

Для цитирования:

Завадский А.Е. Особенности рентгенографического анализа степени кристалличности полипропиленовых волокон. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 80–85.

For citation:

Zavadskii A.E. Features of x-ray analysis of crystallinity degree of polypropylene fibres. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 80–85.

УДК 677.03:539.264

А.Е. Завадский

Александр Евгеньевич Завадский

Кафедра химической технологии волокнистых материалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
e-mail: zavadsky@isuct.ru

ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

Показана необходимость учета анизотропии компактных образцов, спрессованных из измельченных полипропиленовых (ПП) волокон, при определении степени кристалличности полимера методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Доказано, что нарушение сферической симметрии рассеяния рентгеновских лучей образцами ПП волокон не связано с аморфной фазой полимера. Предложен способ расчета степени кристалличности волокон по нормализованной интенсивности диффузного гало для исследуемых препаратов и эталонных порошковых образцов ПП.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, полипропиленовые волокна, анизотропия, степень кристалличности

A.E. Zavadskii

Aleksandr Ye. Zavadskii

Department of Chemical Technology of Fibrous Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
e-mail: zavadsky@isuct.ru

FEATURES OF X-RAY ANALYSIS OF CRYSTALLINITY DEGREE OF POLYPROPYLENE FIBRES

The need to take into account the anisotropy of compact samples pressed from grinded polypropylene (PP) fibres at a determination of the degree of polymer crystallinity by X-ray method was shown. It was proved that the breach of the spherical scattering symmetry of X-rays by PP fiber samples is not connected with an amorphous phase of polymer. The method for calculating the degree of crystallinity of fibres from the normalized intensity of the diffuse halo of preparations under study and standard powder PP samples was proposed.

Key words: X-ray analysis, polypropylene fibres, anisotropy, crystallinity degree

Физические и механические свойства полимерных волокнистых материалов в значительной степени зависят от содержания кристаллитных и аморфных областей [1]. Полипропиленовые комплексные нити (ПКН) получают формованием из расплава с последующим ориентационным вытягиванием их при повышенной температуре. При этом волокна нитей подвергаются значительной одноосной деформации и кристаллизуются в неизотермических условиях. Для прогнозирования свойств готовых ПКН и оптимизации технологических режимов большое значение имеет контроль процесса кристаллизации ПП волокон на различных стадиях формования.

Одним из основных методов определения степени кристалличности полимеров является метод РСА [2]. Важно отметить, что количественная рентгенографическая оценка указанного параметра требует, как правило, использования изотропных образцов, обеспечивающих сферическую симметрию рассеяния. В случае волокон, обладающих текстурой, эту проблему обычно решают измельчением последних и прессованием с целью получения компактных "порошковых" препаратов [3-5]. Однако при этом даже малейшие усилия приводят к текстурированию образцов вследствие ориентации анизотричных волокнистых фрагментов и нарушению за счет этого баланса рассеяния кристаллитными областями и аморфной фазой полимера [6]. Цель настоящей работы заключалась в решении проблемы учета текстуры ПП волокон при определении их степени кристалличности методом РСА.

Для исследования использовали волокна, выделенные как из свежесформованных полипропиленовых комплексных нитей (ПКН) линейной плотности 150 текс, так и после операции термовытягивания последних в 5,56 раза (линейная плотность 27 текс) согласно работе [7]. В качестве вспомогательных препаратов применяли порошковые образцы, полученные измельчением гранул изотактического полипропилена до и после термообработки при 150 °С в течение 1 ч.

Рассеяние рентгеновских лучей образцами анализировали на дифрактометре ДРОН-3 по схеме "на прохождение", обеспечивающей возможность нормализации параметров дифракции. При этом использовали излучение $\text{CuK}\alpha$, выделенное сбалансированными Ni и Co фильтрами. Съемку осуществляли как в режиме регистрации по точкам, так и условиях непрерывной развертки в диапазоне углов дифракции 2θ от 9° до 30° при одновременном повороте образца и детектора излучения. Образцы готовили в виде плоских дисков постоянного диаметра, спрессованных из измель-

ченных волокон в специальной пресс-форме. Давление при этом варьировали от 50 до 400 МПа с целью получения компактных образцов. При анализе порошковых материалов применяли плоскую ячейку с окнами из полиэфирной пленки толщиной 5 мкм, в которую засыпали препарат. Для вращения образцов и усреднения интенсивности рассеяния использовали гониометрическую приставку ГП-13.

