

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.26

© 1992 г. А. Ш. Гойхман, В. И. Пирогов, А. З. Шейман, Л. П. Желевская,
Н. А. Борщ, Н. Г. Мальцева, В. И. Ковалева

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
С АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКОЙ
ИЗМЕРЕНИЙ НА ЭВМ

Предложен рентгенодифракционный метод определения степени кристалличности ПЭТФ с использованием стандартного профиля аморфного рассеяния по Фонку. Разработаны унифицированный алгоритм встраивания аморфного рассеяния в экспериментальную кривую и программа расчета степени кристалличности. Метод реализован на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1, управляемом мини-ЭВМ «Искра 1256» в режиме «on line».

Рентгенодифракционное определение степени кристалличности в кристаллизующихся полимерах, т. е. объемной доли, занимаемой кристаллитами, является одним из вариантов рентгенофазового анализа. Как показала практика, среди различных физических методов оценки степени кристалличности рентгенодифракционные методики являются наиболее распространенными. Рентгеновский метод дает достаточно объективную оценку этого структурного параметра благодаря хорошо развитой теории рентгенофазового анализа применительно к аморфно-кристаллическим системам [1].

Теоретические основы рентгеновских измерений кристалличности x_k базируются на принципе аддитивности вклада интегральных интенсивностей, рассеянных различными фазами в результирующую интегральную интенсивность, что может быть записано как [1]

$$\alpha \int_0^{s_p} j_k(s) s^2 ds = x_k \int_0^{s_p} \bar{f}^2(s) s^2 D(s) ds, \quad (1)$$

где $\bar{f}^2(s)$ — среднеквадратичный фактор рассеяния атомами, составляющими полимерное тело; $j_k(s)$ — угловая функция когерентного рассеяния кристаллитами; s — модуль волнового вектора; $D(s)$ — функция разупорядочения; α — коэффициент пропорциональности.

При решении практических задач более удобен метод Германса — Вейдингера [2]. Его отличительной особенностью является использование ограниченного диапазона углов дифракции (в выражении (1) верхний предел интегрирования s_p предполагает суммирование интенсивности по всему обратному пространству в диапазоне углов дифракции $0-\pi$). В этом методе необходимо оценить интегральные интенсивности рассеяния кристаллитами Q_k и аморфными областями Q_a в диапазоне углов дифракции $2\theta_1-2\theta_2$

$$Q_k = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} j_k(2\theta) \cdot d(2\theta) \quad (2)$$

$$Q_a = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} j_a(2\theta) \cdot d(2\theta) \quad (3)$$

Выбор диапазона интегрирования диктуется необходимостью получить линейную корреляцию величин Q_a и Q_k . В этом случае x_k может быть выражено как

$$x_k = \frac{Q_k}{1 + k(Q_a/Q_k)}, \quad (4)$$

где k близко к единице.

Наибольшую сложность в этом методе составляет выделение аморфного профиля рассеяния $j_a(2\theta)$ из суммарной кривой рассеяния $j(2\theta)$, т. е. проведение так называемого аморфного фона под суммарной кривой рассеяния $j(2\theta)$. Определение величины Q_a является наиболее трудной операцией в этом методе, так как получить аморфный эталон для хорошо кристаллизующихся полимеров в обычных условиях не представляется возможным.

В связи с этим время от времени предпринимались попытки расчетного восстановления аморфного профиля. Можно, в частности, указать на одну из последних работ [3], где аморфное рассеяние независимо от химической природы полимера аппроксимировали гауссовой кривой. В работе [3] сделана попытка реализовать некий универсальный подход при таких измерениях. Указанный подход нельзя считать правильным по целому ряду причин, из которых можно указать две основные: 1) у многих полимеров кривая рассеяния аморфной фазой имеет два максимума (например, у ПА-6, ПЭТФ, поли-4-метилпентена-1 и др.); 2) в большей своей части кривые аморфного рассеяния являются асимметричными.

