

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН и В. В. ЛУКИН

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ АГРЕГАЦИИ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 XII 1950)

Нами были установлены два типа упаковок звеньев соседних молекулярных цепей в аморфном каучуке (¹). Совокупность звеньев, упаковка которых характеризуется ближним порядком относительного расположения, подобно упаковке молекул в низкомолекулярных жидкостях, составляет „жидкостную“ часть аморфного каучука. На рентгеновской дифракционной картине эта часть каучука дает внешний интерференционный максимум, возникающий благодаря межмолекулярной интерференции когерентно рассеянного рентгеновского излучения соседними звеньями и отвечающий среднему межмолекулярному периоду. Другую часть аморфного каучука, определяемую совокупностью участков соседних молекулярных цепей высокой степени неупорядоченности в относительном расположении, мы назвали „газовой“ частью. Звенья молекулярных цепей, входящие в эту часть каучука, вследствие неупорядоченности относительного расположения, рассеивают рентгеновские лучи независимо, не давая межмолекулярного интерференционного эффекта, по типу рассеяния в молекулярных газах.

Наблюдаемый обычно на дифракционных картинах каучука значительный фон, интенсивность которого возрастает в области малых углов рассеяния, может быть объяснен эффектом независимого рассеяния неупорядоченными звеньями молекулярных цепей каучука, по типу газового рассеяния. Наличие такого рода молекулярно неупорядоченной „газовой“ части является общей и характерной особенностью агрегации молекул в аморфных высокомолекулярных веществах. Об этом свидетельствуют рентгеновские дифракционные картины аморфных высокомолекулярных веществ, на которых, в отличие от низкомолекулярных жидкостей, кроме внешнего интерференционного максимума, отвечающего межмолекулярному периоду, постоянно наблюдается фон независимого рассеяния. Интенсивность I рассеянного рентгеновского монохроматического излучения под каким-либо углом определяется, согласно развиваемым представлениям, суммой интенсивностей рассеяния „газовой“ I_g и „жидкостной“ $I_{ж}$ частями аморфного вещества:

$$I = I_g + I_{ж}.$$

На рис. 1 схематически изображена типичная картина углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей аморфным веществом (кривая 1). Она может быть представлена как результат



Рис. 1. Схема углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в аморфных полимерах. 1 — рассеяние в полимерах, 2 — рассеяние в жидкостях, 3 — рассеяние в газах

суммирования „жидкостного“ рассеяния, характеризуемого падением интенсивности до нуля в области малых углов (кривая 2), и „газового“ рассеяния, дающего монотонное возрастание интенсивности к малым углам (кривая 3).

Стандартизованная интенсивность для какого-либо малого угла рассеяния за пределами интерференционного максимума может служить количественной мерой степени молекулярной неупорядоченности, иными словами, „газовой“ части в аморфном веществе.

Изученные нами изменения рентгеновской дифракционной картины каучука в зависимости от температуры подтверждают правильность нашей интерпретации картины рассеяния рентгеновских лучей и свидетельствуют также об определенных температурных изменениях молекулярной агрегации в аморфных полимерах.

На рис. 2 приводятся кривые интенсивности рассеяния фильтрованного излучения меди для натурального каучука при температурах 20, 80 и 120°.

Для контроля обратимости температурного эффекта рассеяния с каждого образца в специальной камере со стандартным веществом снимались

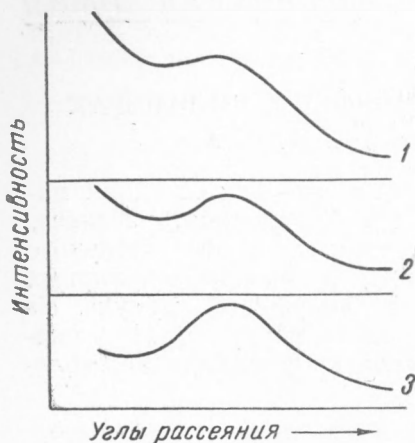


Рис. 2. Кривые интенсивности для каучука при разных температурах. 1—120°, 2—80°, 3—20°

последовательно три рентгенограммы: вначале при комнатной температуре, затем при повышенной и вновь при комнатной температуре. Наблюдаемые небольшие необратимые изменения после нагревания образцов каучука на воздухе при экспозиции в рентгеновской камере связаны с окислением каучука молекулярным кислородом и сказываются на некотором увеличении резкости интерференционного максимума.

Из сопоставления кривых интенсивности видно, что с повышением температуры каучука резко возрастает интенсивность фона, в особенности в области малых углов, и уменьшается интенсивность интерференционного максимума.

Обращает на себя внимание интересное сходство наблюдаемой нами температурной зависимости картины рассеяния рентгеновских лучей в каучуке с изменениями картины рассеяния в низкомолекулярных жидкостях в области температур ниже и выше критической⁽²⁾, а также в уплотненных газах в зависимости от давления⁽³⁾.

На рис. 3 приводится изученная Ноллем⁽²⁾ температурная зависимость рентгеновской дифракционной картины для диэтилового эфира.

