

УДК 678.01:535

ДИФРАКЦИЯ НА ЛИНЕЙНОЙ СИСТЕМЕ КРИСТАЛЛИТОВ:
БОЛЬШИЕ ПЕРИОДЫ В ПОЛИМЕРАХ. II

Д. Я. Цванкин

В первом сообщении [1] был проведен расчет дифракции рентгеновых лучей на прямолинейных фибриллах с целью изучения и интерпретации больших периодов в синтетических полимерах. На основе предположения о статистически беспорядочном распределении кристаллитов вдоль фибриллы, были получены формулы для распределения дифрагированной интенсивности вдоль оси фибриллы, т. е. вдоль меридиана малоугловой текстуррентгенограммы, полученной при дифракции на ориентированном полимере. В первой половине настоящей работы, которая служит непосредственным продолжением предыдущей, проведен анализ полученных формул интенсивности при различных значениях параметров, входящих в формулы. Во второй половине работы показано, каким образом полученные формулы интенсивности могут быть использованы для интерпретации эксперимента, т. е. определения при помощи большого периода средних размеров кристаллитов и аморфных областей, а также вычисления процента кристалличности.

Распределение интенсивности малоуглового рассеяния. Для распределения интенсивности дифрагированных лучей вдоль оси фибриллы в [1] были получены следующие формулы:

$$I = |\bar{F}|^2 I_1. \quad (1)$$

$$I_1 = \frac{\beta^2 y^2 + \beta^2 y^4 - \sin^2 \beta y}{\sin^2 \beta y + \beta^2 y^2 + \beta^2 y^4 - 2\beta y \cos \alpha y \sin \beta y + 2\beta y^2 \sin \alpha y \sin \beta y} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} |\bar{F}|^2 &= \frac{a^2}{\varepsilon^2 (\alpha y)^4} \left\{ \frac{\sin \beta y}{\beta y} [\cos (1 - \varepsilon) \alpha y - \cos \alpha y] + \cos \varepsilon \alpha y - 1 \right\}^2 + \\ &+ \frac{a^2}{\varepsilon^2 (\alpha y)^4} \left\{ \frac{\sin \beta y}{\beta y} [\sin (1 - \varepsilon) \alpha y - \sin \alpha y] + \sin \varepsilon \alpha y \right\}^2 \end{aligned} \quad (3)$$

и для $\varepsilon = 0$

$$|\bar{F}|^2 = \frac{a^2}{(\alpha y)^2} \left[\left(\frac{\sin \beta y}{\beta y} \cdot \sin \alpha y \right)^2 + \left(1 - \cos \alpha y \frac{\sin \beta y}{\beta y} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

Все обозначения указаны в [1]. Параметр $y = 2\pi l \sin 2\theta / \lambda$ был выбран таким образом, чтобы формулы могли быть записаны наиболее простым способом. Учитывая, что в дальнейшем кривые распределения интенсивности будут использованы для интерпретации эксперимента, целесообразно строить эти кривые в зависимости не от y , а от параметра $c \sin 2\theta / \lambda$. Напомним, что $c = a + l$, где a и l — средние размеры кристаллита и

аморфного участка в фибрилле. Рассмотрим вначале функцию I_1 (2). В формулу (2) входят, помимо y , два параметра: $\alpha = a/l$ и $\beta = \Delta/l$. Первый из них — α показывает, насколько плотно фибрилла заполнена кристаллитами. Это основной параметр, который связан с кристаллизацией. Если при кристаллизации растет длина кристаллитов, то α увеличивается за счет роста a и уменьшения l . При увеличении числа кристаллитов N α также будет увеличиваться, так как $l = (L - Na)/N$ будет уменьшаться.

