

539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ

*Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин*

При растяжении кристаллических полимеров происходит ориентация кристаллитов. Чаще всего при этом появляется аксиальная текстура, т. е. такое расположение кристаллитов, при котором одна ось у всех кристаллитов остается параллельной направлению растяжения, а две остальные оси ориентированы произвольно. Если ориентация совершенна, то рефлексы на текстуррентгенограмме должны быть близки к точечным. В действительности эти рефлексы бывают размыты по дугам, что свидетельствует о наличии дисперсии в ориентации кристаллитов. Распределение ориентаций в образце обычно считают аналогичным распределению интенсивностей вдоль дуги рефлекса на текстуррентгенограмме [1, 2, 3]. Измеряя распределение интенсивности вдоль дуги, определяют дисперсию ориентаций кристаллитов.

Помимо такого рода ориентированных полимеров, встречаются образцы, в которых определенное число кристаллитов полностью ориентировано вдоль оси растяжения, образуя аксиальную текстуру, а остальная часть кристаллитов остается неориентированной. Примером может служить пленка изотактического полипропилена, растянутая при  $90^\circ$  на 500%. На рентгенограмме этого образца (рис. 1) имеются дебаевские кольца, полученные рассеянием рентгеновских лучей на неориентированных кристалликах, а также четко выделяются рефлексы, принадлежащие аксиальной текстуре. При изучении ориентации таких образцов возникает вопрос, какая доля кристаллитов находится в ориентированном состоянии и образует аксиальную текстуру.

Целью данной работы является вывод соотношения, с помощью которого, зная интегральные интенсивности рефлексов, можно определить степень ориентации в таких частично ориентированных кристаллических полимерах.

Обозначим общее число ориентированных кристаллитов через  $n_{\text{ор}}$  и общее число неориентированных через  $n_{\text{неор}}$ , тогда  $L$  — доля ориентированных кристаллитов выразится следующим образом:

$$L = \frac{n_{\text{ор}}}{n_{\text{ор}} + n_{\text{неор}}}.$$
 (1)

Для того чтобы с помощью рентгенограмм вычислить это отношение, надо установить связь между интегральными интенсивностями рефлексов на рентгенограмме и величинами  $n_{\text{ор}}$  и  $n_{\text{неор}}$ .

Интегральная интенсивность любого рефлекса  $hkl$  выражается следующим образом [4]:

$$I = \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4 V^2} \cdot I_0 F_{hkl}^2 \Phi \cdot p \cdot \delta V,$$
 (2)

где  $I_0$  — интенсивность падающего луча,  $F$  — структурный фактор,  $\Phi$  — фактор интегральности, зависящий от метода съемки,  $p$  — фактор повторяемости,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского луча,  $V$  — объем элементарной ячейки,  $\delta V$  — рассеивающий объем;  $e$ ,  $m$ ,  $c$  — известные физические постоянные.

При определении  $L$  нам необходимо воспользоваться формулами интегральных интенсивностей для порошка (для дебаеграммы) и для аксиальной текстуры.

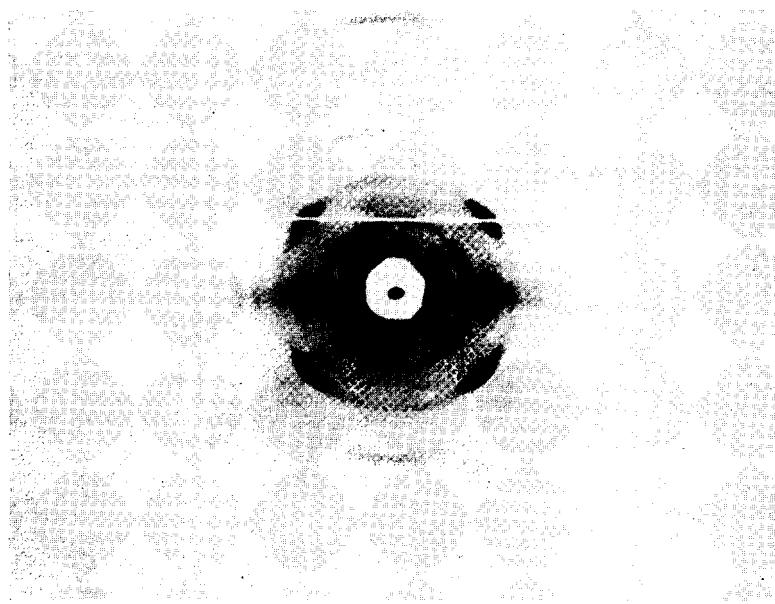


Рис. 1. Рентгенограмма пленки частично ориентированного кристаллического полипропилена, растянутой при  $70^\circ$  на 500%

