

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 7

678.674+678.01:53

БОЛЬШИЕ ПЕРИОДЫ В ПЛЕНКЕ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин, Ю. М. Петров

На рентгенограммах полимеров, снятых под малыми углами, наряду с непрерывным рассеянием обнаруживаются периоды порядка нескольких сот ангстрем. Изучению этого явления, открытого впервые Гессом и Кизигом [1], посвящено большое число работ [2]. До сих пор, однако, происхождение больших периодов и их связь со структурой во многом остаются неясными. Известная схема Гесса объясняет появление большого периода тем, что вдоль пачки цепей закономерно чередуются кристаллические и аморфные области. Многие явления трудно пока понять, исходя из этой общей схемы. Неясно, например, как возникают четырехточечные малоугловые рентгенограммы. Непонятна причина зависимости величины большого периода от термообработки. Нам кажется, что существенным недостатком многих работ, посвященных изучению больших периодов в полимерах, является отсутствие параллельного исследования рассеяния рентгеновских лучей как в малоугловом, так и в обычном интервале углов.

Если изменения величины или ориентации большого периода связаны с изменениями аморфокристаллической структуры полимера, то естественно ожидать, что такого рода явления будут сказываться на рентгеновской дифракции от полимера под большими углами. При параллельном изучении малоугловых и обычных рентгенограмм полимеров, по нашему мнению, могут быть получены ценные сведения о характере и происхождении больших периодов. В настоящей работе проводится сопоставление такого рода малоугловых и обычных рентгенограмм пленок полиэтилентерефталата, обладающих аксиально-плоскостной текстурой. В предыдущей работе [3] изучалось распределение ориентаций кристаллитов в пленках полиэтилентерефталата с помощью полюсных фигур. Целью этой работы является изучение распределения интенсивности малоуглового рассеяния при дифракции от этих же пленок. После этого мы проведем сравнение распределения ориентаций кристаллитов с распределением интенсивности малоугловой дифракции.

**Распределение интенсивности малоуглового рассеяния
в обратном пространстве**

Малоугловые рентгенограммы пленок полиэтилентерефталата были сняты на камере с двумя точечными диафрагмами: первая — 0,2 мм, вторая — 0,1 мм. Расстояние образец — пленка составляло 250 мм. Использовали медное излучение с фильтром. Были получены две серии малоугловых рентгенограмм, аналогичные тем двум сериям, которые были использованы при построении полюсных фигур [3]. Первая серия была получена с пакета образцов, вырезанных из пленки вдоль направления оси макромолекулы. Вторая серия рентгенограмм была получена с образцов, вырезанных перпендикулярно направлению оси цепи. Каждая серия состоит из рентгено-

нограмм, полученных при последовательных поворотах вокруг оси образца, которая все время остается перпендикулярной к падающему пучку лучей. В первой серии снимков ось макромолекулы остается все время перпендикулярной к падающему пучку лучей. При съемках второй серии угол между осью макромолекулы и пучком лучей все время меняется.

Приведем краткое описание малоугловых рентгенограмм двух серий.

На всех рентгенограммах первой серии имеется штрих вдоль первой слоевой линии (и, соответственно, вдоль минус первой слоевой линии). Длина штриха на различных рентгенограммах серии различна. Величина большого периода все время остается постоянной и равной 140 Å. Минимальная длина штриха получается в том случае, когда падающий пучок перпендикулярен плоскости пленки (рис. 1, а). Максимальная длина штриха получается, когда пучок лучей параллелен плоскости пленки. При поворотах от одного положения до другого длина штриха постепенно меняется (рис. 1, а, б, в). На нулевой слоевой линии при этом не обнаруживается ни непрерывного рассеяния, ни дискретных периодов. При съемке с лучом, параллельным плоскости пленки, на нулевой слоевой линии иногда наблюдалось непрерывное рассеяние (рис. 1, в). Если пакет пленок плотно склеен, то это рассеяние исчезало. В этом случае на рентгенограммах как первой серии, так и второй появлялось рассеяние лишь на первой слоевой линии. Кроме того, у непроклеенного образца этот штрих исчезал при небольших углах между плоскостью пленки и падающим пучком лучей. Хотя происхождение этого дифракционного эффекта пока не выяснено окончательно, приведенные факты показывают, что он не связан со структурой образца. Таким образом, интенсивность малоуглового рассеяния сосредоточена на первой слоевой линии, т. е. на первой плоскости обратного пространства. Помимо малоугловых рефлексов на первых слоевых линиях, на рентгенограммах первой серии имеются дуги, связывающие концы рефлексов на первых слоевых линиях. Эти дуги отчетливо видны на рентгенограмме, снятой с лучом, перпендикулярным к плоскости пленки, и на рентгенограммах, соответствующих поворотам до 45°, от этого положения. При больших углах поворота дуги, связывающие рефлексы, исчезают. Их, в частности, нет на рентгенограмме, снятой с лучом, параллельным плоскости пленки (рис. 1, в).