Невозможность универсальной формы кривой аморфного рассеяния представляется очевидной, исходя из различий в молекулярном строении различных по своей химической природе полимеров [4]. Фонк [5] впервые ввел стандартизованные кривые рассеяния аморфными фазами для шести кристаллизующихся полимеров (ПЭ, ПП, ПА-6, поли-4-метилпентен-1, полибутилен-1, ПЭТФ). Эти стандартные кривые использовались в качестве базового массива в машинных программах определения кристалличности по методу Руланда (FF CRYST).

В настоящей работе рассматривается применение стандартных профилей Фонка для разработки рентгенодифракционного метода оценки степени кристалличности с использованием ЭВМ по методу Германса – Вейдингера на примере ПЭТФ. Соответствующие методы для ПП и поли-4-метилпентена-1 разработаны ранее [6, 7].

Опубликовано достаточно много работ по рентгенодифракционному определению кристалличности ПЭТФ [8–17]. Однако унифицированной и строго обоснованной методики выделения аморфного рассеяния пока не существует.

Неудовлетворительность методов, описанных в этих работах, обусловливается целым комплексом причин, среди которых можно выделить главные. Во-первых, стремление к реализации экспресс-методов при дифрактометрической регистрации ведет к сужению углового диапазона регистрации со стороны больших углов рассеяния, что способствует появлению большой систематической ошибки. Во-вторых, ни в одном из методов не учитывали специфическую форму кривой рассеяния аморфным ПЭТФ – наличие пологого второго максимума («площадки») в области брэговских углов $2\theta=35-45^\circ$ (излучение Cu K_α).

Алгоритм подстраивания аморфного профиля для случая ПЭТФ заключается в выборе наиболее приемлемых областей «шивания» и точек аппроксимации. Такой выбор определяется на основании анализа хода кривых стандарта и реальных образцов ПЭТФ. Эти кривые показаны на рис. 1, где области «шивания» заштрихованы, а точка аппроксимации показана стрелкой. Смысл процедуры подстраивания состоит в нахождении отношения интенсивности рассеяния исследуемым образом к интенсивности стандартного профиля аморфного рассеяния в областях и точках аппроксимации

$$c(2\theta) = j(2\theta)_{\text{эксп}} / j(2\theta)_{\text{ст}} \quad (5)$$

Принимают, что в промежутке между этими точками (областями) аппроксимации $c(2\theta)$ изменяется линейно, т. е. значения интенсивности аморфного рассеяния под кристаллическими максимумами определяют с помощью линейной интерполяции $c(2\theta)$ по формуле

$$j_a(2\theta) = c(2\theta) j(2\theta)_{\text{ст}} \quad (6)$$

Область регистрации дифракции определяется в пределах $2\theta=6-62^\circ$ (при $2\theta > 62^\circ$ кривая аморфного стандарта практически параллельна оси абсцисс и не имеет никаких особенностей).

Главная сложность при подстраивании стандартной аморфной кривой к экспериментальной кривой рассеяния состоит в том, что зависимости от совершенства кри-

