

Röntgenografické sledovanie vplyvu teploty na molekulovú štruktúru polypropylénu

I. DIAČIK, K. FUSEK

*Výskumný ústav chemických vlákien,
Svit*

Röntgenograficky bol sledovaný vplyv teploty na molekulovú štruktúru izotaktického polypropylénu s rozdielnym molekulovým usporiadaním. Experimentálne sa zistilo, že nad teplotou 75 °C dochádza k premene termodynamicky málo stabilného parakryštalického molekulového usporiadania izotaktického polypropylénu v termodynamicky stabilné monoklinické molekulové usporiadanie. Tepelným spracovaním izotaktického polypropylénu s termodynamicky stabilným monoklinickým molekulovým usporiadaním do teploty 160 °C neboli zistené podstatné zmeny v molekulovom usporiadaní. Nad touto teplotou dochádza k postupnému taveniu polymérneho systému, čo sa prejaví na röntgenograme difúznym kruhom, charakteristickým pre neusporiadané (amorfné) oblasti.

Polypropylén z hľadiska priestorového rozloženia metylových skupín môže vytvárať útvary s rozdielnym molekulovým usporiadaním. Kryštalický polymér podľa Nattu a Corradiniho [1], označený ako izotaktický, vytvára monoklinickú štruktúrnú mriežku s parametrami: $a = 6,55 \text{ \AA}$, $b = 20,96 \text{ \AA}$, $c = 6,50 \text{ \AA}$, $\beta = 99^{\circ}20'$

Röntgenografickým sledovaním kryštalického izotaktického polypropylénu nad teplotou tavenia sa získa röntgenogram so širokým difúznym kruhom s $d = 6,80 \text{ \AA}$ zodpovedajúcou medzireťazcovým vzdialenostiam v roztavenom izotaktickom polypropyléne [2].

Rýchlym ochladením taveniny izotaktického polypropylénu vzniká molekulové usporiadanie s nižšou pravidelnosťou uloženia molekulových reťazcov [3—5].

Menčík [6] sledoval vplyv teploty na kryštalickú štruktúru orientovaného polypropylénu, pričom dokázal, že v rozmedzí teplôt 21—156 °C nedochádza k zmene kryštalickej štruktúry. Štúdiom vplyvu teploty na rozdielne molekulové usporiadanie polypropylénu sa zaoberal Wyckoff [7].

V našej práci hovoríme o vplyve teploty na mriežkovú štruktúru a rozdielne molekulové usporiadanie polypropylénu.

Experimentálna časť

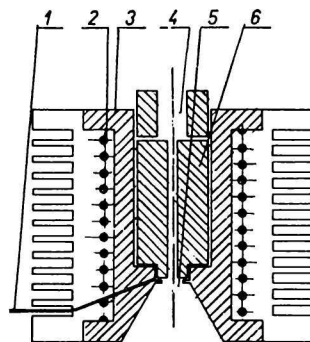
Príprava preparátov

Pre sledovanie vplyvu teploty na mriežkovú štruktúru a rozdielne molekulové usporiadanie polypropylénu sme použili nasledujúce vzorky:

- 0,8 mm hrubú fóliu izotaktického polypropylénu s monoklinickým molekulovým usporiadaním,
- vlasec izotaktického polypropylénu s parakryštalickým molekulovým usporiadaním o hrúbke 1 mm, pripravený rýchlym ochladením taveniny izotaktického polypropylénu zmesou suchý ľad + acetón pri teplote -65°C ,
- fóliu pripravenú z etyléterového extraktu surového polypropylénu.

Krátky opis používaných metód

Röntgenogramy sa získali na mikroröntgene „Mikrometa 2“. Žiarenie $\text{CuK}\alpha$ bolo filtrované Ni filtrom. Snímky boli exponované na film Agfa–Laue pri parametroch 30 kV, 20 mA po dobu 35–60 minút. Vzďalenosť preparát–film bola 75 mm. Vyhodnotenie röntgenogramov sa robilo pomocou mikrofotometra Khol F-3 radiálnym spôsobom. Röntgenogramy preparátov za zvýšenej teploty boli získané použitím tepelnej komôrky uvedenej na obr. 1.



Obr. 1. Schéma tepelnej komôrky.

