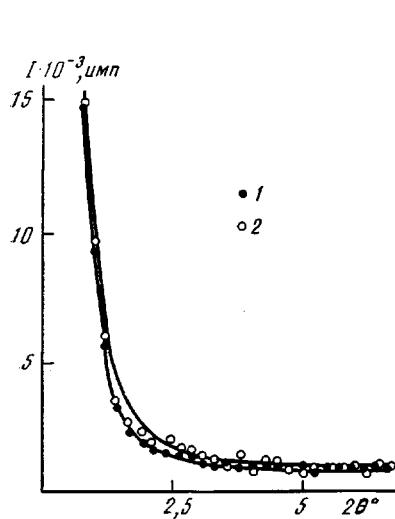


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния (КАРД, точечная коллимация) от пленок 100 (1) и 25 мкм (2)

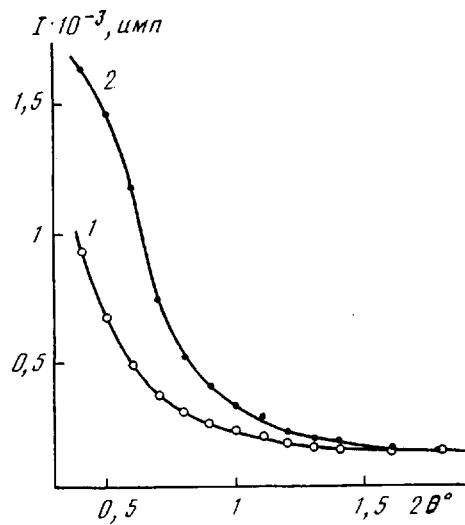


Рис. 4. Малоугловое рассеяние от пленки 100 мкм (АМУР-1; щелевая коллимация, белое излучение) без введения поправок (1) и с поправками (2)

примерно такая же, но большая изотропность и, следовательно, равновесность структуры приводит к формированию в пленке в процессе десорбции растворителя МК, «заготовки» которых остаются и после удаления этилацетата [7]. Неполное превращение кристаллической решетки НЦ в МК, вероятно, также связано с наличием ориентирующих поверхностных слоев.

Следует отметить, что сохраняющаяся упорядоченность в расположении именно плоскостей (020) МК, а не основного рефлекса комплекса (100) при $2\theta \approx 6^\circ$ [5–7], связана с устройством элементарной ячейки МК. В работе [7] предположено, что она строится на диагоналях ячейки НЦ, т. е. плоскостях типа (110), допускающих наиболее легкое упорядочение. Из схемы этого превращения видно, что минимальные различия в упаковке существуют именно между плоскостями (110) НЦ и (020) МК. Это определяет возможность структурного превращения с образованием МК в стеклообразном состоянии, т. е. путем мелкомасштабных конформационных перестроек.

Отмеченные различия между пленками относятся к межмолекулярным расстояниям 6–10 Å. Практически совпадающее аморфное гало свидетельствует о статистически эквивалентном расположении атомов в исследуемых пленках на меньших расстояниях. Таким образом, из приведенных данных следует, что вся разница в строении двух исходных НЦ-пленок сводится к тому, что $\sim 10\%$ полимера локально упорядочено в областях с характерным размером ~ 40 Å с преимущественным образованием кристаллической решетки НЦ в тонкой пленке и МК – в толстой (рис. 2).

Этой информации явно недостаточно для объяснения структурных превращений пленок в процессе сорбции паров этилацетата. На том же рисунке приведены соответствующие дифрактограммы, полученные по описанной в работе [5] методике при $p/p_s = 0.8$. Видно, что в отличие от толстой пленки (кривая 3) в тонкой (кривая 4) при насыщении ее растворителем практически не происходит образования МК. На первый взгляд именно этим можно объяснить большую разницу в изотермах сорбции указанных образцов (рис. 1), поскольку МК связывает только $\sim 11\%$ этилацетата и является устойчивым до $p/p_s \approx 0.8$ [7]. Однако необходимо учесть, что степень кристалличности при образовании МК составляет 10–20%, а этого недостаточно для количественного объяснения наблюдаемых различий. Отсюда следует, что для описания сорбционного поведения НЦ неприменимы аддитивные модели, которые основаны на