Рентгенограммы второй серии отличаются от рентгенограмм первой серии. При последовательных поворотах от положения, когда падающий пучок перпендикулярен плоскости пленки, происходит сдвиг малоуглового рефлекса к большим углам 2θ (рис. 2, а). Одновременно уменьшается длина штриха. При углах поворота, больших 60° , основной рефлекс исчезает. Что касается слабых дуг, связывающих концы рефлексов, то они имеются на всех рентгенограммах второй серии. При больших углах поворота, когда рефлекс исчезает, на рентгенограммах остаются лишь остатки дуг. Такой остаток дуги имеется, в частности, на рентгенограмме второй серии, снятой с лучом, параллельным плоскости пленки (рис. 2, б). На основании двух серий рентгенограмм распределение интенсивности малоуглового рассеяния можно изобразить следующим образом. Основная часть интенсивности сосредоточена вдоль двух участков плоскостей обратного пространства. Эти участки плоскостей перпендикулярны оси цепи и соответствуют первым слоевым линиям на малоугловой текстур-рентгенограмме. По своей форме участки плоскостей представляют собой приблизительно прямоугольники. Длинная сторона прямоугольника перпендикулярна плоскости пленки. Вторая, более слабая часть интенсивности малоуглового рассеяния представляет собой два участка поверхности, которые связывают участки плоскостей между собой. Эти участки поверхности не опоясывают участки плоскостей со всех сторон. Они связывают только длинные стороны прямоугольников. Все распределение интенсивности малоуглового рассеяния изображено на рис. 3. Изобра-

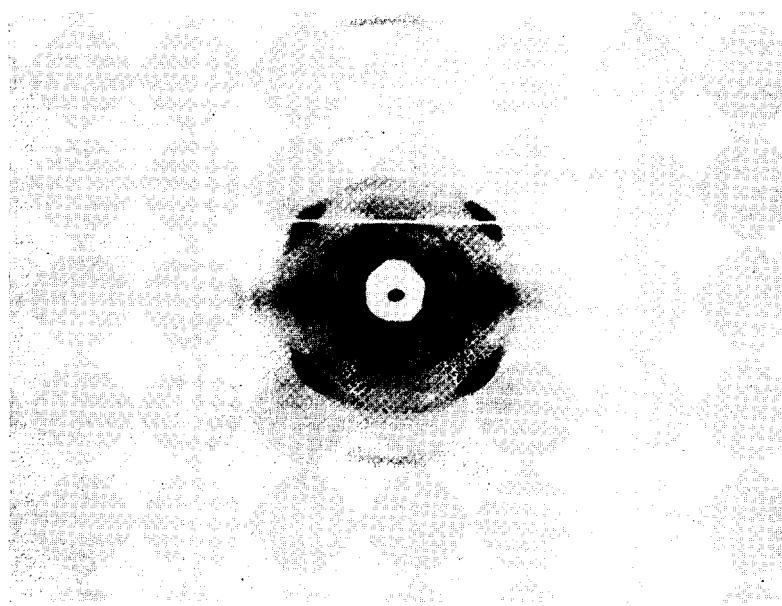


Рис. 1. Рентгенограмма пленки частично ориентированного кристаллического полипропилена, растянутой при 70° на 500%

