

УДК 541.64:539.27

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ФИБРИЛЛ В КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ ТОЛЬКО ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ¹

© 1996 г. А. М. Праздничный, Е. А. Синевич, Н. Ф. Бакеев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 15.06.95 г.

Для одновременного определения кратности вытяжки и плотности материала фибрилл достаточно использовать только данные малоуглового рентгеновского рассеяния от двух крейзованных образцов, в одном из которых исходная среда в крейзах заменяется на другую, с отличающейся электронной плотностью. Предлагаемый метод корректен, если такая замена не приводит к изменению концентрации фибрилл в крейзах и плотности материала фибрилл. Метод может быть также использован в качестве чувствительного индикатора на различие в структуре крейзов сравниваемых образцов. Обсуждены условия подготовки и рентгеновской съемки образцов.

Рентгенографические методы изучения структуры крейзованных полимеров наиболее распространены, так как не требуют специального предварения материала и позволяют изучать нативную структуру крейзов как во влажных, так и в сухих образцах [1, 2]. Однако уравнения для расчетов параметров структуры крейзов содержат сразу две неизвестные величины – плотность и кратность вытяжки фибрillизованного полимера. Одну из них до сих пор определяли независимым способом или задавали на основании общих представлений о деформации полимеров. В настоящей работе предлагается новый метод расчета параметров структуры крейзов, использующий только данные малоуглового рентгеновского рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали неориентированные пленки аморфного и закристаллизованного (в течение 1 ч при 420 К в атмосфере азота) ПЭТФ толщиной 100 мкм. Образцы в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части 5,3 × 19 мм растягивали в крейзующей среде (H_2O -пропанол или гептан) со скоростью 50 мм/мин на испытательной машине "Instron-6022". Рентгеноструктурные измерения проводили на малоугловой камере КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка. Влажные образцы сразу после растяжения изометрически закрепляли в рамке между двумя тонкими (5 мкм) пленками ПЭТФ, которые предотвращали испарение жидкости из крейзов, но не вносили замет-

ных изменений в картину рентгеновского рассеяния. Обычно исследовали по два образца одного типа и результаты усредняли. Суммарный объем пор в крейзах определяли по изменению геометрических размеров образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При расчете структурных параметров внутреннее строение крейзов обычно представляют в виде системы тонких параллельных цилиндров – фибрill, соединяющих недеформированные промежутки полимера. Инвариант Q экваториального малоуглового рассеяния для такой системы может быть записан следующим образом [1]:

$$Q = (\Delta\eta)^2 c(1 - c)V_{cr} = (\Delta\eta)^2 c\Delta V/(1 + \Delta V) \quad (1)$$

Здесь $\Delta\eta$ – разность электронных плотностей на границе фибрill-среда, $c = 1/\lambda_f$ – объемная концентрация фибрill в крейзе, V_{cr} – объем крейзов, ΔV – изменение объема крейзованного образца по сравнению с нерастянутым (т.е. суммарный объем пор в крейзах). По определению

$$\Delta\eta = (z_f/m_f)\rho_f - (z_i/m_i)\rho_i, \quad (2)$$

где z_f и m_f – сумма зарядов и ММ элементарного звена полимера, z_i и m_i – то же для молекул окружающей фибрillы среды, ρ_f и ρ_i – плотность материала фибрill и среды. Таким образом, в уравнение (1) входят две неизвестные величины: ρ_f и λ_f (или c). Чтобы их найти, нужно либо определить (или задать априори) одну из них независимым способом, либо использовать систему двух уравнений, содержащих эти неизвестные.

Если при переходе в фибрillлярное состояние внутри крейзов плотность полимера ρ_0 не изменя-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4689).

ется, т.е. $\rho_0 = \rho_f$, то задача становится тривиальной. Однако данное условие выполняется только для аморфных некристаллизующихся полимеров, да и то при отсутствии заметного набухания в жидкой среде. Перестройка кристаллической структуры и тем более кристаллизация аморфного материала могут значительно влиять на ρ_f . Поэтому для оценки ρ_f и c в крейзах кристаллизующегося полимера (ПЭТФ) было предложено [3] сочетать уравнение (1) с выражением для зависимости плотности крейзованного образца от деформации ϵ

$$\rho_\epsilon = \rho_0 + (\rho_f - \rho_0)\epsilon/(\lambda_f - 1) = \rho_0 + k\epsilon$$

Справедливость данного уравнения была проверена экспериментально. Плотность исходного нерастянутого полимера ρ_0 и крейзованного образца ρ_ϵ определяли методом градиентных труб, который давал нужную точность измерений, но существенно усложнял эксперимент.