Параметры дифракции рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации излучения [8]. Для приведения результатов измерений к единой шкале осуществляли нормализацию интенсивностей дифракции образцами по интенсивности рассеяния внешним стандартом и оптической плотности образцов, определенной экспериментально [8, 9].

В качестве примера сферически симметричного рассеяния на рис. 1 представлены рентгенодифрактограммы порошковых образцов полимера, характеризующиеся наличием рефлексов при углах $2\theta = 14,1^\circ, 16,9^\circ, 18,65^\circ, 21,2^\circ, 21,8^\circ, 25,6^\circ$ и $28,4^\circ$, соответствующих моноклинной α модификации изотактического ПП [10-11]. При этом также проявляется сильное диффузное гало, обусловленное наличием аморфной фазы, анализ профиля которого осложнен наложением рассеяния от кристаллитов полимера.

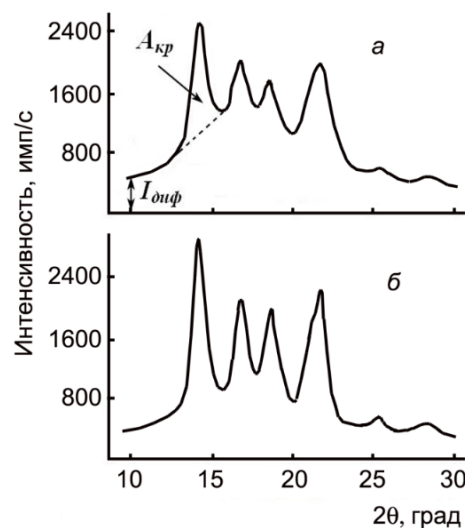


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы порошковых образцов изотактического ПП: а – исходного; б – прогретого при 150 °С
Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of isotactic PP samples: а – initial; б – heated at 150 °С

Сравнительный анализ кривых, представленных на рис. 1, свидетельствует о том, что прогрев ПП при 150 °С приводит к росту относительной интенсивности рефлексов, обусловленных наличием кристаллитов, и снижению интенсивности диффузного гало. Данное явление указывает на

дополнительную кристаллизацию полимера в результате термообработки.

Исследование показало (табл. 1), что нормализованная интегральная величина рассеяния $A_{обр}^n(\Delta 2\theta)$ в диапазоне углов дифракции 2θ от 9° до 30° порошковыми препаратами ПП практически не изменяется в результате кристаллизации полимера.

Таблица 1

Нормализованная интегральная величина рассеяния образцами изотактического ПП
Table 1. Normalized integrated scattering of isotactic PP samples

Образец	$A_{обр}^n(\Delta 2\theta)$, имп
ПП, порошок:	
исходный	424350
прогретый при 150°C	418220
Измельченные ПКН (50 МПа):	
свежесформованные	383860
термоориентированные	356050

Результаты количественного анализа свидетельствуют об определяющем влиянии химического состава изотропных материалов различной кристалличности на их рассеивающую способность и согласуются с законом "сохранения интенсивности" [12].

Полученные данные указывают на возможность определения степени кристалличности порошковых препаратов ПП методом сравнения [2, 13], основанном на сопоставлении нормализованных параметров сферически симметричного рассеяния рентгеновских лучей для двух образцов различной кристалличности, но одинаковой полиморфной модификации. При этом постулируется пропорциональность характеристик дифракции аморфными и кристаллитными областями их массовой доле в образцах, которая в общем виде может быть выражена системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{P_1}{P_2} = \frac{F_{кр,1}^n}{F_{кр,2}^n}, \\ \frac{(1-P_1)}{(1-P_2)} = \frac{F_{ам,1}^n}{F_{ам,2}^n}, \end{cases} \quad (1)$$

где индексы 1 и 2 относятся к двум образцам различной кристалличности, $F_{кр}^n$ и $F_{ам}^n$ – нормализованные параметры, характеризующие рассеяние соответственно кристаллитами и аморфными областями полимера, P_1 и P_2 – степень кристалличности образцов. При таком подходе не требуется

определения параметров дифракции в широком угловом диапазоне, а достаточно использования интегральной или пиковой интенсивности рассеяния, определяемой единым образом для различных образцов.