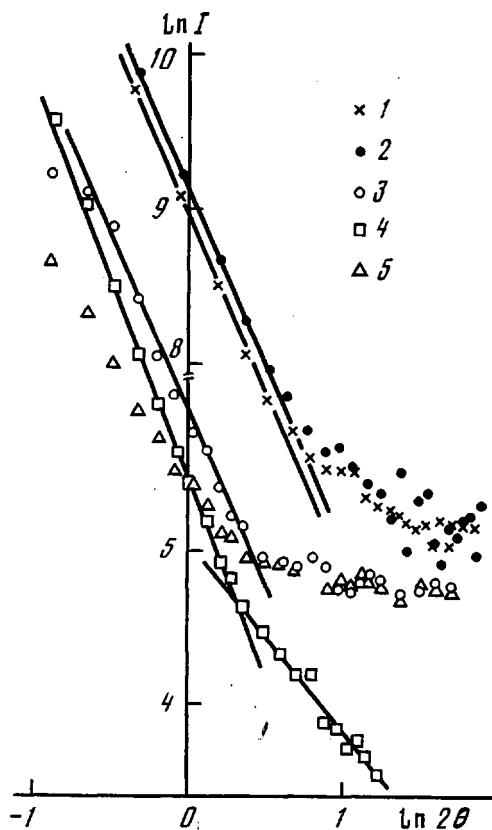


Рис. 5. Обработка кривых рассеяния, приведенных на рис. 3 (1, 2) и 4 (3-5) от пленки 100 (1, 3-5) и 25 мкм (2).
3 – введение поправок по стандартным программам, 4 – по формуле (3), 5 – без введения поправок

представлении полимерной матрицы в виде двух фаз с различной сорбционной емкостью.

Рассмотрим результаты изучения более крупномасштабных особенностей строения наших образцов с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. На рис. 3 показаны малоугловые кривые для обеих пленок, приведенные к одинаковому коэффициенту поглощения. Видно, что кривые являются монотонно спадающими до угла $2\theta \approx 3^\circ$ и практически совпадают между собой. Некоторое расширение доступного для измерений диапазона углов, достигнутое с помощью дифрактометра АМУР-1, не выявило новых черт в зарегистрированном профиле малоуглового рассеяния от толстой пленки (рис. 4). Можно показать, что после введения необходимых поправок и нормирования интенсивности кривая 2 этого рисунка хорошо совпадает с кривой 1 рис. 3. Монотонный спад свидетельствует об отсутствии выделенного масштаба в распределении электронной плотности на расстояниях по крайней мере от ~ 300 до ~ 40 Å, соответствующих угловому диапазону от 0,4 до 3° .

Обработку кривых, представленных на рис. 3 и 4, проводили в предположении, что они описываются асимптотической степенной зависимостью вида

$$I(k) \sim k^{-\alpha}, \quad (1)$$

как это часто делается при получении монотонных кривых. Здесь $k = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ – модуль волнового вектора; $I(k)$ – интенсивность рассеяния. Показатель степени α может изменяться от 1 до 3 [8]. Случай $\alpha=4$ (так называемый закон Порода [9]) соответствует рассеянию от разбавленной системы плотных коллоидных частиц с резкими границами. В по-

следние годы в связи с бурным развитием фрактальной теории [10] появилась возможность интерпретации α как количественной меры распределения плотности в неупорядоченных случайных средах [11]. Особенностью таких сред часто является самоподобие [10], характеризуемое степенным спадом корреляционной функции плотности $C(r)$ с расстоянием r [11–13]

$$C(r) \sim \langle \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle \sim r^{D-d}, \quad (2)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ – плотность в точке \mathbf{r} , D и d – фрактальная размерность и размерность пространства соответственно. Именно в этом случае спад интенсивности малоуглового рассеяния описывается соотношением (1) с показателем $\alpha=D$. Это определяет возможность использования кривых рассеяния для непосредственного измерения фрактальной размерности.