К статье Китайгородского, Д. Я. Цванкина и Ю. М. Петрова

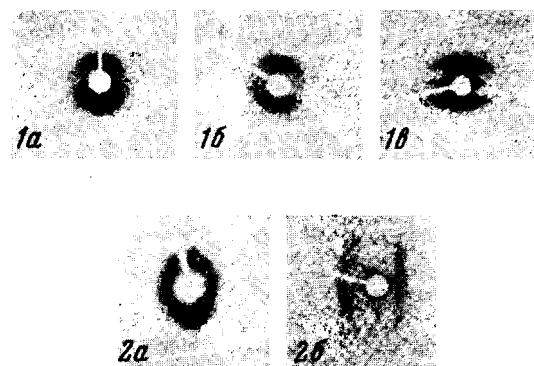


Рис. 1. Малоугловые рентгенограммы первой серии:

а — луч перпендикулярен плоскости пленки; б — угол между лучом и плоскостью пленки 45° ; в — луч параллелен плоскости пленки

Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы второй серии:

а — угол между лучом и плоскостью пленки 45° ; б — луч параллелен плоскости пленки

жение обратного пространства выполнено на этом рисунке в масштабе, причем $H_0 = 0,072 \text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Рассмотрим, каким образом форма обратного пространства согласуется с распределением интенсивности на рентгенограммах двух серий. Участок плоскости обратного пространства в виде прямоугольника проявляется в виде рефлексов разной длины на рентгенограммах первой серии. Кроме того, особенно четкой проверкой указанной формы области в обратном пространстве является смещение рефлекса к большим углам на снимках второй серии. При повороте участки плоскостей обратного пространства пересекают сферу отражения, которая для небольших углов 2θ может быть также заменена плоскостью на все больших расстояниях от центра, что и вызывает смещение рефлекса. Одновременно должна уменьшаться ширина рефлекса вдоль меридиана, что также отмечается на рентгенограммах (рис. 2, а). Если бы основная часть интенсивности была распределена вдоль дебаевского кольца, то положение рефлекса не должно было бы меняться. Наклонные снимки такого рода, как снимки второй серии, являются наиболее чувствительным способом для того, чтобы различить распределение интенсивности вдоль плоскости обратного пространства от распределения интенсивности по сфере. Характер распределения второй, более слабой части интенсивности, которая связывает участки плоскостей между собой, связан с появлением дуг, связывающих штрихи на слоевых линиях между собой. Тот факт, что участки поверхностей соединяют только длинные стороны прямоугольников, следует из того, что дуги исчезают при поворотах, больших 45° , на рентгенограммах первой серии. Кроме того, если бы эти поверхности связывали между собой плоскости со всех сторон, то на рентгенограмме второй серии, снятой с лучом, параллельным плоскости пленки, т. е. с лучом, направленным вдоль оси цепи, мы получили бы кольцо или эллипс. Между тем на этой рентгенограмме (рис. 2, б) имеются лишь два штриха.

В заключение следует отметить, что величины углов, приведенные на рис. 3, являются приближенными с точностью до $5-10^\circ$. Более точное измерение этих величин по малоугловым текстуррентгенограммам вряд ли вообще возможно.

Обсуждение результатов

Рассмотрим систему областей с избыточной (недостаточной) электронной плотностью $\Delta\rho$, которые ответственны за появление большого периода. Каким образом области должны быть распределены по образцу, чтобы объяснить наблюдаемое распределение интенсивности малоуглового рассеяния в обратном пространстве? Для объяснения отсутствия нулевой слоевой линии возможно лишь единственное предположение — проекция избыточной электронной плотности $\Delta\rho$ на экваториальную плоскость одинакова во всех точках. Это может произойти лишь в том случае, если отдельные области при проектировании на экваториальную плоскость беспорядочно перекрываются. Наличие четкой слоевой линии указывает на то, что проекции векторов, соединяющих области $\Delta\rho$, на вертикальное направление имеют по преимуществу значение 140 \AA . Интенсивность рассеяния областями $\Delta\rho$ может быть представлена в виде

$$\Phi^2 \sum_{k, k'} e^{isr_{kk'}} = \Phi^2 \sum_{kk'} e^{i s_\perp l_{kk'} e^{is_\parallel \eta_{kk'}}}.$$