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

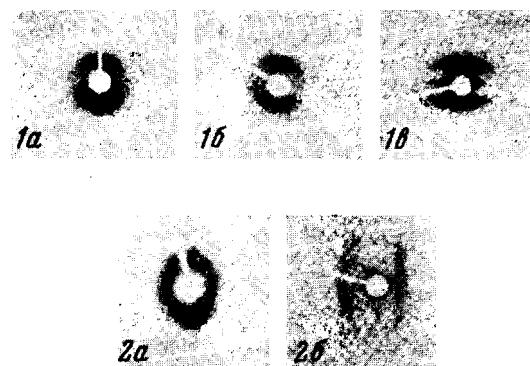


Рис. 1. Малоугловые рентгенограммы первой серии:

а — луч перпендикулярен плоскости пленки; б — угол между лучом и плоскостью пленки  $45^\circ$ ; в — луч параллелен плоскости пленки

Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы второй серии:

а — угол между лучом и плоскостью пленки  $45^\circ$ ; б — луч параллелен плоскости пленки

Для случая рассеяния рентгеновских лучей на неориентированных кристаллитах, т. е. при расчете интегральной интенсивности дебаеграммы ( $I_{\text{деб}}$ ), применяются следующие соотношения:

$$\Phi_{\text{деб}} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{8 \cdot \sin \theta} \quad (3)$$

и

$$\delta V = n_{\text{неоп}} \cdot \delta V_0. \quad (4)$$

Здесь для простоты мы считаем, что все кристаллиты занимают одинаковый объем  $\delta V_0 \cdot \theta$  — брэгговский угол отражения.

Получим теперь выражение интегральной интенсивности для расчета текстуррентгенограммы. Вывод этой формулы слишком громоздок и приводить его полностью не имеет смысла, так как он аналогичен выводу формулы интегральной интенсивности для метода вращения монокристалла. Поэтому мы остановимся лишь на основном этапе вывода, а в дальнейшем соплемся на известный вывод фактора интегральности для метода вращения [4].

Обозначим энергию, рассеянную единицей объема монокристалла, находящегося в отражающем положении, через  $Q_{hkl}$ . Тогда интегральная интенсивность рефлекса для метода вращения запишется в следующем виде:

$$I_{\text{вр}} = \int_{\varepsilon_1} Q_{hkl} \cdot \delta V_0 \cdot d\varepsilon_1, \quad (5)$$

где  $\delta V_0$  — объем монокристалла. Эта формула учитывает то обстоятельство, что монокристалл находится в отражающем положении в некотором конечном интервале углов  $\varepsilon_1$  (рис. 2). Из формулы (5) видно, кроме того, что произведение  $\delta V_0 \cdot d\varepsilon_1$  является эффективным рассеивающим объемом.

Рассмотрим теперь случай аксиальной текстуры. Если  $n_{\text{оп}}$  кристаллитов равномерно распределены вокруг оси текстуры, то нормали  $H_{hkl}$  к кристаллографическим плоскостям  $hkl$  будут также равномерно распределены вокруг оси текстуры, причем их концы будут описывать окружность. Из общего числа  $n_{\text{оп}}$  кристаллитов в отражающем положении будут находиться только те, у которых нормали к кристаллографическим плоскостям  $hkl$  лежат в пределах угла  $\varepsilon_1$ . Все эти кристаллы дают вклад в интегральную интенсивность рефлекса на текстуррентгенограмме. Число кристаллитов, находящихся в пределах угла  $d\varepsilon_1$ , будет равно  $(n_{\text{оп}}/2\pi r) \cdot r d\varepsilon_1$ , где  $r = H_{hkl} \cdot \sin \alpha_n$ , где  $\alpha_n$  — угол между вектором  $H_{hkl}$  и осью текстуры.