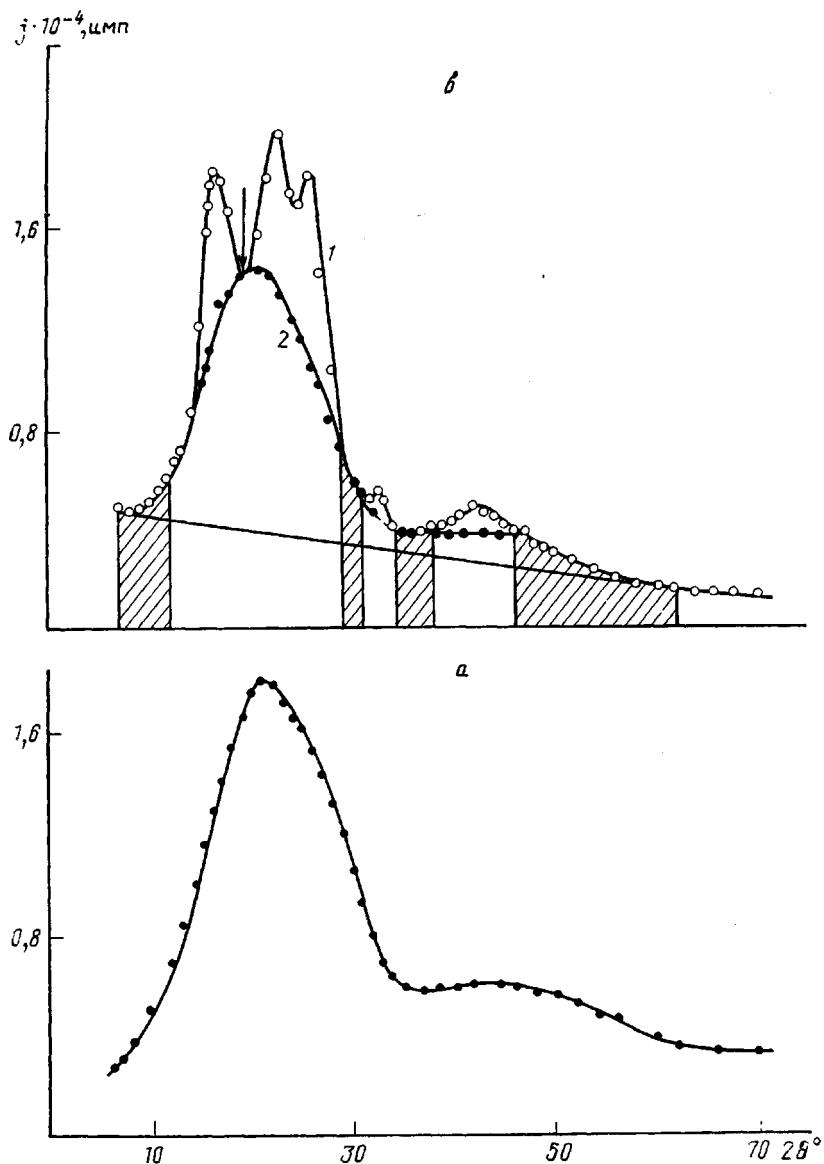


Рис. 1. Кривые рассеяния рентгеновых лучей ПЭТФ: *a* – стандартный профиль аморфного рассеяния по Фонку [5]; *б* – рассеяние препаратом полимера ПЭТФ (1) и подстроенный профиль аморфного рассеяния (2); области сшивания кривой рассеяния и стандартного профиля заштрихованы; точка аппроксимации ($2\theta=19^\circ$) показана стрелкой

сталлической структуры и величины x_k суммарная кривая рассеяния ПЭТФ $j(2\theta)$ может существенно изменяться. Изменения кривой заключаются в вырождении отдельных слабых максимумов и в уменьшении числа локальных минимумов (между максимумами дифракции). Для выработки унифицированного алгоритма подстраивания $j_a(2\theta)$ и расчета x_k были приняты следующие ограничения, налагаемые на подстраиваемую кривую аморфного рассеяния $j_a(2\theta)$.

1. Максимум $j_a(2\theta)$ совпадает по угловому положению с максимумом $j_a(2\theta)_{\text{ст}}$