Здесь Φ^2 — рассеяние одной областью, $r_{kk'}$ — вектор, соединяющий области $\Delta\rho_k$ и $\Delta\rho_{k'}$, $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, s_\perp и $\eta_{kk'}$ — проекции s и $r_{kk'}$ на вертикальное направление, а s_\parallel и $l_{kk'}$ — проекции этих же векторов на экваториальную плоскость. Наличие ограниченного участка первой плоскости обратного пространства показывает, что значения $l_{kk'}$, связанные областями, дающие интерференцию на первой слоевой линии,

должны находиться в пределах, грубо говоря, определяемых соотношением $I = \pi/s_{\text{ср}}$, где $s_{\text{ср}}$ соответствует максимальному значению s_{\perp} . Это значит, что области $\Delta\rho$ расположены вдоль цепочек, проекции которых на горизонтальную плоскость должны быть в этих пределах.

Можно предложить две модели, удовлетворяющие этому условию, показанные на рис. 4, а и б. Однако модель, состоящая из разно наклоненных линейных цепочек (рис. 4, б), противоречит опыту.

Действительно, в этом случае интенсивность малоуглового рассеяния была бы распределена по сфере, а не по плоскости в обратном пространстве, как это наблюдается в эксперименте. Таким образом, единственной схемой является расположение, показанное на рис. 4, а. Тот факт, что на нулевой плоскости обратного пространства не наблюдается вообще никакого малоуглового рассеяния, теперь легко интерпретируется. Цепочки изогнуты и переплетены друг с другом, так что прямоугольники $\rho_{kk'}$ отдельных цепочек накладываются друг на друга и образуют сплошное распределение электронной плотности, которое, естественно, не дает никакого малоуглового рассеяния.

Приведенное рассуждение показывает, что несложный анализ распределения интенсивности малоуглового рассеяния без привлечения других данных приводит к определенной схеме расположения в пространстве областей, ответственных за малоугловое рассеяние.

Обсудим теперь в деталях связь между результатами рентгеновского исследования в больших и малых углах.

Поскольку основная часть интенсивности малоуглового рассеяния расположена на плоскостях, перпендикулярных осям макромолекулы, то нас в основном интересует сейчас пространственное распределение осей макромолекул. Распределение осей цепей характеризуется полюсной фигурой H_{105} , которую мы и рассмотрим подробнее (рис. 5) [3].

Полюсная фигура H_{105} показывает, что распределение осей молекул можно разделить на две части в соответствии с делением картины интенсивности малоуглового рассеяния. Ориентация основной части осей цепей характеризуется эллипсом, сильно вытянутым в плоскости пленки. Вторая часть распределения, с которой связано значительно меньшее число осей макромолекул, изображена на полюсной фигуре в виде узкой полоски, связывающей удлиненные концы эллипсов друг с другом. Эта часть полюсной фигуры характеризует оси макромолекулы, расположенные приблизительно равномерно по всем направлениям в плоскости пленки. Напомним, что полюсная фигура на рис. 5 построена таким образом, что плоскость пленки пересекает ее по меридиану.

Если сравнить теперь распределение интенсивности малоуглового рассеяния с распределением ориентаций осей макромолекул, то становится очевидным, что основная часть интенсивности малоугловой дифракции, т. е. участки плоскостей обратного пространства связаны с распределением основной массы макромолекул, т. е. с эллипсом на полюсной фигуре H_{105} . Меньшая часть интенсивности малоуглового рассеяния, а именно — поверхности, связывающие прямоугольные участки плоскостей, связана в свою очередь со сравнительно небольшим количеством

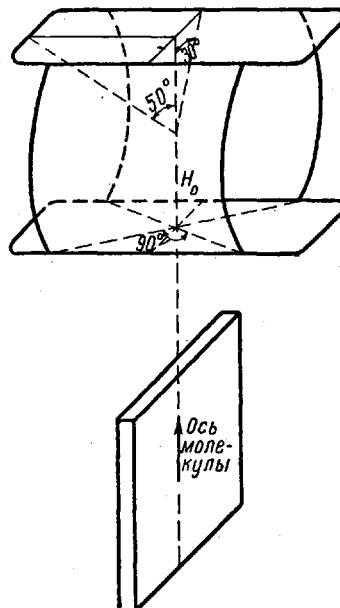


Рис. 3. Распределение малоуглового рассеяния рентгеновских лучей по отношению к плоскости пленки

макромолекул, распределенным в плоскости пленки по всем направлениям.

