

УДК 541.64:539.2:547.458.82

© 1991 г. Н. С. Султанов, Д. С. Нуралиев

ТЕМПЕРАТУРНОЕ И ОРИЕНТАЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ТРИАЦЕТАТИЦЛЮЗЫ

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей изучено изменение надмолекулярной структуры и упругих свойств пленки из ТАЦ при высоких температурах. Показано, что в области высоких температур наблюдается образование обратимой одномерной периодичности, практически не зависящей от температуры и степени вытяжки.

Наличие больших периодов в полимерных материалах позволяет изучать структурные изменения при термической и радиационной обработке, при ориентации и переориентации, а также обратимые структурные изменения в пределах деформации, подчиняющейся закону Гука [1–3].

Ряд полимеров (хлопковая целлюлоза, ПТФЭ, ТАЦ и др.) не проявляют при обычных условиях опыта большепериодную структуру. Наши опыты показали, что наличие больших периодов в пленках из ТАЦ возможно только при высоких температурах: при $T > 453$ К на распределении интенсивности малоуглового рассеяния появляется рефлекс. Наличие большого периода при высоких температурах позволило нам изучить процесс ориентации, связанные с ним структурные изменения пленок ТАЦ и взаимосвязь механических характеристик со структурными параметрами в предельно ориентированных пленках.

Исследовали фототехническую пленку РМ-4, подвернутую различной степени вытяжки. Ориентацию осуществляли при 383 К. Опыты проводили на установке КРМ-1 с использованием характеристического излучения, фильтрованного никелем. Для измерения непосредственно при температуре опыта была использована малогабаритная термокамера. Точность поддержания температуры $\pm 2^\circ$.

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности малоуглового рефлекса от температуры T при различных степенях вытяжки. Для неориентированного образца зависимость интенсивности от угла рассеяния в области 293–373 К представляет собой монотонно убывающую линию, характерную для диффузного рассеяния. При $T > 473$ К на рентгенограмме появляется малоугловой рефлекс в виде плато, интенсивность которого с ростом T увеличивается. Как видно из рис. 1, б, на индикаторису малоуглового рассеяния сильно влияет степень вытяжки w . Уже при 453 К для значений $w = 20$ и 80% малоугловой рефлекс выделяется над уровнем диффузного рассеяния, и его интенсивность сильно возрастает с ростом T .

При всех значениях w и T в экваториальном направлении наблюдается только диффузное рассеяние. Повышение T приводит к возрастанию интенсивности экваториального диффузного рассеяния, однако изменение w не приводит к сколь-нибудь заметному изменению экваториального диффузного рассеяния.

Возрастание интенсивности дискретного меридионального малоуглового рассеяния I_m с ростом w сопровождается увеличением диффузного рассеяния (рис. 1). Для всех w при охлаждении пленок до комнатной температуры дискретный малоугловой рефлекс полностью исчезает (рис. 1, кривая 5), а диффузное экваториальное рассеяние уменьшается практически до исходного значения.

При повторных циклах нагревания в области 293–533 К четкий рефлекс появляется при более низких T по сравнению с первым циклом,