$$(2\theta)_a^{\text{макс}} = (2\theta)_{\text{ст}}^{\text{макс}} \quad (7)$$

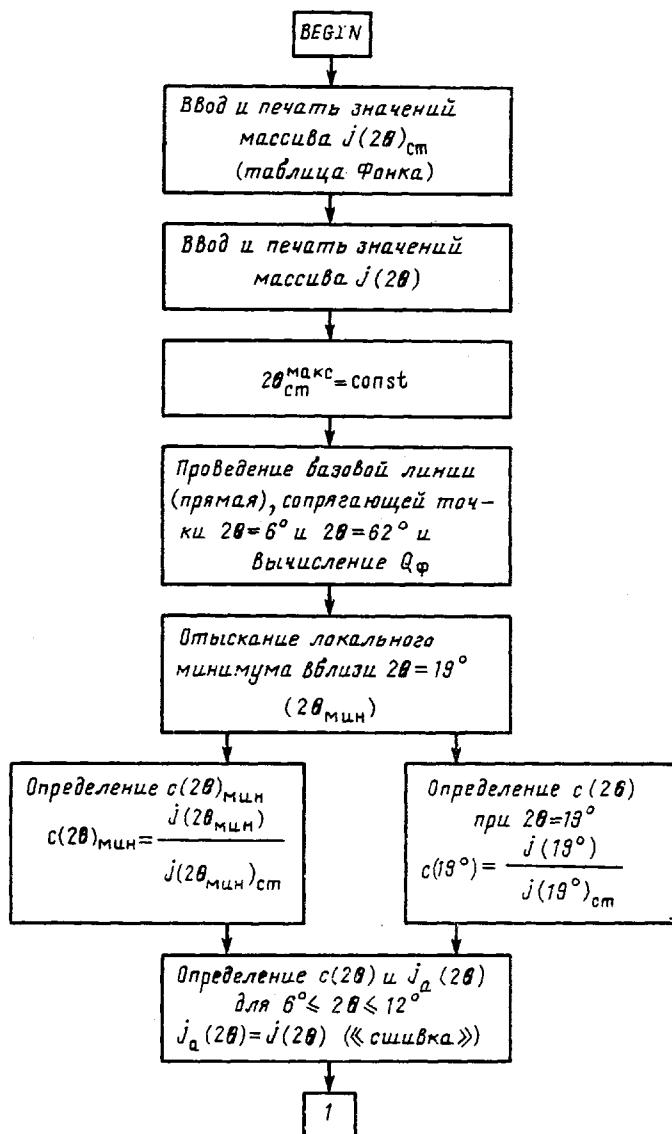


Рис. 2 (см. продолжение)

2. Кривая $j_a(2\theta)$ никогда не пересекает кривую $j(2\theta)$, а лишь касается ее в точках и областях аппроксимации

$$j_a(2\theta) \leq j(2\theta) \quad (8)$$

3. Кривая $j_a(2\theta) = j(2\theta)$ в областях $2\theta = 6-12^\circ; 29-31; 34-38; 46-62^\circ$ (излучение Си K_α). Таким образом, определены четыре области сплавления.

4. Точкой аппроксимации выбирается точка на кривой, лежащая в локальном минимуме между интерференциями 010 и 110 ($2\theta = 19^\circ$). Если этот локальный минимум не разрешен, то в любом случае точкой аппроксимации считается $2\theta = 19^\circ$.

5. Линейная интерполяция $c(2\theta)$ осуществляется в четырех областях $2\theta: 12-19^\circ; 19-29^\circ; 31-34^\circ$ и $38-46^\circ$. Наиболее ответственным является участок $19-29^\circ$, внутри которого находится максимум аморфного рассеяния, и $38-46^\circ$ (так называемая «площадка»). Большая протяженность первого участка может привести к нежелательным эффектам: например, в некоторых точках может нарушаться условие 2. В этом случае