1. Fe–Ko termočlánok; 2. vyhrievacia špirála; 3. Al-blok; 4. otvor pre clonu;
5. miesto pre vzorku; 6. pritlačný valček.

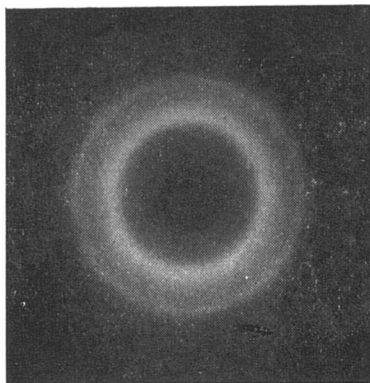
Vzorka skúmanej látky je umiestnená v kruhovom vybraní o priemere 6 mm a výške 1,5 mm. Do vybrania je pritlačovaná hliníkovým valčekom s kanálikom o priemere 1,5 mm, umožňujúcim prechod röntgenových lúčov. Zo strany od clony je komôrka uzatváraná valčekom s otvorom a závitom na uchytenie clony. Výstup lúčov po difrakcii je umožnený kužeľovým otvorom s vrcholovým uhlom 70° . Teplota v komôrke je meraná Fe–Ko termočlánkom a regulovaná kompenzačným regulátorom. Maximálna odchýlka teploty je $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$. Najvyššie dovolené napätie na vyhrievaciu špirálu je 150 V. Nad teplotami tavenia boli vzorky zabalené do Al fólie o hrúbke $10\ \mu$. Vzorky preparátov boli v tepelnej komôrke postupne vyhrievané na zvolenú teplotu a po 30 minútach bola pri danej teplote zhotovená röntgenová snímka. Z fotometrického záznamu boli počítané medzi-rovinné vzdialenosti zodpovedajúce jednotlivým difrakčným kruhom.

Vyhodnotenie skúmaných vzoriek

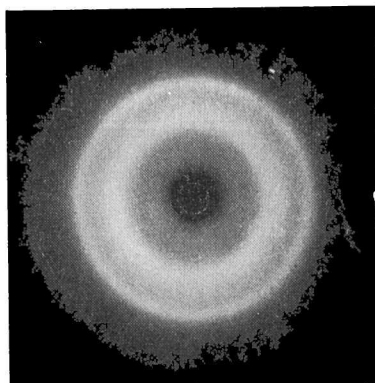
Vplyv teploty na štruktúrnu mriežku izotaktického polypropylénu s parakryštalickým molekulovým usporiadaním

Na obr. 2 je uvedený röntgenogram izotaktického polypropylénu s parakryštalickým molekulovým usporiadaním.

Na röntgenograme možno pozorovať dva pomerne ostré difrakčné kruhy s $d_{\text{vnútorná}} =$



Obr. 2. Röntgenogram izotaktického polypropylénu s termodynamicky málo stabilným parakryštalickým molekulovým usporiadaním.



Obr. 3. Röntgenogram izotaktického polypropylénu s termodynamicky málo stabilným parakryštalickým molekulovým usporiadaním po časovom období 1 roku.

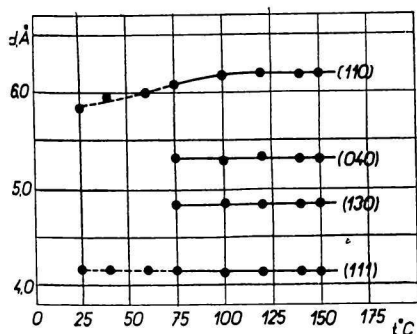
= 5,84 Å a $d_{\text{vonkajšia}} = 4,18$ Å. Menej dokonalé molekulové usporiadanie izotaktického polypropylénu je za normálnej teploty stabilné, čo dokazuje difrakčný obraz polymérneho systému uschovaného v časovom období jedného roku pri izbovej teplote (obr. 3).

Na obr. 4 je uvedená závislosť vplyvu teploty na zmeny medzirovinných vzdialeností pre izotaktický polypropylén s počiatočným parakryštalickým molekulovým usporiadaním.

Z grafu na obr. 4 pozorujeme, že do teploty 75 °C nedochádza ešte k zmene termodynamicky málo stabilného parakryštalického molekulového usporiadania v termodynamicky stabilné monoklinické molekulové usporiadanie. Je možné pozorovať iba vzrast medzirovinnej vzdialenosti vnútorného difrakčného kruhu z $d_{\text{vnútorná}} = 5,84$ Å na 6,10 Å. Tento vzrast je možné pozorovať do teploty 120 °C, nad ktorou už nedochádza vplyvom teploty k ďalšej zmene.