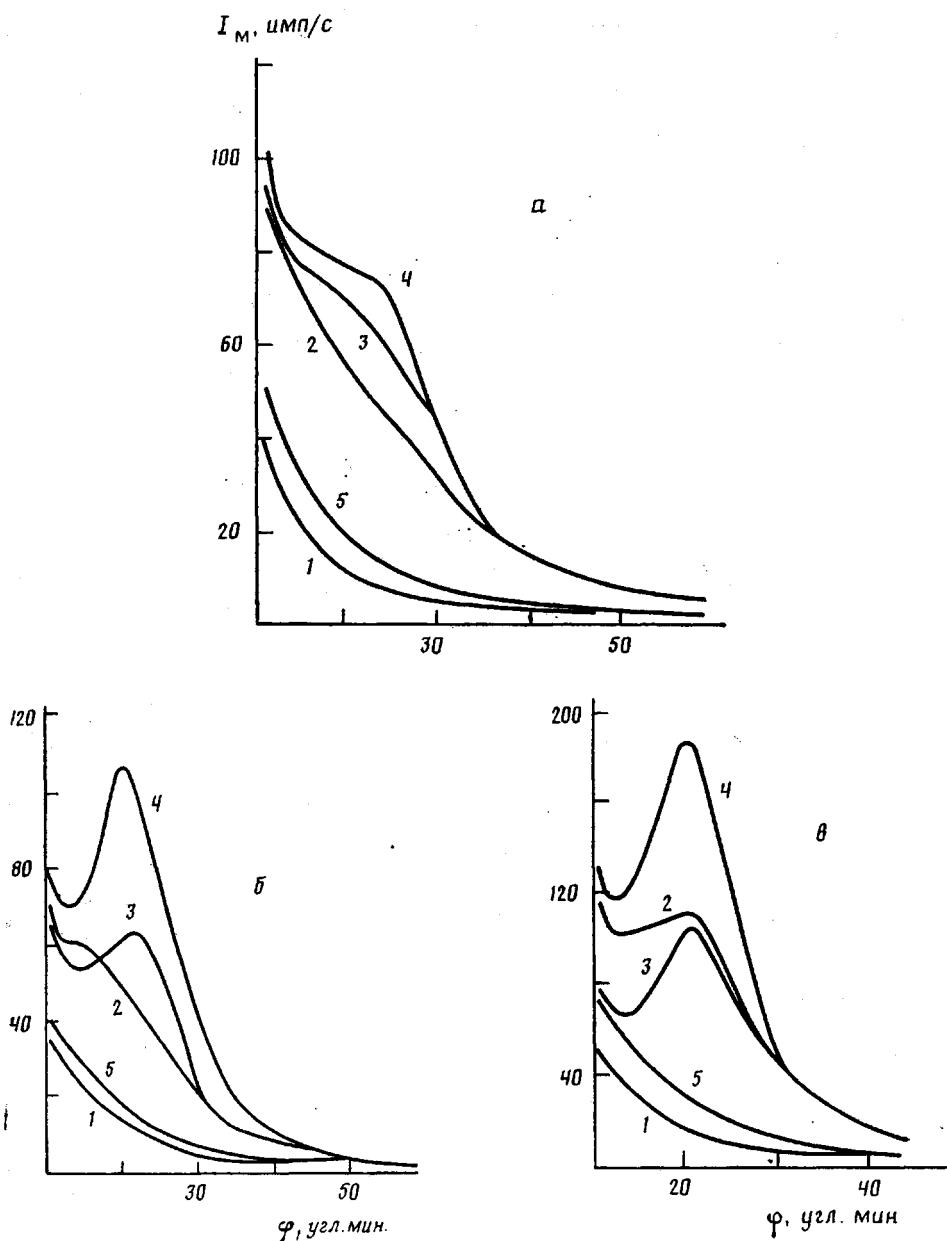


Рис. 1. Изменение распределения интенсивности малоуглового рефлекса при 295 (1), 473 (2), 513 (3), 533 (4) и 295 К (5) и различных степенях ориентации: $w=0$ (a), 20 (б) и 80% (в)

однако высокотемпературный рефлекс всегда обнаруживается при $T > 453$ К.

ТАЦ, как правило, не имеет малоуглового дискретного рефлекса при комнатной температуре при отсутствии пластификаторов. Ранее было показано [4], что отжиг пленок ТАЦ, ориентированных на 70% и отожженных в течение 2 ч при 513 К с последующим кипячением в воде, приводит к появлению малоуглового рефлекса. Причина появления рефлекса — пластифицирующее воздействие воды. Опыты показали, что нагревание до 373 К приводит к исчезновению рефлекса при измерениях как непосредственно при 373 К, так и при комнатной температуре. Как следует из приведенных данных (рис. 1) при нагревании неориентированных и ориентированных пленок ТАЦ выше 453 К на малоугловой рентгенограмме появляется рефлекс с периодом ~ 25 нм. Появление рефлекса при $w=0$

свидетельствует о возникновении радиальной периодичности в неориентированном образце. В исходном состоянии как неориентированные, так и ориентированные при 383 К образцы, имают структуру, близкую аморфным веществам (на большеглавых рентгенограммах появляется один или два размытых рефлекса). Процесс ориентации при 383 К не сопровождается кристаллизацией и фактически ориентируется аморфная масса ТАЦ.