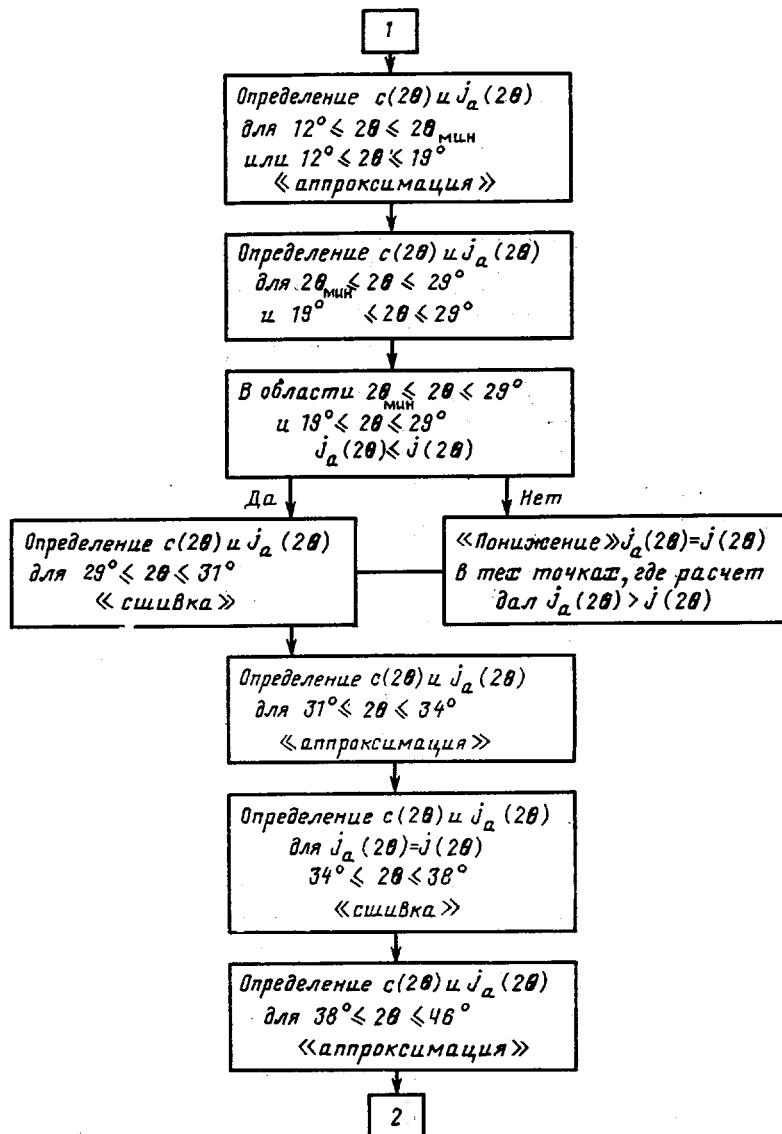


Рис. 2 (см. окончание)

$j_a(2\theta)$ «понижают» до слияния с экспериментальной кривой $j(2\theta)$. Подобный прием уже использовали при отработке программы для поли-4-метилпентена-1 [5]. Этих ограничений вполне достаточно для написания алгоритма подстраивания и расчета $j_a(2\theta)$ и создания машинной программы. Блок-схема программы представлена на рис. 2.

Пример работы программы представлен на рис. 3, где приведены подстроенные кривые для образцов ПЭТФ с различной кристалличностью.

Степень кристалличности волокнообразующих полимеров во многом определяет их свойства и поэтому является важным технологическим параметром. Экспресс-определение степени кристалличности позволяет в ряде случаев оперативно управлять технологическим процессом получения волокон и нитей. Эта задача может быть решена при использовании автоматических рентгеновских дифрактометров типа ДРОН-УМ1, управляемых мини-ЭВМ «Искра 1256», в режиме «on line».

Длительность определения степени кристалличности обусловлена в этом случае только продолжительностью сканирования (15–20 мин). Подготовка препарата и вы-