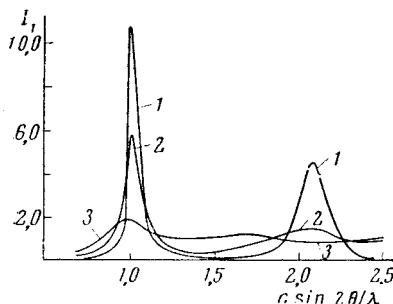


Рис. 1. Графики функции I_1 для $\alpha = 10$:
1 — $\beta = 0$; 2 — $\beta = 2$; 3 — $\beta = 4$

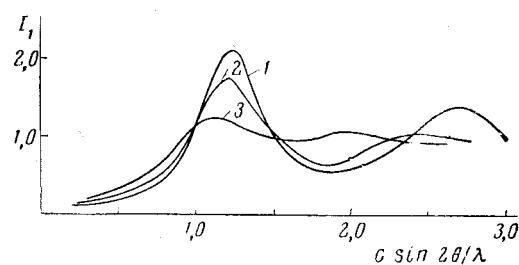


Рис. 2. Графики функции I_1 для $\alpha = 2$:
1 — $\beta = 0$; 2 — $\beta = 0,4$; 3 — $\beta = 0,8$

Введем коэффициент k , характеризующий процент кристалличности фибриллы

$$k = \frac{a}{a + l} = \frac{a}{c} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}. \quad (5)$$

При увеличении α растет k и, следовательно, α непосредственно связано с процентом кристалличности фибриллы. Другой параметр $\beta = \Delta/l$ характеризует дисперсию длин кристаллитов, которые, по предположению, заключены в пределах от $a - \Delta$ до $a + \Delta$. Рассмотрим влияние величины β на кривую интенсивности I_1 (рис. 1, 2). При $\beta = 0$ (рис. 1) имеется весьма острый первый максимум при $c \sin 2\theta/\lambda \approx 1$ и второй, более слабый максимум при $c \sin 2\theta/\lambda \approx 2,1$. При больших значениях аргумента функция I_1 пока не рассчитывалась, поскольку нас сейчас интересует лишь первый и второй максимумы. Кроме того, очевидно, что третий максимум будет очень слабым и широким. При $\beta = 2$ (рис. 1) первый максимум становится несколько шире, одновременно уменьшается его интенсивность. Сильное увеличение β сказывается на втором максимуме, который значительно расширяется и ослабевает. Отношение интенсивностей первого и второго максимумов при $\beta = 0$ составляет $\sim 2,4$, а для $\beta = 2$ — около 4, т. е. оно увеличивается в полтора раза. Если рассмотреть функцию I_1 для $\beta = 4$ (кривая 3 на рис. 1), то окажется, что первый максимум стал слабым и широким, а второй практически исчез, так как кривая при увеличении лишь слегка осциллирует около единицы. Отметим, что при $c \sin 2\theta/\lambda \rightarrow \infty$ $I_1 \rightarrow 1$ для любых постоянных α и β .

Как видно из рис. 2, при увеличении β кривые интенсивности изменяются, в общем, так же, как и на рис. 1. Таким образом, если α постоянно, то при увеличении β первый максимум на кривой интенсивности становится менее резким, а второй быстро слабеет и практически сливаются с фоном.

На рис. 1 и 2 можно видеть, что кривые интенсивности, построенные для разных β , но одинаковых β/a , равных 0, 0,2 и 0,4, изменяются примерно одинаково. Это показывает, что форма кривой интенсивности при данном α зависит в основном от отношения $\beta/a = \Delta/a$. Такой результат естественно ожидать, поскольку Δ/a — характеристика относительной дисперсии длин кристаллитов.

Перейдем теперь к характеристике влияния основного параметра α (рис. 3). При $\alpha = 1$ кривая интенсивности обладает широким и слабо выраженным максимумом. По мере увеличения α максимумы становятся более резкими и интенсивными. Появляется также второй максимум, который остается всегда более слабым, чем первый. Одновременно происходит сдвиг максимума. Если при $\alpha = 1$ максимум находится при $c \sin 2\theta / \lambda \approx 1,5$, то для $\alpha = 10$ положение центра пика кривой почти точно соответствует $c \sin 2\theta / \lambda = 1$, т. е. смещается в полтора раза. Обозначим положение максимума в шкале $c \sin 2\theta / \lambda$ через x_m . Тогда $x_m = c/d$, где d — величина большого периода, вычисленная по формуле Вульфа — Брэгга, которую для одномерного случая можно записать в виде: $d \sin 2\theta = \lambda$.