Для появления малоуглового рефлекса необходимо, чтобы полимер был частично кристаллическим, либо полностью аморфные полимеры не имеют малоуглового рефлекса. При 453 К, где имеет место термическая кристаллизация ТАЦ, образуется большепериодная структура, причем наиболее четкая при 533 К. С ростом T возрастает степень кристалличности, определенная на основе данных большеглавого рассеяния, что, возможно, связано с усовершенствованием структуры кристаллитов. Одной из главных причин появления малоуглового рефлекса считается наличие необходимой разницы электронных плотностей кристаллитов ρ_k и межкристаллитных аморфных прослоек ρ_a . Нагревание выше 453 К сопровождается кристаллизацией (о чем свидетельствует появление большого количества четких рефлексов на больших углах) и создается необходимая разница величин $\rho_k - \rho_a = \Delta\rho$. Возрастание I_m с ростом w при $T = \text{const}$ связано с ростом ориентации областей когерентного рассеяния, приводящим к стягиванию рефлекса вдоль меридиана.

Образовавшаяся большепериодная структура является нестабильной (неравновесной); при последующем охлаждении от 533 К до комнатной температуре большепериодная структура полностью исчезает, о чем свидетельствует отсутствие рефлекса при комнатной температуре (рис. 1).

На основании данных, представленных на рис. 1, можно предполагать, что исходный кольцевой малоугловой рефлекс расщепляется и далее стягивается к меридиану уже при небольших степенях вытяжки (10, 20%), что является особенностью процесса перехода неориентированной ТАЦ в ориентированную.

Малоугловой рефлекс от высущенных до постоянного веса пленок ТАЦ появляется только при высокой температуре. Однако получение малоугловой фоторентгенограммы ТАЦ, необходимой для качественной интерпретации процесса перехода неориентированной ТАЦ в ориентированную и связанных с ним структурных изменений на надмолекулярном уровне при высокой T , связано с трудностью предотвращения термической деструкции в пределах времен экспозиции 6–10 ч, приводящей к сильному изменению структуры и, как следствие, — к исчезновению малоуглового рефлекса. Полученные данные по температурно-ориентационному изучению структуры ТАЦ (рис. 1) позволяют предложить модель изменения малоугловых фоторентгенограмм и связанных с ней структурных изменений при ориентации ТАЦ при различных w и последующей кристаллизации в области 493–533 К (рис. 2). Как видно, исходный рефлекс (кольцевой) сначала расщепляется на две меридиональные дуги, а затем при росте w эти дуги трансформируются в меридиональные штрихи. Аналогичная трансформация малоугловых рефлексов получена при одноосной ориентации ПЭВД, когда рентгенограммы снимали при текущей температуре ориентации (358 К).

При повышении температуры измерения выше 453 К происходит кристаллизация ориентированной аморфной матрицы. С ростом w улучшается ориентация бесструктурных агрегаций молекул в аморфной ТАЦ, отсюда и возрастающая степень сближения дуговой формы малоугловой рентгенограммы к штриховой после термической кристаллизации (рис. 2, в).

Таким образом, как и для других кристаллизующихся полимеров, для ТАЦ характерно образование одномерной периодичности — больших периодов, однако только лишь в области температур, где протекает интенсивная термическая деструкция. Большие периоды оказались практически не зависящими от T и w ($d=25,0 \pm 1$ нм).