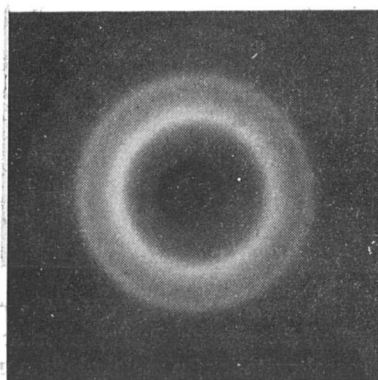
Nad teplotou 75 °C dochádza k zmene termodynamicky málo stabilného molekulového usporiadania v termodynamicky stabilné molekulové usporiadanie, čo sa prejaví na röntgenogramoch vystupovaním štyroch ostrých difrakčných kruhov zodpovedajúcich monoklinickému molekulovému usporiadaniu.

Pri mriežkových rovinách (040), (130) a (111) nebol pozorovaný vplyv teploty na zmeny medzirovinných vzdialeností.

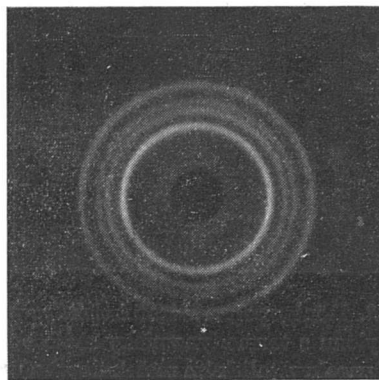


Obr. 4. Vplyv teploty na zmeny medzirovinných vzdialeností pre izotaktický polypropylén s počiatočným parakryštalickým molekulovým usporiadaním.

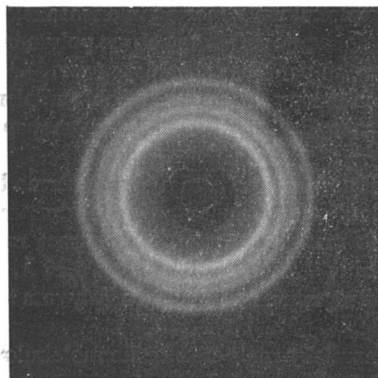
Na obr. 5 sú uvedené röntgenogramy izotaktického polypropylénu s pôvodným parakryštalickým molekulovým usporiadaním tepelne spracované pri teplote: *a*) 25 °C, *b*) 75 °C, *c*) 120 °C a *d*) 165 °C.



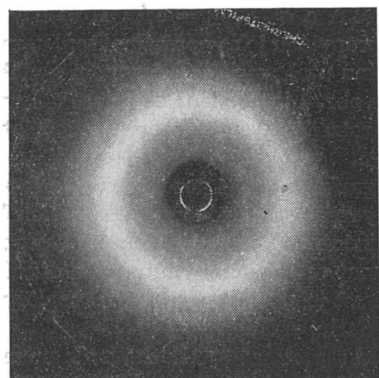
5a



5b



5c



5d

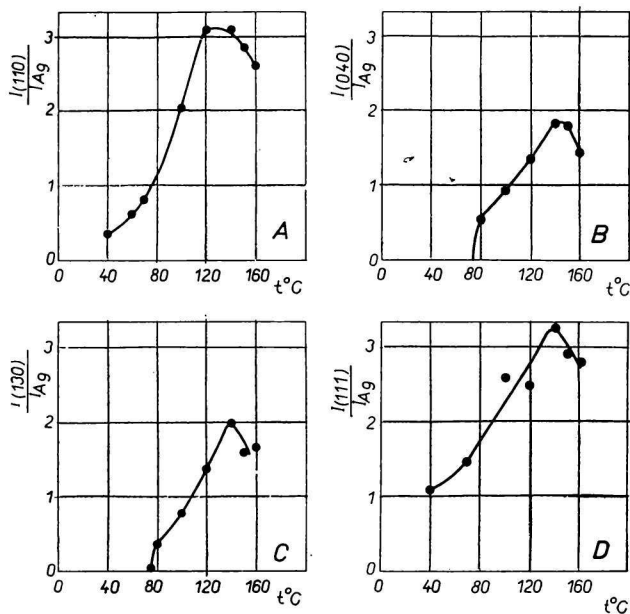
Obr. 5. Röntgenogramy izotaktického polypropylénu s pôvodným parakryštalickým molekulovým usporiadaním pripravené pri teplote: *a*) 25 °C; *b*) 75 °C; *c*) 120 °C; *d*) 165 °C.