Величины x_m для разных α приведены ниже:

α	1	2	3	5	10
x_m	1,50	1,45	1,40	1,05	1,01

Если при больших α $d \approx c$, то при малых α $d < c$.

В последнем случае максимум на дифракционной кривой не соответствует величине среднего периода по оси фибриллы. Сдвиг максимума при увеличении упорядоченности — особенность дифракции на системе статистически беспорядочно расположенных частиц. Этот сдвиг объясняется тем, что максимум функции распределения вероятности w_1 [1] соответствует величине a и смещается вместе с увеличением a . Одновременно сдвигается дифракционный максимум I_1 , положение которого в основном определяется максимумом w_1 и мало зависит от других w_i . Помимо схемы с беспорядочным расположением частиц, при расчете дифракции на малоупорядоченных системах применяется известная схема паракристалла [2]. Подробное сравнение этих схем требует отдельного рассмотрения. Можно отметить, однако, что основным отличием дифракционных кривых, рассчитанных по этим схемам, является сдвиг максимума при увеличении степени порядка для схемы Церникса — Принса и отсутствие этого сдвига для схемы паракристалла.

Рассмотрим теперь функцию $|\bar{F}|^2$ (рис. 4), которую более удобно строить в зависимости от ay/π . Наиболее важным отрезком кривых $|\bar{F}|^2$, влияющим на интенсивность и ширину основного максимума, является интервал 1,5—2,0 в шкале ay/π . Кривые 5, 6 и 7 на рис. 4 идут практически параллельно друг другу, кривая 7 проходит лишь несколько менее круто, чем другие. Кривые 1, 2 и 3 сильно отличаются друг от друга. На отрезке 1,5—2,0 при увеличении ε кривые проходят более полого. Кривая 4 явно отличается от других более медленным спадом. Масштаб по оси ординат выбирался произвольно в связи с тем, что при изменении ε меняется как бы количество рассеивающей массы в кристаллите и поэтому сильно меняется абсолютная величина интенсивности, вычисленная по формулам (3) и (4). Таким образом, качественная оценка показывает, что функция $|\bar{F}|^2$ меняется менее значительно, чем I_1 , хотя эти изменения должны сказываться на форме и интенсивности первого максимума функции интенсивности, соответствующего большому периоду. Переходим теперь к рассмотрению кривых, характеризующих распределение интенсивности

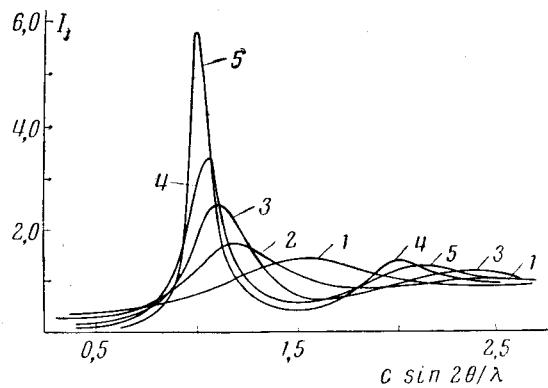


Рис. 3. Графики функции I_1 для $\beta/\alpha = 0,2$:
1 — $\alpha = 1$; 2 — $\alpha = 2$; 3 — $\alpha = 3$; 4 — $\alpha = 5$; 5 — $\alpha = 10$