Проявление четкой большепериодной структуры при высоких темп-

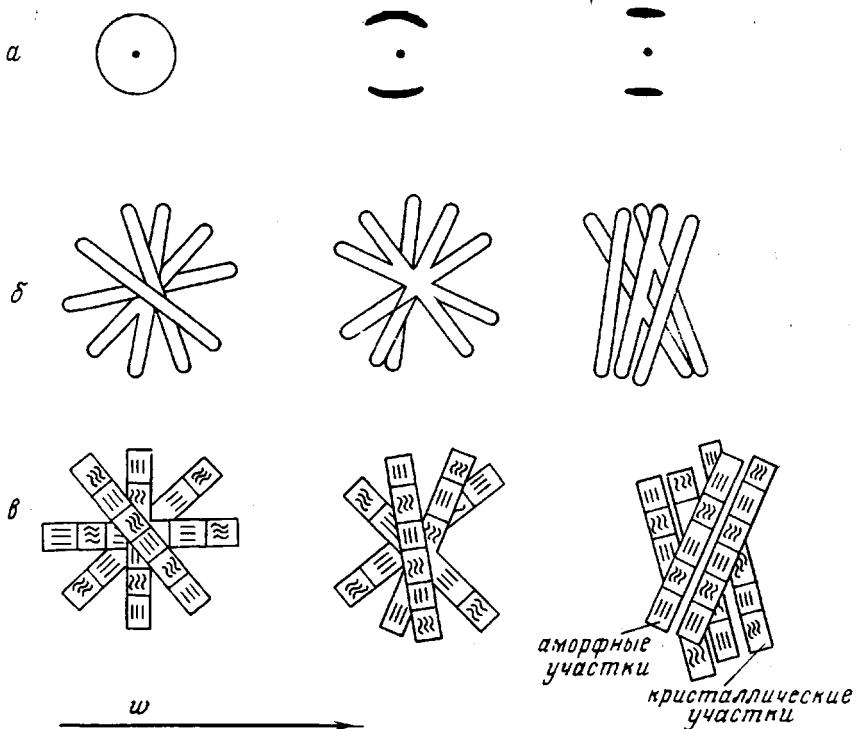


Рис. 2. Схема изменений формы малоугловых рефлексов (а) и соответствующие структурные изменения в области 383 К (б) и с последующим повышением температуры до 533 К (в) с ростом w

ратурах позволило нам изучить деформационные свойства больших периодов в ТАЦ.

На рис. 3 показано изменение интенсивности малоуглового рефлекса от величины относительной деформации ε при 533 К для предельно ориентированного образца. По мере роста ε наблюдается, во-первых, изменение интенсивности малоуглового рефлекса в максимуме (вначале рост I_m , а при $\varepsilon \geq 6\%$ — ее уменьшение), во-вторых, смещение углового положения максимума рефлекса φ_m в сторону меньших углов.

Определяя φ_m до и после упругой деформации, можно рассчитать относительную деформацию большого периода ε_d :

$$\varepsilon_d = (d - d_0)/d_0,$$

где $d_0 = \lambda/\varphi_0$, $d = \lambda/\varphi_m$, отсюда

$$\varepsilon_d = (\varphi_0 - \varphi_m)/\varphi_m$$

(d_0 , φ_{m0} — значение d и φ_m до деформации; d , φ_m — после упругого деформирования).

Полученные зависимости $\varepsilon_d = f(\varepsilon)$ для всех температур линейны (рис. 4). Из анализа I_m следует, что в области 513—543 К сначала наблюдается рост I_m , однако при $\varepsilon \geq 6\%$ I_m уменьшается. При полной разгрузке образца значения ε_d и I_m практически восстанавливаются до исходного значения (таблица и рис. 3). Для большинства гибкоцепных полимеров возрастает I_m с ростом ε , когда измерения проводятся при комнатной температуре [3]. Однако для ПВС, как и для ТАЦ, при малых ε наблюдается рост, а при больших ε — падение I_m .

В таблице приведены значения некоторых параметров надмолекулярной структуры и их зависимость от ε в области 493—543 К.

Согласно расчетам [2], для высокоориентированных систем I_m в первом приближении зависит от поперечных и продольных размеров кристаллов, соотношения длин аморфных и кристаллических участков и величины $\Delta\rho$. Как видно из таблицы, все параметры надмолекулярной струк-

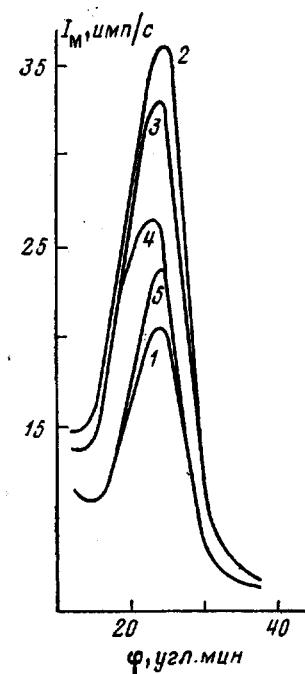


Рис. 3

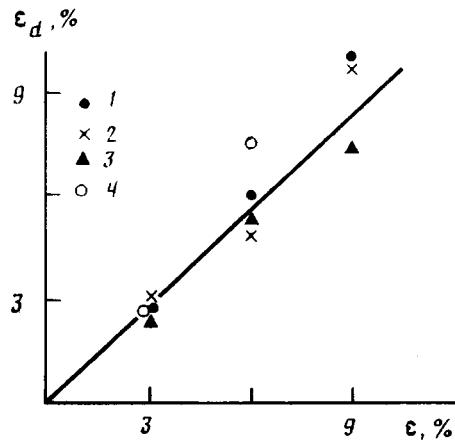


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности малоуглового рефлекса от величины упругой деформации при 533 К. $\varepsilon=0$ (1), 3 (2), 6 (3) и 9% (4); 5 – разгруженный образец