Za účelom kvantitatívneho vyhodnotenia premeny parakryštalického molekulového usporiadania na monoklinické bola pripravená séria röntgenogramov, ktoré boli získané z fólie, ktorá bola exponovaná pri postupne sa zvyšujúcich teplotách za použitia modifikovanej Goppelovej komôrky. Ako porovnávací preparát bola použitá fólia s vyredukovaným Ag.

Na obr. 6 je uvedená zmena intenzity $\frac{I_{hkl}}{I_{Ag}}$ v závislosti od teploty.

Uvedený pomer nadobúda maximum pri 140 °C. Nad touto teplotou nastáva opätovný pokles pomeru $\frac{I_{hkl}}{I_{Ag}}$

Ďalším zvyšovaním teploty nad 165 °C dochádza k taveniu vzorky, čo sa prejaví röntgenogramom charakteristickým pre taveninu izotaktického polypropylénu (obr. 5d).



Obr. 6. Vplyv teploty na zmeny intenzity difrakčných kruhov:

A ($d = 6,20 \text{ \AA}$);C ($d = 4,85 \text{ \AA}$);B ($d = 5,32 \text{ \AA}$);D ($d = 4,14 \text{ \AA}$).

Vplyv teploty na štruktúrnu mriežku izotaktického polypropylénu s monoklinickým molekulovým usporiadaním

V tab. 1 sú uvedené zmeny medzirovinných vzdialeností pre izotaktický polypropylén s monoklinickým molekulovým usporiadaním v závislosti od teploty.

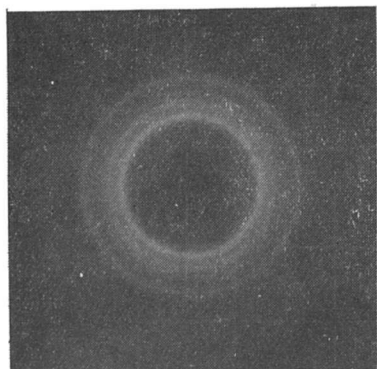
Tabuľka 1

Zmena medzirovinných vzdialeností v závislosti od teploty pre izotaktický polypropylén s monoklinickým molekulovým usporiadaním

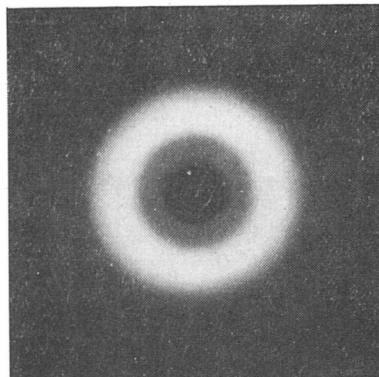
Teplota °C	$d_{hkl} \text{ \AA}$			
	(110)	(040)	(130)	(111)
20	6,34	5,32	4,84	4,15
40	6,34	5,33	4,84	4,15
60	6,36	5,34	4,85	4,16
80	6,38	5,34	4,87	4,18
100	6,38	5,40	4,90	4,19
120	6,40	5,41	4,92	4,20
140	6,39	5,42	4,92	4,20
160	6,42	5,43	4,93	4,20

Z hodnôt uvedených v tabuľke je možné pozorovať, že medzirovinné vzdialenosti všetkých reflexných stôp s teplotou mierne stúpajú.

Zahriatím nad teplotu 170–175 °C dochádza k taveniu polymérneho systému, čo sa prejaví na röntgenograme (obr. 7) zaniknutím ostrých difrakčných kruhov a vystúpením difúzneho kruhu s $2\theta = 14,05^\circ$.



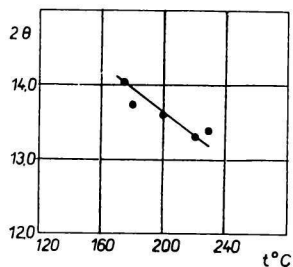
7a



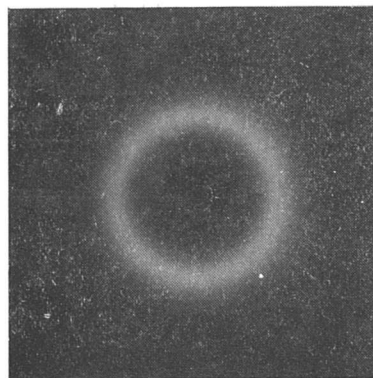
7b

Obr. 7. Röntgenogramy izotaktického polypropylénu s pôvodným termodynamicky stabilným monoklinickým molekulovým usporiadaním:
a) pri izbovej teplote; b) pri teplote 175 °C.