Рентгенодифрактограммы, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что область, свободной от влияния рассеяния кристаллитами, является диапазон углов 2θ от 10° до 11° . Проверка показала, что уширение рефлекса 110 при $2\theta = 14,1^\circ$, варьируемое шириной формирующей щели дифрактометра, не влияет на нормализованную интенсивность дифракции I_{diff} при $2\theta = 10^\circ$ (рис. 1а). Указанное обстоятельство позволило использовать данный параметр для количественной оценки содержания аморфной фазы ПП.

В качестве параметра, пропорционального содержанию кристаллической фазы изотактического ПП, использовали интегральную величину рефлекса 110 в диапазоне 2θ от $12,0^\circ$ до $15,4^\circ$ ($A_{кр}$), определяемую согласно рис. 1а с применением средств электроники дифрактометра.

Нормализованные параметры дифракции для порошковых образцов изотактического полипропилена представлены в табл. 2. Коэффициент вариации данных составляет 1,5%.

Таблица 2

Нормализованные параметры дифракции и степень кристалличности для порошковых образцов ПП
Table 2. Normalized diffraction parameters and degree of crystallinity for powder PP samples

Параметры	Образец ПП		$K_{ког}$
	Исходный	Прогретый	
$I_{обр}^n(10^\circ)$, имп/с	203	139	1,75
$I_{обр}^n(15,4^\circ)$, имп/с	969	590	1,75
$A_{кр}^n$, имп	55168	78615	-
P	0,503	0,716	-

Для расчета степени кристалличности согласно системе (1) нормализованную интенсивность диффузного рассеяния образцами исправляли на некогерентную составляющую, которую определяли по нормализованным данным для карбамида [8] с учетом различий химического состава и полного массового коэффициента ослабления излучения препаратами. Результаты анализа степени кристалличности (P) образцов приведены в табл. 2.

Необходимо отметить, что кристаллизация ПП сопровождается значительным падением нормализованной интенсивности рассеяния под углом

$2\theta = 15,4^\circ$ (табл. 2), близким к положению максимума диффузного гало для ПП [14]. Расчет показал, что соотношение когерентных составляющих нормализованной интенсивности диффузного рассеяния для исходного и прогретого полипропилена ($K_{\text{ког}}$) при $2\theta = 10^\circ$ совпадает с аналогичным параметром для $2\theta = 15,4^\circ$ (табл. 2). Данное обстоятельство указывает на принадлежность указанной точки диффузному гало ПП. Высокий уровень интенсивности рассеяния при $2\theta = 15,4^\circ$ повышает точность анализа степени кристалличности.

Дифрактограмма измельченных волокон, выделенных из термоориентированных ПКН, спрессованных под давлением 50 МПа, представленная на рис. 2а, свидетельствует о наличии всех основных рефлексов, характерных для изотактического полипропилена [10, 11].

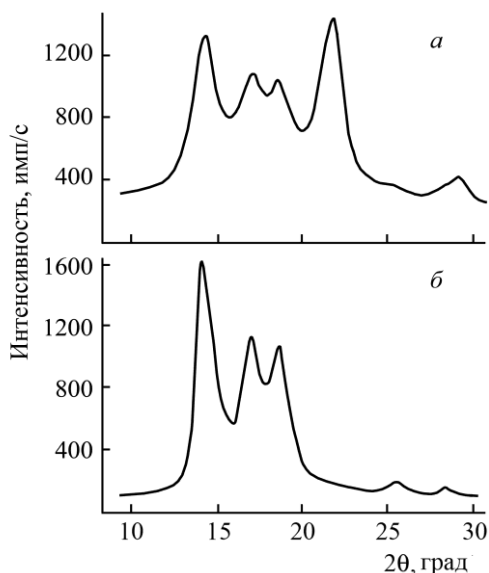


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы измельченных и спрессованных (50 МПа) волокон вытянутых нитей, полученные при съемке на прохождение (а) и на отражение (б)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of grinded and pressed (50 MPa) fibres of the drawn threads obtained in transmission (a) and reflection (b) modes

Необходимо отметить, что интегральная величина рассеяния $A_{\text{обр}}^n(\Delta 2\theta)$ существенно падает при переходе от порошковых образцов к измельченным и спрессованным волокнам (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о нарушении сферической симметрии рассеяния и изменении количества кристаллографических плоскостей, соответствующих условиям дифракции, вследствие ориентации волокнистых фрагментов под действием прилагаемой нагрузки, что обусловлено сложностью устранения анизотропии волокон при измельчении. Более значительное

падение нормализованной интегральной величины рассеяния для термоориентированных нитей обусловлено особенностями ориентации кристаллитных образований в волокнах [7].