Между тем вид выражения (1) показывает, что изменение разности электронных плотностей на границе полимер–среда, т.е. замена одной среды в крейзах на другую, позволяет получить систему двух независимых уравнений

$$\begin{cases} Q_1 = (\Delta\eta_1)^2 c_1 \Delta V_1 / (1 + \Delta V_1) \\ Q_2 = (\Delta\eta_2)^2 c_2 \Delta V_2 / (1 + \Delta V_2), \end{cases} \quad (3)$$

где неизвестны величины c_i и ρ_i . Если они не изменяются при замене среды в крейзах, то система, содержащая только две неизвестные c и ρ_f , может быть решена численно или аналитически после преобразования к виду

$$\begin{aligned} & \rho_f^2 z_f^2 \left(1 - \frac{Q_1(1 + \Delta V_1)\Delta V_2}{Q_2 \Delta V_1 (1 + \Delta V_1)} \right) - \\ & - 2\rho_f z_f \left(\frac{z_1}{m_1} - \frac{Q_1(1 + \Delta V_1)\Delta V_2 z_2}{Q_2 \Delta V_1 (1 + \Delta V_1) m_2} \rho_2 \right) + \quad (4) \\ & + \left(\frac{z_1^2}{m_1^2} \rho_1^2 - \frac{Q_1(1 + \Delta V_1)\Delta V_2 z_2^2}{Q_2 \Delta V_1 (1 + \Delta V_1) m_2^2} \rho_2^2 \right) = 0 \end{aligned}$$

В тех случаях, когда процесс деформации осуществляется только путем развития крейзов и полимер в промежутках между крейзами остается недеформированным, приращение объема при вытяжке соответствует $\Delta V = \epsilon V_0$. При этом для расчета параметров c и λ_f фибрillизованного материала в крейзах оказывается вполне достаточным иметь только данные малоуглового рентгеновского рассеяния.

Конечно, реальный процесс крейзования полимера может отличаться от идеального варианта, но величину ΔV несложно определить и непосредственно по изменению геометрических

размеров образца. Иногда различия между значениями ΔV и ϵV_0 пренебрежимо малы, как в случае образования классических щелевидных крейзов в кристаллическом ПЭТФ при вытяжке в адсорбционно-активных средах до умеренных деформаций (50–100%). Более податливые полимеры требуют внесения поправок на отклонение от идеализированной модели. Например, для влажных образцов ПП, растянутых в пропаноле на 100%, $\Delta V / (\epsilon V_0) \sim 0.88$. Это означает, что деформация промежутков между крейзами, т.е. несущего каркаса микропористой структуры, приводит к ощущению уменьшению суммарного объема крейзов. Соответственно вместо идеального соотношения [1] $c = 1/\lambda_f$ следует использовать [4] скорректированное выражение

$$c = (1 + \epsilon) / \{(1 + \Delta V / V_0) \lambda_f\}$$

Отметим также, что разгрузка крейзовых образцов при освобождении из зажимов после вытяжки может приводить даже во влажном состоянии к значительной усадке, величина которой зависит от многих факторов. Такая усадка не только изменяет ΔV . В ходе усадки происходит изгиб и сворачивание фибрill с образованием межфибрillлярных контактов [5], что делает некорректной модель рентгеновского рассеяния от системы параллельных цилиндров. Поэтому съемку проводили для образцов, изометрически закрепленных сразу после крейзования в жидкой среде.

Предлагаемый метод был вначале опробован на образцах кристаллического ПЭТФ после их растяжения на 100% в пропаноле и после замещения пропанола в крейзах водой. Очевидно, что при таком замещении величина ρ_f , которую изменили независимым способом [3], одинакова у обоих образцов. Должны быть одинаковыми и величины λ_f . В самом деле, даже при кратковременном росте напряжений, наблюдающемуся при замене одной среды на другую в крейзах изометрически закрепленных образцов [5, 6], уровень напряжений в наших образцах оставался более низким, чем в процессе стационарного развития крейзов при вытяжке указанных образцов в пропаноле. Поэтому замена среды не могла привести ни к дополнительной вытяжке материала фибрill и росту λ_f , ни к снижению этой величины в результате разрушения промежутков между крейзами. Оказалось также, что $\Delta V_1 = \Delta V_2 \approx 1$, т.е. при крейзовании и замене среды в крейзах перестройка структуры полимера происходила только внутри крейзов. Все это создавало оптимальные условия для проверки корректности новой методики.

Результаты решения системы уравнений (3) для образцов ПЭТФ с пропанолом и водой в крейзах представлены в таблице. Первые две строки таблицы демонстрируют отличное совпадение

Структурные параметры крейзов в образцах кристаллического ПЭТФ

Среда в крейзах	ρ_f , г/см ³	χ , %	c	λ_f
Пропанол–вода	1.423	74	0.168	5.95
Пропанол [3]	1.434	83	0.166	6.11
Пропанол–воздух (сублимация)	1.378	37	0.200	5.14
Пропанол–воздух (повторная вытяжка)	1.384	42	0.195	5.22
Воздух (сублимация)	1.423*	74	0.187	5.48
Воздух (повторная вытяжка)	1.423*	74	0.185	5.52

* Значение не рассчитано, а принято равным величине ρ_f для системы пропанол–вода.