На рис. 5 в логарифмических координатах представлены начальные участки кривых, приведенных на рис. 3, 4. Наблюдаемый линейный участок для обеих пленок (кривые 1, 2) имеют наклон 2,4–2,5. Величина $\alpha=2,5$ получена для фрактальной размерности при численном моделировании двух различных случайных объектов при $d=3$ [11]: 1) агрегата, образующегося при слиянии случайно блуждающих частиц по модели частица – кластер [14]; 2) переколяционного кластера. В общем случае диапазон расстояний r , в пределах которого существует самоподобная структура, определяется величинами k_{\min} и k_{\max} , ограничивающими линейный участок в логарифмических координатах $k_{\min} \ll r^{-1} \ll k_{\max}$. Указанные величины волнового вектора связаны с наличием в любой физической фрактальной структуре двух характерных размеров – среднего радиуса инерции агрегата $\bar{R}_e \approx k_{\min}^{-1}$ и размера частиц, из которых он состоит $a \approx k_{\max}^{-1}$. В случае переколяционного кластера верхняя граница определяется размером образца, либо радиусом корреляции кластеров.

Чтобы проверить значение D , полученное из достаточно ограниченного линейного участка на кривых 1 и 2 (рис. 5), использованы данные, представленные на рис. 4. Возможность такой проверки основана на том, что если объект действительно фрактальный, то интенсивность рассеяния от него $I_s(k)$, регистрируемая с помощью щели, связана простым соотношением с интенсивностью $I(k)$, которая была бы зарегистрирована с помощью точечного источника [12]

$$I_s(k) \sim k I(k) \quad (3)$$

Формула (3) следует из непосредственного решения интегрального уравнения [9], определяющего влияние приборных искажений в частном случае объекта, который характеризуется степенным спадом корреляций (2). Подчеркнем, что простой способ учета влияния щели по формуле (3) справедлив только во фрактальной области размеров, где он может служить дополнительным тестом. На рис. 5 сопоставлены кривые, соответствующие двум указанным способам введения коллимационной поправки – по стандартной программе и по формуле (3). Полученные значения D составляют 2,33 и 2,52 соответственно. В последнем случае второй линейный участок иллюстрирует некорректность применения формулы (3) за пределами области самоподобия и поэтому не имеет физического смысла. Размер элементов фрактальной структуры, оцененный по точке отклонения кривых на рис. 5 от линейного участка, составляет $\sim 60\text{--}70 \text{ \AA}$.

Таким образом, все полученные результаты подтверждают гипотезу о самоподобном строении исходных НЦ-пленок. Однако в исследованном диапазоне углов не наблюдается отклонения от прямой со стороны меньших значений, следовательно, нельзя зарегистрировать указанным методом верхнюю границу диапазона самоподобия структуры. Поэтому только по приведенным данным невозможно отдать предпочтение ни модели фрактального агрегата, ни модели переколяционного кластера.

В связи с этим интересно проследить за эволюцией кривой малоуглового рассеяния при насыщении пленки этилацетатом в области $p/p_e=0,3$ (рис. 6). Учтем, что время установления сорбционного равновесия для толстой пленки составляет ~ 10 ч, равновесная концентрация этилацетата

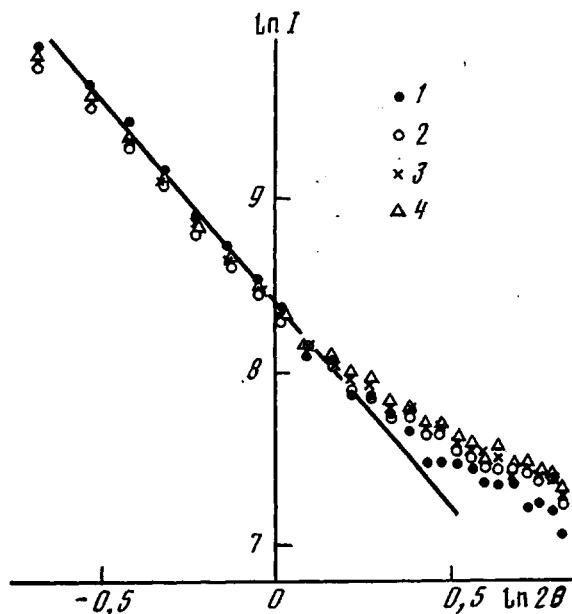


Рис. 6. Изменение интенсивности малоуглового рассеяния от пленки 100 мкм в процессе сорбции этил acetата при $p/p_s = 0,3$. Продолжительность сорбции 0 (1); 1 (2); 2,75 (3) и 7,5 ч (4). Время накопления дифракционной картины 0,5 ч