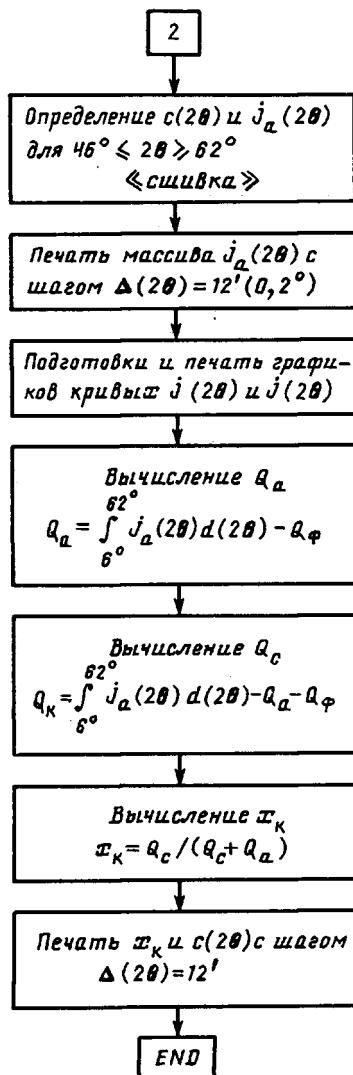


Рис. 2. Блок-схема программы определения степени кристалличности ПЭТФ

бор режима сканирования осуществляют по методике [6]. Поскольку субъективные источники ошибок, связанные с построением кривых рассеяния, встраиванием аморфного профиля и определением интегральных интенсивностей (площадей под кривыми), здесь исключены, ошибка при определении степени кристалличности обусловлена только статистической ошибкой регистрации интенсивности. Как известно, эта ошибка зависит от абсолютного числа сосчитанных импульсов N и обратно пропорциональна \sqrt{N} . В частности, для регистрации интенсивности с ошибкой, не превышающей 1%, достаточно в каждой точке регистрации накапливать $\sim 4 \cdot 10^3$ импульсов [18]. Это условие следует выдерживать только в стартовой области регистрации (рис. 3). Поскольку вся процедура расчетов кристалличности сводится к суммированию интенсивностей (определению площадей), можно утверждать, что значения x_k вычисляются с ошибкой, не превышающей 1% от среднего значения измеряемой величины.