величин ρ_f , λ_f и других параметров, рассчитанным новым способом и методом [3], основанным на независимом измерении плотности фибрillard. Отметим, что расчет по уравнению (4) давал те же значения, но при использовании компьютерных программ типа Eureka вариант с системой уравнений упрощал ввод данных.

Методика оказалась не только удобным инструментом для расчета параметров структуры крейзов. Если систему уравнений (3) составляли разными способами, варьируя одну из сред, то в ряде случаев результаты расчета сразу указывали на возможность перестройки структуры крейзов. Так, при решении системы уравнений для образцов с пропанолом и воздухом в крейзах (система пропанол–воздух) получили значения $\rho_f = 1.378 \text{ г/см}^3$ и $c = 0.200$. Эти величины существенно отличались от рассчитанных ранее для системы пропанол–вода, хотя плотность материала фибрillard в крейзах с пропанолом, конечно же, не зависела от выбора среды для второго уравнения системы.

Такие расхождения могли быть связаны как с неточностью результатов рентгенографического исследования образцов с воздухом в крейзах, так и с нарушением условий применимости методики расчета ρ_f и c . Для проверки провели рентгеновскую съемку “воздушных” образцов, полученных не путем изометрической лиофильной сушки [7], как в предыдущем случае, а в результате высушивания крейзованного полимера в свободном состоянии и повторного растяжения на воздухе [8]. Подставляя в систему уравнений пропанол–воздух данные для таких образцов, получили значения $\rho_f = 1.384 \text{ г/см}^3$ и $c = 0.195$, и в этом случае отличающиеся от параметров “пропанольных” крейзов.

Таким образом, исследование различных типов образцов с воздухом в крейзах дало совпадающие результаты, что свидетельствовало об отсутствии случайной ошибки при проведении рентгенографических исследований. Следовательно, удаление жидкой среды из крейзов изменило некоторые параметры их структуры, которые в системе пропанол–воздух принимались одинаковыми. Поэтому значения структурных

параметров, рассчитанные для второй системы, были некорректными. Правильную оценку величин c и λ_f для сухих образцов можно получить, подставляя в уравнение (1) величину $\rho_f = 1.423 \text{ г/см}^3$, которая, как указывалось выше, не должна изменяться при замещении пропанола другой средой. Полученные значения c и λ_f также приведены в таблице.

Результаты изучения структуры “сухих” крейзов показывают, что предложенный метод достаточно чувствителен к изменению структурных параметров. Еще раз это проявилось при сравнении крейзовых образцов, полученных вытяжкой аморфного ПЭТФ в пропаноле и в гептане. Аналитическое решение квадратного уравнения (4) дало абсурдные значения ρ_f (2.093 или 0.822 г/см^3). При численном решении системы уравнений (3) с ограничением допустимых значений величины ρ_f плотностями аморфной и кристаллической фазы ПЭТФ ($1.332 < \rho_f < 1.455 \text{ г/см}^3$) получались слишком большие ошибки вычислений. Это сразу позволяло сделать вывод о том, что нарушаются условия применимости метода, т.е. структура “пропанольных” и “гептановых” крейзов неодинакова.

Таким образом, параметры фибрillardной структуры крейзов можно рассчитать при совместной обработке данных малоуглового рентгеновского рассеяния от двух образцов, крейзы которых имеют одинаковую структуру, но заполнены средами с различной электронной плотностью. Второй необходимый образец несложно приготовить путем замещения жидкой среды в крейзах исходного материала. Желательно, чтобы такое замещение не вызывало резкого изменения межфазной поверхностной энергии на границе среда–полимер, так как это может привести к перестройке и разрушению микропористой структуры в изометрически закрепленном образце из-за чрезмерного повышения внутренних напряжений. Если структура крейзов в анализируемых образцах неодинакова, метод не позволяет корректно рассчитать структурные параметры. Но в любом случае он может быть использован в

качестве чувствительного индикатора на различие в структуре крейзов сравниваемых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paredes E., Fischer E.W. // *Makromol. Chem.* 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
2. Brown H.R., Njoku N.G. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1986. V. 24. № 1. P. 11.
3. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 276.
4. Ефимов А.В., Булаев В.М., Озерин А.Н., Ребров А.В., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1750.
5. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
6. Brown H.R., Kramer E.J. // *Polymer*. 1981. V. 22. № 5. P. 687.
7. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1521.
8. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1499.

Determination of Parameters of Craze Fibrils in the Solvent-Crazed Polymers by Data of Small-Angle X-Ray Scattering

A. M. Prazdnichnyi, E. A. Sinevich, and N. F. Bakeev

*Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—The draw ratio and the density of polymeric material in craze fibrils can be evaluated using the small-angle X-ray scattering data obtained for only two solvent-crazed samples, in one of which the initial liquid in crazes is substituted by another liquid with differing electron density. This approach was shown to be valid when this substitution was not accompanied by any changes in the volume fraction of craze fibrils in crazes and in the density of polymer material in fibrils. This method may be used as a sensitive tool to detect a difference between the craze structure of various solvent-crazed samples. The conditions for preparation of the test samples and X-ray examination are discussed.