~5 вес. %. Видно, что начальный участок кривой уже через 1 ч сорбции параллельно снижается относительно исходного и в дальнейшем не изменяет своего положения, в то время как конечный участок кривой монотонно повышается. При увеличении p/p_s в ячейке постепенно трансформируется, и при достижении $p/p_s = 0,6$ на угле $2\theta = 1^\circ$ появляется четкий максимум [7], коррелирующий с образованием в системе новой фазы сальным порядком — МК. Значение характерного расстояния, соответствующее положению малоуглового рефлекса, составляет ~100 Å, что согласуется с оценкой размера кристаллитов МК по полуширине кристаллических рефлексов, дающей ~80 Å. Последнее число согласуется и с нижней границей области самоподобия, оцененной по рис. 5.

Описанные изменения означают разную доступность внутренних областей полимера для молекул растворителя. Отметим, что представление о разной доступности можно считать физико-химическим выражением гипотезы о самоподобном строении НЦ-пленок. Из этой гипотезы непосредственно следует наличие иерархических уровней структурной организации, т. е. построение структурных элементов более высокого уровня по одному и тому же закону из элементов предыдущего уровня независимо от его номера. Но то же самое относится и к устройству второй фазы. В данном случае это неупорядоченный материал, характерные размеры которого изменяются в широких пределах. Очевидно, доступность аморфного непористого полимера определяется локальной укладкой цепей, приводящей к чередованию более и менее плотных областей. Возникновение их может быть обусловлено как релаксационно-кинетическими факторами, так и микрофазовым разделением. По-видимому, в полимерных стеклах блок-сополимерной природы, к которым относится и НЦ, присутствуют оба фактора.

Понижение начального участка кривой рассеяния, т. е. снижение рентгеновского контраста, можно объяснить в предположении, что первые порции сорбата относительно быстро заполняют наиболее доступные рыхлые области. Это приводит к их уплотнению, т. е. уменьшению исходной разности плотностей. Тогда рост интенсивности на конечном участке кривой рассеяния вплоть до достижения сорбционного равновесия озна-

чает просто увеличение количества рассеивающего вещества за счет постепенного проникновения молекул растворителя внутрь исходно более плотных областей. При этом участки, по которым массоперенос осуществляется в первую очередь, играют роль «транспортных каналов». Мы предполагаем, что области с характерным размером $\sim 100 \text{ \AA}$, куда растворитель не проникает при низких r/p_s , состоят из достаточно протяженных химически однородных стереорегулярных отрезков НЦ-цепей, стабилизованных водородными связями. Именно эти области, в которых при повышении r/p_s образуются МК, служат первичными элементами самоподобной структуры. Вероятно, каждый такой элемент состоит из нескольких (1–10) исходных областей локальной упорядоченности с нарушенной кристаллической решеткой МК. Элементы соединяются как между собой, образуя фракタルный объект, так и с окружающей их неупорядоченной средой, в которой преобладают химически неоднородные участки макромолекулярных цепей. При сорбции этилацетата толстой пленкой исходная фракタルная структура, вероятно, сохраняет термодинамическую устойчивость вплоть до момента образования МК, что не позволяет рассматривать такой материал как однородный.