Для подтверждения анизотропии образцов из спрессованных волокон проведен рентгенографический анализ последних по схеме "на отражение" (рис. 2б), используемой для изучения структуры волокнистых ПП материалов методом дифрактометрии [15]. Исследование показало, что для указанных препаратов картина дифракции характеризуется практически полным отсутствием рефлекса при $2\theta = 21,8^\circ$ и подобна кривым экваториального рассеяния ориентированными ПП волокнами [7]. Текстурирование образцов нарушает баланс рассеяния аморфной фазой и кристаллитами, что может служить причиной разброса данных о степени кристалличности волокон при различных вариантах подготовки препаратов и измерения характеристик рассеяния.

Решение указанной проблемы возможно только на основе анализа нормализованных параметров дифракции, определение которых обеспечивает съемка "на прохождение". Исследование влияния условий прессования измельченных волокон термоориентированных ПКН на нормализованные параметры дифракции показало (табл. 3), что рост давления до 200 МПа вызывает существенное снижение интегральной величины рассеяния кристаллитами. Дальнейшее увеличение давления не приводит к изменению $A_{\text{кр}}^n$, что свидетельствует о достижении максимальной ориентации фрагментов волокон в образце. Необходимо подчеркнуть, что при этом получают объекты в виде прочных компактных дисков, с которыми легко оперировать в ходе экспериментальных процедур.

Таблица 3

Влияние условий прессования измельченных ПП волокон на нормализованные параметры дифракции
Table 3. Effect of grinded PP fibres pressing conditions on normalized diffraction parameters

Давление, МПа	$A_{\text{кр}}^n$, имп	$I_{\text{обр}}^n(10^\circ)$, имп/с	$I_{\text{обр}}^n(15,4^\circ)$, имп/с
50	55400	168	759
100	48100	170	756
150	41530	169	760
200	40380	170	759
400	40350	168	757

Важно отметить, что интенсивность диффузного гало при $2\theta = 10^\circ$ и $15,4^\circ$ остается постоянной во всем диапазоне прилагаемых усилий (табл. 3). Таким образом, съемка измельченных полипропиленовых волокон "на прохождение" обеспечивает сферическую симметрию рассеяния аморфной фазой полимера даже при использовании анизотропных образцов. Указанное обстоятельство обеспечивает возможность расчета степени кристалличности ПП волокон методом сравнения по нормализованным значениям когерентной составляющей рассеяния аморфными областями для исследуемых препаратов и эталонов с известной кристалличностью [16, 17]:

$$(1 - P_x) = (1 - P_{эт}) \cdot \frac{\int_{\text{ког}}^n \int_{\text{ам}}^n}{\int_{\text{ког}}^n \int_{\text{ам}}^n}, \quad (2)$$

где P_x и $P_{эт}$ – степень кристалличности анализируемого образца и эталона; $\int_{\text{ког}}^n \int_{\text{ам}}^n$ и $\int_{\text{ког}}^n \int_{\text{ам}}^n$ – когерентная составляющая нормализованной интенсивности диффузного рассеяния при $2\theta = 10^\circ$ или $15,4^\circ$ для анализируемого образца и эталона. В качестве эталонов применяли порошковые образцы изотактического полипропилена, охарактеризованные в табл. 2.

Результаты анализа степени кристалличности волокон свежесформованных и термоориентированных ПКН представлены в табл. 4.

Таблица 4

Степень кристалличности волокон ПКН
Table 4. Degree of crystallinity for PCT fibres

Вид ПКН	P
Свежесформованные	$0,511 \pm 0,007$
Термоориентированные	$0,622 \pm 0,006$

Полученные данные показывают, что на стадии твердофазного ориентирования ПКН в условиях термического воздействия наблюдается рост степени кристалличности ПП с 0,511 до 0,622, обусловленный дополнительным переходом ламелярных складчатых кристаллитов к фибриллярным кристаллитным образованиям из вытянутых цепей [7].