Заметим, что мы говорим все время о распределении осей макромолекул, хотя, строго говоря, полюсная фигура характеризует распределение осей кристаллитов. Таким образом, большой период наблюдается лишь в направлении оси макромолекулы. Ни в каком другом направлении не наблюдается периодичности, аналогичной большому периоду.

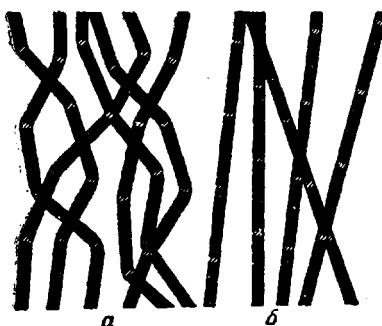


Рис. 4. а — система изогнутых цепочек; б — система прямых цепочек с разным наклоном.

Черные места — кристаллиты, серые — переходы между кристаллитами

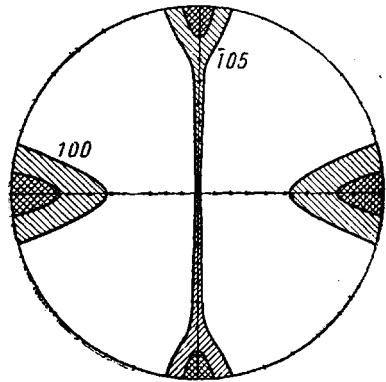


Рис. 5. Полюсные фигуры H_{105} и H_{100}

Рассмотрим теперь асимметрию распределения интенсивности малоуглового рассеяния вдоль плоскости обратного пространства, а именно прямоугольную форму участков этих плоскостей (рис. 3). Каким образом этот факт можно согласовать с пространственным распределением кристаллитов, характеризуемым полюсной фигурой? Размеры эллипса, характеризующего распределение основной массы макромолекул [3], такие: в плоскости пленки 20° , и в перпендикулярном направлении 10° . Следовательно, исходя из полюсной фигуры, можно сказать, что $I_{kk'}$ на экваториальной плоскости должны образовать прямоугольник, длинная сторона которого параллельна плоскости пленки и приблизительно вдвое больше его короткой стороны, которая перпендикулярна плоскости пленки. Такое распределение векторов $I_{kk'}$ объясняет распределение интенсивности малоуглового рассеяния.

Действительно, из равенства $I = \pi/s_{\text{гр}}$ мы получаем для $I_{kk'}$ прямоугольник $120 \text{ \AA} \times 240 \text{ \AA}$, длинная сторона которого параллельна плоскости пленки. Вообще говоря, несимметричное распределение интенсивности может быть вызвано не только распределением $I_{kk'}$, но и функцией Φ^2 . Поскольку, однако, распределение $I_{kk'}$, полученное из полюсных фигур, хорошо объясняет форму участков областей в обратном пространстве, можно считать, что Φ^2 в данном случае не влияет на распределение интенсивности вдоль плоскости обратного пространства. Отсюда также следует, что из размеров области в обратном пространстве мы не можем в нашем случае получить однозначных сведений о Φ^2 , т. е. о форме области Δr . Только в случае хорошей ориентации кристаллитов из размеров области в обратном пространстве можно получить данные о форме областей Δr .

Какую же структурную интерпретацию имеет полученный нами результат? Из результатов исследования при больших и малых углах мы довольно уверенно можем сказать, что участки между областями Δr являются отдельными кристаллитами, а сами области Δr представляют собой места изгибов пачек макромолекул. В местах изгибов кристаллическая струк-

тура нарушается и электронная плотность понижается. Полученная нами схема конкретизирует схему Гесса, которая объясняет возникновение большого периода чередованием кристаллических и аморфных областей вдоль пачки макромолекул. Наши результаты показывают, что пачка макромолекул должна обладать гибкостью [4], а места изгибов являются как бы аморфными областями.