Проанализируем, как отражаются структурные особенности тонких пленок на их сорбционном поведении. Поскольку крупномасштабная структура исследованных пленок идентична вплоть до расстояний $\sim 40 \text{ \AA}$, резкие различия, возникающие в процессе сорбции этилацетата и связанные с возможностью образования МК (рис. 1, 2), следуют приписать мелкомасштабным особенностям строения – в пределах областей $\sim 50 \text{ \AA}$. Если учсть нечувствительность рентгеноструктурного анализа к такой характеристике как «связность» (здесь – наличие водородных связей), определяемой локальным конформационным строением, то приходим к следующему выводу. Небольшие структурные различия, регистрируемые на дифрактограммах исходных пленок, не отражают существенной информации об их строении и поэтому не могут служить для прогнозирования свойств. Структурная модификация тонкой пленки при сорбции (рис. 2) и само положение изотермы сорбции (рис. 1) свидетельствуют о доступности для этилацетата всех областей этого материала, начиная уже с малых r/p_s . Отсюда следует, что большая плотность и одновременно большая доступность тонких пленок определяется более плотной локальной упаковкой на расстояниях 10–50 \AA . Конформация НЦ-цепей, обеспечивающая возможность такой упаковки, по-видимому, препятствует образованию стабилизирующих водородных связей. Последние, фиксируя состояние полимера с большим свободным объемом (плотность толстых пленок меньше, чем тонких), напротив, делают его менее доступным для молекул растворителя. Элементом фракタルной структуры в исходной тонкой пленке, вероятно, является ассоциат из нескольких локально упорядоченных областей размером $\sim 40 \text{ \AA}$ с кристаллической решеткой НЦ. Однако при сорбции растворителя эта структура теряет устойчивость и пленка ведет себя как однородный материал.

Таким образом, при исследовании каких-либо свойств НЦ-пленок необходимо учитывать, что зависимость исследуемого свойства от предыстории получения материала будет тем сильнее, чем более локальные области полимера зондируются. В частности, указанные особенности строения НЦ-пленок должны в полной мере проявиться при анализе диффузионных свойств исследованных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miles F. D. Cellulose Nitrate. L. 1955. P. 126.
2. Drechsel P., Hoard J. L., Long F. A. // J. Polymer Sci. 1953. V. 10, № 2. P. 241.
3. Козлов П. Ф. Физикохимия эфироцеллюлозных пленок. М., 1948. 480 с.
4. Чалых А. Е., Попова Е. Д. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 727.
5. Чалых А. Е., Попова Е. Д., Попов А. Н., Хейкер Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2609.
6. Chalykh A. Ye., Popova Ye. D., Popov A. N., Kheiker D. M. // Polymer Bull. 1986. V. 16. № 2/3. P. 215.

7. Чалых А. Е., Попова Е. Д., Попов А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 841.
8. Schaefer D. W., Martin J. E., Hurd A. J., Keefer K. D. // Physics of Finely Divided Matter./Ed. by Boccara N., Daoud M. Berlin, 1985. Р. 31.
9. Сергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяния. М., 1986. С. 45.
10. Mandelbrot B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco, 1982. 460 p.
11. Schaefer D. W., Keefer K. D. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1984. V. 32. P. 1.
12. Jullien R. // Comments on Cond. Matt. Phys. 1987. V. 13. № 4. P. 177.
13. Zarzycki J. // J. Non-Cryst. Solids 1987. V. 95/96. P. 173.
14. Witten T., Sander L. M. // Phys. Rev. Letters 1981. V. 47. № 19. P. 1400.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
23.06.89

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

**HIERARCHIC STRUCTURE OF CELLULOSE NITRATE FILMS
AND ITS INFLUENCE ON SORPTIONAL PROPERTIES**

S u m m a r y

Two types of cellulose nitrate films having different structural organization have been studied by wide- and small-angle X-ray scattering in air and in the course of sorption of solvent (ethyl acetate) vapors. Both types of films are shown to have the identical 2.5-dimensional fractal structure in some distances range. The lower limit of this range is equal to 60-80 Å, the upper one exceeds the maximal experimentally available distance (300 Å). An element of the fractal structure is an associate of several small (\sim 40 Å) domains of local ordering having the distorted lattice of the molecular complex or the same associate, but with local domains having the cellulose nitrate lattice. Under the action of a solvent the behaviour of these structural elements is qualitatively different resulting in essential differences in isotherms of sorption.