Разработанный метод определения степени кристалличности полипропиленовых волокон обеспечивает возможность оперативного контроля процесса кристаллизации полимера на различных стадиях формования нитей и оптимизации технологических режимов для повышения физико-механических показателей готовой продукции.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

- Eichhorn S., Hearle J.W.S., Jaffe M., Kikutani T. (eds.). Handbook of Textile Fibre Structure. V. 1: Fundamentals and Manufactured Polymer Fibres. Cambridge: Woodhead Publ. 2009.
- Wunderlich B. Macromolecular physics. V. 1. N.Y.: Academ. Press. 1973.
- Segal L., Creely J.J., Martin A.E. Conrad C.M. // Textile Res. J. 1959. V. 29. N 10. P. 786-794.
- Завадский А.Е., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 8. С. 76-80.
- Завадский А.Е., Захарова И.М., Жукова З.Н. // Хим. волокна. 1998. № 1. С. 7-11.
- Завадский А.Е. // Хим. волокна. 2004. № 6. С. 28-32.
- Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. // Хим. волокна. 2014. № 4. С. 18-23.
- Завадский А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 46-49.
- Якунин Н.А., Завадский А.Е. // Высокомолекул. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1023-1029.
- Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. // Хим. волокна. 2013. № 3. С. 22-26.
- Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. //

REFERENCES

- Eichhorn S., Hearle J.W.S., Jaffe M., Kikutani T. (eds.). Handbook of Textile Fibre Structure. V. 1: Fundamentals and Manufactured Polymer Fibres. Cambridge: Woodhead Publ. 2009.
- Wunderlich B. Macromolecular physics. V. 1. N.Y.: Academ. Press. 1973.
- Segal L., Creely J.J., Martin A.E. Conrad C.M. // Textile Res. J. 1959. V. 29. N 10. P. 786-794.
- Zavadskii A.E., Melnikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 8. P. 76-80 (in Russian).
- Zavadskii A.E., Zakharova I.M., Zhukova Z.N. // Fibre Chem. 1998. V. 30, N 1. P. 6-10.
- Zavadskii A.E. // Fibre Chem. 2004. V. 36. N 6. P. 425-430.
- Zavadskii A.E., Vavilova S.Yu., Prorokova N.P. // Fibre Chem. 2014. V. 46. N 4. P. 222-227.
- Zavadskii A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 1. P. 46-49 (in Russian).
- Yakunin N.A., Zavadskii A.E. // Polym. Sci. Ser. A. 2004. V. 46. N 6. P. 634-638.
- Zavadskii A.E., Vavilova S.Yu., Prorokova N.P. // Fibre Chem. 2013. V. 45. N 3. P. 145-149.
- Zavadskii A.E., Vavilova S.Yu., Prorokova N.P. // Izv.

- Иzv. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 9. С. 66-70.
12. **Вайнштейн Б.К.** Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд. АН СССР. 1963. 372 с.
13. **Weidinger A., Hermans P.H.** // Makromol. Chem. 1961. V. 50. P. 98–115.
14. **Isasi J.R., Mandelkern L, Galante M.J., Alamo R.G.** // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1999. V. 37. N 4. P. 323-334.
15. **Karacan I., Benly H.** // Textile ve Konfeksiyon. 2011. N 3. P. 201-209.
16. **Завадский А.Е.** // Хим. волокна. 2013. № 4. С. 38-42.
17. **Завадский А.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 12. С. 18-22.
- Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 9. P. 66-70 (in Russian).
12. **Vaiynshtein B.K.** X-ray Diffraction on chain molecules. M.: Izd. Akad. Nauk SSSR. 1963. 372 p. (in Russian).
13. **Weidinger A., Hermans P.H.** // Makromol. Chem. 1961. V. 50. P. 98–115.
14. **Isasi J.R., Mandelkern L, Galante M.J., Alamo R.G.** // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1999. V. 37. N 4. P. 323-334.
15. **Karacan I., Benly H.** // Textile ve Konfeksiyon. 2011. N 3. P. 201-209.
16. **Zavadskii A.E.** // Fibre Chem. 2013. V. 45. N 4. P. 227-232.
17. **Zavadskii A.E.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 12. P. 18-22 (in Russian).

*Поступила в редакцию 24.02.2016
Принята к опубликованию 11.05.2016*

*Received 24.02.2016
Accepted 11.05.2016*