Pre posúdenie vplyvu teploty na priemernú medzireťazcovú vzdialenosť v tavenine izotaktického polypropylénu bola tavenina zahrievaná postupne až do teploty 230 °C. Vplyv teploty na zmenu difrakčného uhla 2θ vidieť na obr. 8. Vplyv teploty sa prejaví poklesom uhla 2θ .



Obr. 8. Vplyv teploty na zmenu difrakčného uhla 2θ pre taveninu izotaktického polypropylénu.



Obr. 9. Röntgenogram ataktického polypropylénu.

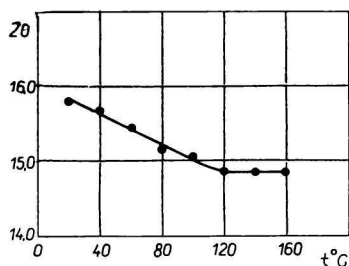
*Vplyv teploty na medzireťazcové vzdialenosti ataktického polypropylénu**

Z kryštalografického hľadiska javí sa ataktický polypropylén ako nekryštalická látka, ktorá dáva difrakčný obraz so širokým difúznym kruhom s maximom intenzity čerňenia pri $2\theta = 15,8^\circ$ (obr. 9).

Pre posúdenie vplyvu teploty na zmenu priemernej medzireťazcovej vzdialenosti ataktického polypropylénu bola pripravená séria röntgenogramov pri rozličných teplotách.

Na obr. 10 je vyjadrený vplyv teploty na difrakčný uhol 2θ .

Vplyv teploty sa prejaví poklesom difrakčného uhla 2θ až do teploty 120°C . Ďalším zvyšovaním teploty do teploty 160°C nedochádza prakticky k zmenám difrakčného uhla.



Obr. 10. Vplyv teploty na difrakčný uhol 2θ pre ataktický polypropylén.

Diskusia

Izotaktický polypropylén podobne ako iné vláknotvorné polyméry vytvára útvary s rozdielnym molekulovým usporiadaním. V intervale medzi izbovou teplotou a teplotou tavenia je najstabilnejšie monoklinické molekulové usporiadanie.

Rýchlym ochladením taveniny polyméru je možné získať termodynamicky málo stabilné parakryštalické molekulové usporiadanie izotaktického polypropylénu, ktoré sa od monoklinického usporiadania odlišuje tým, že v tomto prípade neexistuje úplná trojrozmerná symetria. Os c v základnej štruktúrnej mriežke má tú istú hodnotu ako v prípade monoklinickej modifikácie — $6,50 \text{ \AA}$, no polymér sa odlišuje od monoklinickej modifikácie tým, že má pseudo-hexagonálnu štruktúru s uhlom 120° medzi osami a a b .

Izotaktický polypropylén s nižšou pravidelnosťou usporiadania bol opísaný vo viacerých prácach. Názory jednotlivých autorov sa nerozhádzajú iba v pomenovaní tejto modifikácie, ale tiež v ponímaní vlastného štruktúrneho stavu.

Natta a spolupracovníci [3] označujú toto molekulové usporiadanie ako

* Pod pojmom ataktický polypropylén rozumieme v práci podiel surového polypropylénu, ktorý pri extrakcii horúcim etyléterom prejde do extraktu.

smektickomezomorfnú kryštalickú modifikáciu. Podobný názor majú tiež Boye a Watson [8], ktorí svoje tvrdenie vyslovili na základe výsledkov získaných röntgenografickou štruktúrnou analýzou, jadrovou magnetickou rezonanciou a infračervenou absorpčnou spektroskopiou.

Naproti tomu Miller [9] na základe röntgenografických difrakčných obrazov došiel k záveru, že nie je možné hovoriť o kryštalickej štruktúre, pretože tu neexistujú žiadne náznaky kryštalinity. V tomto zmysle vysvetľoval aj výsledky získané meraním hustoty, infračervených absorpčných spektier a spektier jadrovej magnetickej rezonancie.

Wyckoff [7] označuje uvedené termodynamicky málo stabilné molekulové usporiadanie ako metastabilný stav.

Správnosť jedného z týchto názorov nebola ešte dodnes jednoznačne dokázaná. S určitostou sa dá však povedať, že parakryštalické molekulové usporiadanie predstavuje nižší stupeň usporiadania ako monoklinická modifikácia. Táto skutočnosť je tiež príčinou malej stability parakryštalického molekulového usporiadania pri vyšších teplotách.