Заключение

Из сравнения ориентации кристаллитов с распределением интенсивности дифракции в малых углах мы сделали в основном два вывода. Прежде всего мы отметили, что большой период расположен только вдоль оси макромолекулы и не наблюдается в других направлениях. Другой вывод касается того, что области, ответственные за появление большого периода, должны быть местами изгибов в пачке макромолекул, причем эти изгибы являются переходами или границами между кристаллитами разного направления.

Что касается первого заключения, то оно согласуется с результатами большинства работ, посвященных изучению больших периодов, хотя в некоторых исследованиях, например [5], авторы указывают на существование периодичности в направлениях, перпендикулярных к оси цепи и связывают эти периоды с поперечными размерами пачек макромолекул.

На основании наших результатов можно предположить, что периодичность, обнаруженная по направлениям, не совпадающим с направлением основной массы макромолекул, связана с существованием макромолекул и кристаллитов, имеющих соответствующую ориентацию — отличную от ориентаций основной массы цепей. Эти периоды должны иметь малую интенсивность.

Что касается второго вывода, то он согласуется в основном со схемой Гесса [1], которую принимают большинство исследователей. Пачки изогнуты и переплетаются между собой, что объясняет отсутствие рассеяния на нулевой слоевой линии и одновременно не дает, в нашем случае, возможности определить поперечные размеры пачек.

Как известно из литературных данных [2,6], одним из наиболее интересных фактов является зависимость величины большого периода от термических обработок образца.

Исходя из нашей схемы, изменение величины большого периода может быть объяснено как изменением длины кристаллитов, так и изменением ориентации. Это явление так же, как и многие другие факты, касающиеся связи большого периода с изменениями в структуре, требуют прежде всего дальнейшего тщательного экспериментального исследования. В процессе такого исследования, по нашему мнению, необходимо прежде всего вести параллельное изучение малоугловых рентгенограмм и рентгенограмм, снятых под большими углами.

Выводы

1. Изучено распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от пленок полиэтилентерефталата, обладающих аксиально-плоскостной текстурой. Проведено сравнение с результатами исследования рентгеновской дифракции этих же пленок при больших углах отклонения лучей.

2. Показано, что большой период повторяемости наблюдается только вдоль оси макромолекулы.

3. Выяснено, что области, ответственные за появление большого периода, должны быть местами переходов между кристаллитами разного направления.

4. Показано, что система изогнутых и переплетенных пачек макромолекул объясняет картину рентгеновской дифракции как при больших, так и при малых углах.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess and H. Kiessig, Z. phys. Chem. (A), 193, 196, 1944.
2. G. Porod, Fortschritte der Hochpolymeren — Forschung, 2, 363, 1961.
3. Д. Я. Цванихи, Высокомолек. соед., 5, 123, 129, 1963.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Очерки по физико-химии полимеров, Изд. Московского университета, 1960.
5. H. Rother, Faserforsch. und Textiltechn., 8, 244, 1957.
6. W. O. Stattin, J. Polymer Sci., 41, 143, 1959.

LARGE PERIODS IN POLYETHYLENETEREPHTHALATE FILMS

A. I. Kitaygorodskii, D. Ya. Tsvankin, Yu. M. Petrov

S u m m a r y

The intensity distribution of low angle X-ray scattering from polyethylene terephthalate films of axial-planar texture has been investigated. The major portion of the intensities is concentrated in two regions of the reciprocal space planes. The sites are of the shape of rectangle whose large side is normal to the plane of the film. The other, weaker portion of the intensity is in two regions of the surface that bind to each other the long sides of the triangles (Fig. 3). The intensity distribution of the low-angle X-ray scattering was compared with distribution of crystallite orientation, studied earlier with the aid of polar figures. The comparison showed that the large period (140 \AA) is observed always along the axis of the macromolecules. It was also established that regions responsible for the large periods must be the place of transition between crystallites of different orientations. The X-ray diffraction picture both at low and high angles can be explained in terms of a system of coiled and intertwined macromolecular bundles.