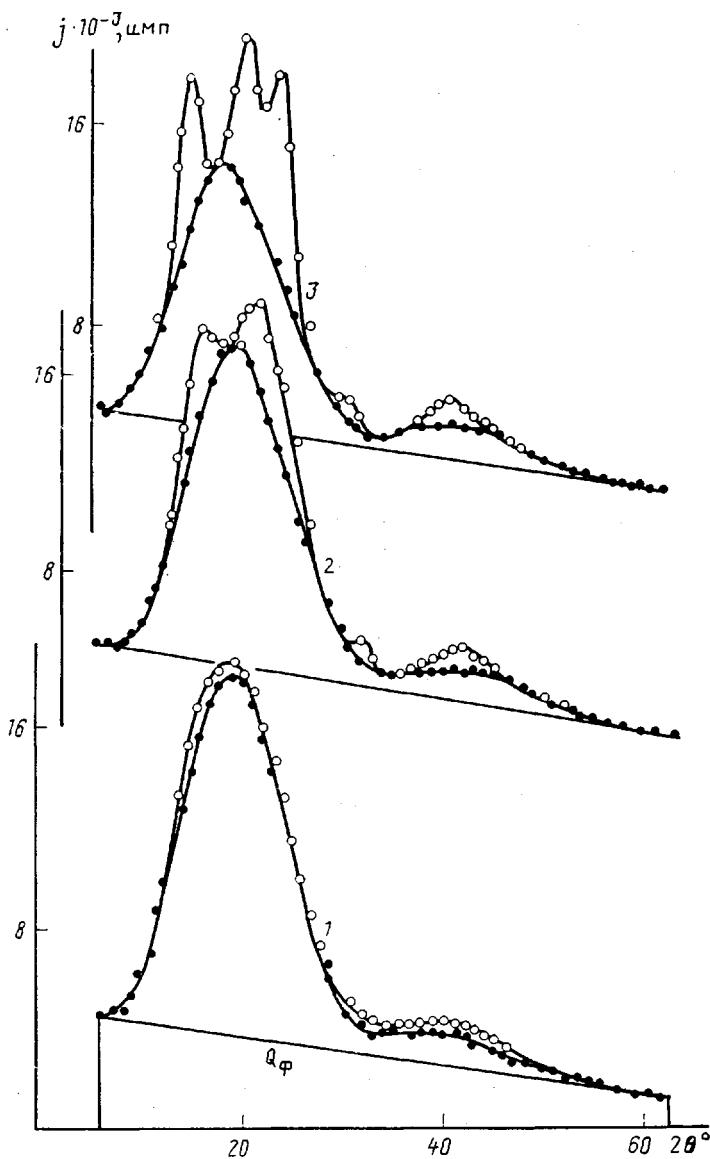


Рис. 3. Кривые рассеяния рентгеновых лучей ПЭТФ и подстроенные профили аморфного рассеяния: $x_k=0,037$ (1); 0,174 (2); 0,322 (3)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruland W. // Acta crystallogr. 1961. V. 14. № 5. P. 1180.
2. Hermans P. H., Weidinger A. // Makromolek. Chem. 1961. B. 50. № 7. S. 98.
3. Коган Г. И., Жегалова Н. Н., Васильев Б. В. // Завод. лаб. 1986. Т. 52. № 10. С. 22.
4. Гойхман А. Ш. Завод. лаб. 1990. Т. 56. № 3. С. 44.
5. Vonk C. G. // J. Appl. Crystallogr. 1973. V. 6. № 2. P. 148.
6. Гойхман А. Ш., Кириченко В. И., Будницкий Г. А., Короленко М. П., Мацюбара Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 871.
7. Гойхман А. Ш., Кириченко В. И., Будницкий Г. А., Шейман А. З., Ирклей В. М., Костров Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 334.
8. Kilian H. G., Halboth H., Jenkel E. // Kolloid-Z. 1960. B. 172. № 2. S. 166.
9. Schuman H., Holze W. // Z. phys. Chem. (DDR). 1962. B. 219. № 3/4. S. 166.
10. Bosley D. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1964. V. 8. № 4. P. 1521.
11. Linder W. L. // Polymer. 1973. V. 14. № 1. P. 9.

12. Hlavata D., Baldrian J., Plestil J. // Acta Polymerica. 1982. V. 33. № 4. S. 256.
13. Johnson J. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1959. V. 2. № 5. P. 205.
14. Statton W. O. // J. Appl. Polymer Sci. 1963. V. 7. № 3. P. 808.
15. Farrow G., Ward J. // Polymer. 1960. V. 1. № 3. P. 330.
16. Dubmleton J. H., Bowles B. B. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. V. 4. № 6. P. 951.
17. Jezony A. // Prz. włók. 1975. V. 29. № 11. P. 534.
18. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. 864 с.

Киевский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
полимерных волокон

Курское производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
17.04.91

A. Sh. Goikhman, V. I. Pirogov, A. Z. Sheiman,
L. P. Zhelevskaya, N. A. Borsch, N. G. Mal'tseva,
V. I. Kovaleva

**X-RAY DIFFRACTIONAL DETERMINATION OF CRYSTALLINITY
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WITH AUTOMATED
TREATMENT OF MEASUREMENTS
WITH COMPUTER**

S u m m a r y

X-ray difractional method of determination of crystallinity of PETP using the standard Fonk amorphous scattering profile is proposed. The unified algorithm of building in of amorphous scattering in the experimental curve and the program of the crystallinity calculation have been worked out. The method was realized on the automatic X-ray diffractometer DRON-UM1 operated by mini-computer «Iskra 1256» in the «on line» regime.

УДК 541.64:543.544:539.199

© 1992 г. Т. Н. Прудкова, В. В. Гурьянова, А. В. Павлов
ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ АНАЛИЗА СМЕСИ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ
МАКРОМОЛЕКУЛ

Предложен общий подход к хроматографическому анализу смеси линейных и циклических молекул, что позволяет проводить качественное и количественное определение состава олигомеров без привлечения других физико-химических методов. Суть методического подхода заключается в сочетании различных вариантов жидкостной хроматографии на активном сорбенте; хроматографии в критических условиях, в адсорбционном и эксклюзивном режимах.

Известно [1], что при получении полимеров методом поликонденсации одной из конкурирующих реакций является процесс циклообразования реакций поликонденсации в расплаве. В ряде работ имеются сведения о влиянии содержания циклических продуктов на физико-механические [2] и оптические [3] свойства конечного полимера, что обуславливает необходимость как исследования закономерностей процесса циклообразования, так и определения содержания циклических продуктов в полимерах.

В настоящее время при анализе состава сложных смесей широко используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В работах [4, 5] раз-