Menej dokonalé molekulové usporiadanie izotaktického polypropylénu je za normálnej teploty stále, čo nám potvrdili výsledky röntgenografickej analýzy v časovom rozpätí do jedného roku, ktoré vo všetkých prípadoch poskytovali jednoduchý difrakčný obraz.

V prípade, že teplota prostredia prekročí teplotu 75 °C, dôjde k oslabeniu medzimolekulových väzieb a ku kmitaniu segmentov makromolekúl, ktoré vedie k preskupeniu ich vzájomných polôh, v dôsledku čoho zaujímajú termodynamicky najvýhodnejšiu polohu. Tieto závery potvrdzuje röntgenografické vyhodnotenie vzoriek izotaktického polypropylénu s pôvodným termodynamicky málo stabilným molekulovým usporiadaním, ktoré boli v priebehu röntgenografického sledovania tepelne spracované na rôznu teplotu, pri ktorej boli zhotovené röntgenogramy. Z röntgenogramov uvedených na obr. 5a—5d je možné pozorovať, že do teploty 75 °C nedochádza ešte k podstatnej premene termodynamicky málo stabilného molekulového usporiadania v termodynamicky stabilnejšie molekulové usporiadanie. Na snímkach získaných pri tejto teplote je možné pozorovať okrem dvoch difúzných kruhov tiež slabé interferencie zodpovedajúce monoklinickej mriežke. K zvýšeniu intenzity a ostrosti týchto reflexov nedochádza ani po dlhšej temperácii pri tejto teplote. Ďalším zvýšením teploty ich intenzita narastá, čo je možné vysvetliť vzrastom kryštalického podielu a zdokonalením kvality vytvorenej mriežky. Maximum ostrosti difrakčných kruhov bolo pozorované v rozsahu teplôt 120—140 °C. Nad teplotou 140 °C dochádza k poklesu intenzity difrakčných kruhov a pri teplote 165 °C, keď sa začína tavenie polymérneho systému, ostré difrakčné kruhy zaniknú a získa sa röntgenogram charakteristický pre taveninu polyméru. Dodávaná tepelná energia v tomto prípade zoslabí medzimolekulové sily

natoľko, že dochádza k makrobrownovmu kmitaniu celých reťazcových makromolekúl, čo sa na röntgenograme polymérneho systému pri danej teplote prejaví difúznym kruhom.

V porovnaní s inými vláknotvornými polymermi je potrebné upozorniť na odlišné chovanie izotaktického polypropylénu s nižšou pravidelnosťou usporiadania pri vyšších teplotách. K premene parakryštalického molekulového usporiadania izotaktického polypropylénu v termodynamicky stabilné monoklinické molekulové usporiadanie dochádza pri tepelnom spracovaní nad 75 °C, zatiaľ čo pri polyamide 6 nastáva premena smektickohexagonálnej molekulovej štruktúry v termodynamicky stabilné monoklinické molekulové usporiadanie ochladením polymérneho systému z kryštalizačnej na normálnu teplotu. Podobné chovanie ako pri tepelnom spracovaní izotaktického polypropylénu s nižšou pravidelnosťou usporiadania bolo pozorované tiež pri polyetyléntereftaláte.

Röntgenografické vyhodnotenie izotaktického polypropylénu s pôvodným termodynamicky stabilným molekulovým usporiadaním ukázalo, že vplyvom teploty až do teploty tavenia polyméru dochádza k vzrastu medzirovinných vzdialeností, spôsobeného tepelnou rozťažnosťou mriežky. Vplyv dodanej tepelnej energie sa prejavil hlavne v zostrovaní difrakčných kruhov. Po prekročení teploty tavenia dochádza k splynutiu difrakčných kruhov v jeden difúzny kruh.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИПРОПИЛЕНА

И. Диачик, К. Фусек

Научно-исследовательский институт химических волокон,
Свит

В работе рентгенографически изучено влияние температуры на молекулярную структуру изотактического полипропилена с различным молекулярным расположением. Экспериментально доказалось, что при температуре выше 75° происходит изменение термодинамически мало устойчивого паракристаллического молекулярного расположения изотактического полипропилена на термодинамически устойчивое моноклиническое молекулярное расположение. Тепловой обработкой изотактического полипропилена с термодинамически устойчивым моноклиническим молекулярным расположением до температуры 160° не были обнаружены основные изменения в молекулярном расположении. Выше этой температуры происходит постепенное плавление полимерной системы, что на рентгенограмме проявляется диффузионным кольцом характеристическим для беспорядочных (аморфных) областей.

Preložil M. Fedoroňko