Рис. 4. Зависимость относительной деформации большого периода от относительной деформации образца. $T=493$ (1), 513 (2), 533 (3) и 543 К (4)

Изменение параметров надмолекулярной структуры пленок из ТАП, упруго деформированных при разных температурах

$T, \text{К}$	$\varepsilon, \%$	$\Phi_M, \text{угл. град}$	$d, \text{нм}$	$I_M, \frac{\text{имп}}{\text{с}}$	$\varepsilon_d, \%$	$L_K^*, \text{нм}$	$D^{**}, \text{нм}$
493	0	21,5	24,7	10	0	10,4	19
	3	21,0	25,3	14	2,9		
	6	20,25	26,2	13	6		
	9	19,5	27,2	12	10,1		
	Разгрузка	21,5	24,7	10	0		
513	0	21,5	24,7	15	0	10,4	19
	3	21,0	25,3	20	2,9		
	6	20,5	25,9	18	5		
	9	19,5	27,2	15	10		
	Разгрузка	21,5	24,7	16	0		
533	0	20,5	25,9	21	0	10,4	19
	3	20,0	26,6	36	2,7		
	6	19,5	27,2	32	5,0		
	9	19,0	27,9	26	7,7		
	Разгрузка	20,5	25,9	23	0		
543	0	20,5	25,9	35	0	10,4	19
	3	20,0	26,6	45	2,7		
	6	19,25	27,5	37	6,7		
	Разгрузка	20,5	25,9	35	0		

* Поперечный размер кристаллита.

** Поперечный размер фибрилл.

туры, которые могли бы привести к изменению I_m , практически постоянны, тогда основным параметром, который приводит к изменению I_m , является $\Delta\rho$.

Экстремальный характер изменения I_m с ростом ε можно объяснить на основе модели фибрилл с пучностями [5]. При деформации фибрилл с пучностями сначала, с ростом ε , имеет место разрывление аморфных участков, что приводит к росту величины $\Delta\rho$ и возрастанию I_m . Однако при $\varepsilon \geq 6\%$ кроме фактора разрывления аморфных областей все больший вклад дает фактор затягивания пучностей из межфибриллярного пространства во внутренние аморфные участки. Последний превалирует при $\varepsilon \geq 6\%$, что и приводит к уменьшению величины $\Delta\rho$ и тем самым к уменьшению I_m (таблица). На основании данных, приведенных в таблице, надмолекулярную структуру ТАЦ при высоких температурах можно представить в виде фибрилл с пучностями шириной 19,0 нм.

Вывод о фибриллах с пучностями, предложенный на основе данных малоуглового рассеяния в сочетании с упругой деформацией, позволяет объяснить периодическое появление и исчезновение малоуглового рефлекса в цикле нагревание — охлаждение (рис. 1). С повышением T из-за возрастания сегментального движения часть цепей из внутрифибриллярных аморфных участков перемещается в межфибриллярное пространство, в результате плотность ρ_a уменьшается и появляется достаточная разница $\Delta\rho$ для проявления рефлекса (рис. 1, б, кривая 5). И наоборот, при последующем охлаждении пучности из межфибрилл частично затягиваются в аморфные участки, восстанавливаются прежнее значение ρ и исчезает малоугловой рефлекс (рис. 1, б, кривая 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург Б. М., Султанов Н. С., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 12. С. 2691.
2. Куксенко В. С., Низамидинов С. Н., Слуцкер А. И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2352.
3. Низамидинов С. Н., Слуцкер А. И. // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 2. С. 487.
4. Туйчев Ш., Рашидов Д., Султанов Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 626.
5. Гинзбург Б. М., Султанов Н. С., Туйчев Ш. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 7. С. 2025.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26.11.90

N. S. Sultanov, D. S. Nuraliev

TEMPERATURE AND ORIENTATIONAL STUDY OF THE CELLULOSE TRIACETATE STRUCTURE

Summary

The change of the supermolecular structure and elastic properties of cellulose triacetate film at high temperatures has been studied by the small-angle X-ray scattering method. The formation of reversible one-dimensional periodicity practically independent on temperature and degree of stretching is shown. The dependence of the large period strain on temperature is linear for all temperatures. To explain the change of the small-angle reflex intensity for elastic high-temperature strain the model of fibrils with antinodes is applied.