Отражающий объем в этом случае равен

$$\frac{n_{\text{оп}}}{2\pi} \delta V_0 \cdot d\varepsilon_1.$$

Следовательно, интегральную интенсивность в случае аксиальной текстуры можно записать в следующем виде:

$$I_{\text{тек}} = \int_{\varepsilon_1} Q_{hkl} \cdot \frac{n_{\text{оп}}}{2\pi} \cdot \delta V_0 \cdot d\varepsilon_1 = \frac{n_{\text{оп}}}{2\pi} \int_{\varepsilon_1} Q_{hkl} \cdot \delta V_0 \cdot d\varepsilon_1 = \frac{n_{\text{оп}}}{2\pi} \cdot I_{\text{вр}}. \quad (6)$$

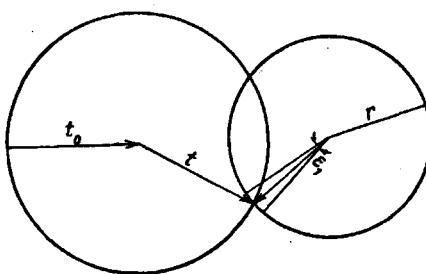


Рис. 2. Сечение сферы отражения плоскостью обратного пространства:  
 $t_0$  — падающий пучок лучей;  $t$  — рассеянный луч

Таким образом, выражение для интегральной интенсивности в случае аксиальной текстуры отличается от соответствующего выражения в методе вращения монокристалла постоянным множителем  $n_{\text{оп}}/2\pi$ . На этот факт до сих пор не обращалось внимания, так как в обычных структурных работах при сравнении интегральной интенсивности разных рефлексов на текстуррентгенограмме постоянный множитель выпадает из расчетов

Поскольку выражение для  $I_{\text{вр}}$  хорошо известно, то для  $I_{\text{тек}}$  получаем выражение (2), в котором

$$\Phi_{\text{тек}} = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{4\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \alpha - \cos^2 2\theta}} \quad (7)$$

и

$$\delta V = n_{\text{оп}} \cdot \delta V_0. \quad (8)$$

Здесь  $\alpha$  угол между рассеянным лучом и осью текстуры.

Для вычисления  $L$  необходимо записать выражение для  $n_{\text{оп}}$  и  $n_{\text{неоп}}$

$$n_{\text{оп}} = \frac{4\pi m^2 c^4 V^2 I_{\text{тек}} \cdot \sqrt{\sin^2 \alpha - \cos^2 2\theta}}{e^4 \lambda^3 I_0 F_{hkl}^2 \cdot p_{\text{тек}} \delta V_0 (1 + \cos^2 2\theta)} \quad (9)$$

и

$$n_{\text{неоп}} = \frac{8m^2 c^4 V^2 I_{\text{деб}} \cdot \sin \theta}{e^4 \lambda^3 I_0 F_{hkl}^2 \cdot p_{\text{деб}} \delta V_0 (1 + \cos^2 2\theta)}. \quad (10)$$

Если для вычисления использовать один и тот же рефлекс на деба-граммме и текстуррентгенограмме, то

$$L = \frac{1}{1 + \frac{2\sin \theta \cdot p_{\text{тек}} \cdot I_{\text{деб}}}{\pi \sqrt{\sin^2 \alpha - \cos^2 2\theta} \cdot p_{\text{деб}} \cdot I_{\text{тек}}}}. \quad (11)$$

Результаты применения полученной формулы для оценки степени ориентации будут опубликованы в следующем сообщении.

Авторы выражают благодарность А. И. Китайгородскому за интерес к работе и ряд ценных советов.

### Выводы

Получена формула, позволяющая вычислить степень ориентации частично ориентированного полимера с помощью интегральных интенсивностей рефлексов на рентгенограмме.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 XII 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, К. В. Михайлов, Ж. физ. химии, 14, 195, 1940.
2. Р. Хилл, Волокна из синтетических полимеров, Изд. ин. лит., 1957.
3. G. W. Urbaiczyk, Kolloid-Z., 176, 128, 1961.
4. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950.

### X-RAY STUDY OF THE DEGREE OF ORIENTATION

*L. G. Kazaryan, D. Ya. Tsvankin*

### S um m a r y

Certain partially oriented polymers consist of two groups of crystallites. One group forms axial texture and the other an isotropic system. The X-ray diagram of such a specimen is a superposition of the texture X-ray diagram upon the Debye X-ray diagram. A formula has been derived, permitting the proportion of oriented crystallites in the specimen to be calculated from the values for the integral intensities of the reflexes.