При нагревании эфира выше критической температуры постепенно исчезает интерференционный максимум и кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей монотонно возрастает к малым углам;

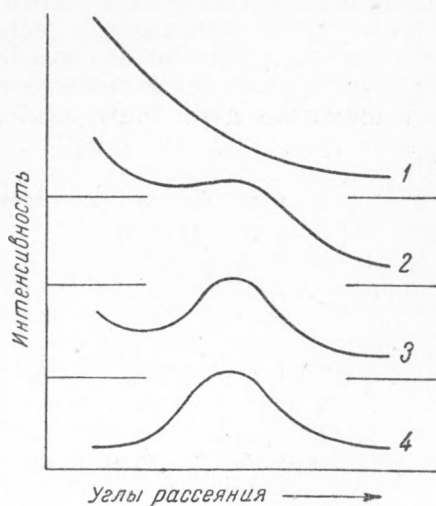


Рис. 3. Кривые интенсивности для эфира при разных температурах. 1—210°, 2—185°, 3—105°, 4—25°

представляя собой типичную картину рассеяния в газах. Аналогичное возрастание интенсивности фона и уменьшение интенсивности интерференционного максимума для каучука при повышении температуры однозначно свидетельствует о возрастании молекулярно неупорядоченной „газовой“ части в аморфном каучуке. Только для воображаемого случая полной неупорядоченности в относительном расположении звеньев соседних молекулярных цепей и неупорядоченности звеньев вдоль цепи, что отвечает свободному их вращению, картина рассеяния рентгеновского излучения характеризовалась бы отсутствием внешнего интерференционного максимума подобно рассеянию в газе.

Если через F обозначить структурную амплитуду рассеяния отдельными звеньями молекулярных цепей, которая определяется интерференцией когерентно рассеянного излучения атомами звена, через N_z —число звеньев, составляющих „газовую“ часть, то интенсивность независимого рассеяния „газовой“ частью аморфного полимера выразится

$$I_z^* = PN_z F^2, \quad (1)$$

где $P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$ — множитель поляризации рентгеновских лучей, 2ϑ — угол рассеяния.

Интенсивность рассеяния „жидкостной“ частью аморфного полимера, которая определяется интерференцией рентгеновского излучения когерентно рассеянного звеньями соседних молекулярных цепей, относительное расположение которых характеризуется ближним порядком, можно выразить, в соответствии с теорией рассеяния в жидкостях (4), в следующем общем виде:

$$I_{жс} = PN_{жс} F^2 \left[1 - \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho (1 - W) \frac{\sin sr}{sr} dr \right]. \quad (2)$$

Здесь $N_{жс}$ — число звеньев, составляющих „жидкостную“ часть; W — вероятность взаимного расположения звеньев; $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$; λ — длина волны рентгеновских лучей; $4\pi r^2 \rho dr$ — масса сферического слоя толщиной dr и находящегося на расстоянии r от какого-либо избранного звена; ρ — средняя плотность вещества.

Общее выражение для интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в аморфных полимерах может быть теперь представлено в следующем виде:

$$I = I_z + I_{жс} = P \left[NF^2 - N_{жс} F^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho (1 - W) \frac{\sin sr}{sr} dr \right], \quad (3)$$

где N — общее число рассеивающих звеньев молекулярных цепей.

В случае полной неупорядоченности звеньев молекулярных цепей все их возможные расположения равновероятны, $W = 1$, и интенсивность будет определяться:

$$I = PNF^2. \quad (4)$$

Для больших углов рассеяния интеграл в общем выражении интенсивности быстро приближается к нулю, и интенсивность также становится равной интенсивности рассеяния вполне неупорядоченного „газового“ состояния полимера, которая определяется формулой (4).

Для малых углов этот интеграл приближается к единице, и интенсивность „жидкостной“ части рассеяния обращается в нуль, $I_{жс} = 0$.

Общая интенсивность определится рассеянием только „газовой“ части аморфного полимера

$$I = PF^2(N - N_{\text{ж}}) = PN_z F^2 = I_z.$$

Причиной установленной нами особенности в характере молекулярной агрегации в аморфных полимерах служат естественные затруднения в плотной упаковке всех звеньев соседних молекулярных цепей. Те же затруднения в упаковке больших молекул служат также причиной неполной кристаллизации полимеров. Рентгенографический анализ показывает, что закристаллизовавшийся полимер обычно представляет собой смесь аморфной и кристаллической фаз.

Следует предполагать, что физико-механические свойства (например, эластичность, модули и т. п.), так же как и ряд других свойств высокомолекулярных веществ, зависящих от характера их молекулярной агрегации (например, плотность, газопроницаемость, реакционная способность и др.), существенно определяются количественными соотношениями „жидкостной“ и „газовой“ частей аморфного полимера. Это соотношение, как нами было показано ранее ⁽¹⁾, неодинаково для разных полимеров, не остается постоянным для одного и того же вещества и зависит от внешних факторов и предистории образца полимера.

Поступило
8 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Касаточкин и Б. В. Лукин, ДАН, **67**, № 4 (1949). ² W. Noll, Phys. Rev., **42**, 336 (1932). ³ G. G. Harvey, Phys. Rev., **46**, 441 (1934). ⁴ P. Debye, Phys. Zs., **28**, 135 (1927); F. Zernike и J. Prins, Zs. f. Phys., **41**, 184 (1927).