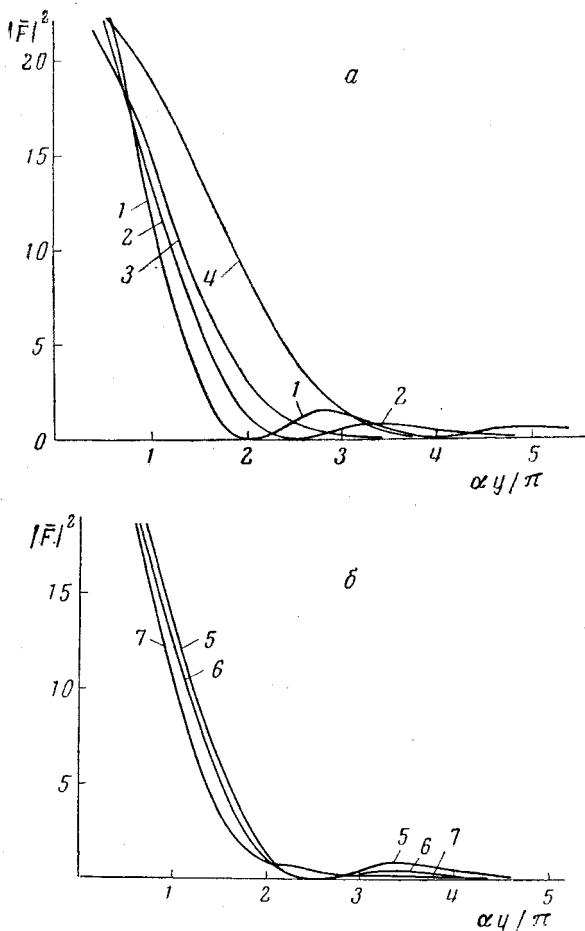


Рис. 4. Графики функции $|\bar{F}|^2$: а — для всех кривых $\beta/a = 0,2$:

1 и 4 вычислялись по уравнению (4). При вычислении 1 предполагали, что длина плотного участка совпадает со средней длиной кристаллита a . При вычислении 4 предполагали, что длина плотного участка равна $a/2$; 2 и 3 вычислялись по уравнению (3); 2 — $\varepsilon = 0,2$; 3 — $\varepsilon = 0,5$

6 — кривые вычислены по уравнению (3):

$\varepsilon = 0,2$. Кривая 5 построена для $\beta/a = 0$; 6 — $\beta/a = 0,2$;
7 — $\beta/a = 0,4$.

с учетом фактора формы (1). Кривых интенсивности I может быть построено большое количество за счет изменений $|\bar{F}|^2$ и функции I_1 . На рис. 5 и 6 приведены лишь наиболее характерные кривые, показывающие влияние различных параметров на кривую интенсивности. В общем, изменения I в зависимости от β и $|\bar{F}|^2$ происходят аналогично при различных α . Сравнение кривых 1, 2 и 3 на рис. 5 показывает, что при увеличении β/a функция I меняется аналогично I_1 . Максимумы становятся менее резкими, причем второй максимум слабеет быстрее, чем первый. При $\beta/a = 0$ и $\beta/a = 0,2$, в отличие от случая, когда $\beta/a = 0,4$, кривые интенсивности, в общем, похожи друг на друга. Они обладают интенсивным первым максимумом и весьма слабым вторым максимумом. Поскольку экспериментальные кривые малоуглового рассеяния имеют именно такой характер, то можно предположить, что в ориентированных полимерах, обладающих большим периодом, дисперсия размеров кристаллитов не превышает 20—30% ($\Delta/a \approx 0,2—0,3$).

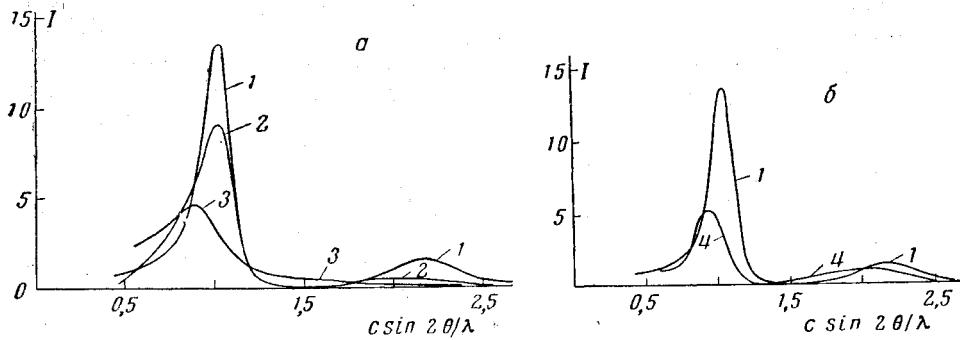


Рис. 5. Графики функции I для α — для всех кривых $\varepsilon = 0,2$:

1 — $\beta/\alpha = 0$; 2 — $\beta/\alpha = 0,2$; 3 — $\beta/\alpha = 0,4$;
б — для кривой 4 $\varepsilon = 0$ и $\beta = 0$

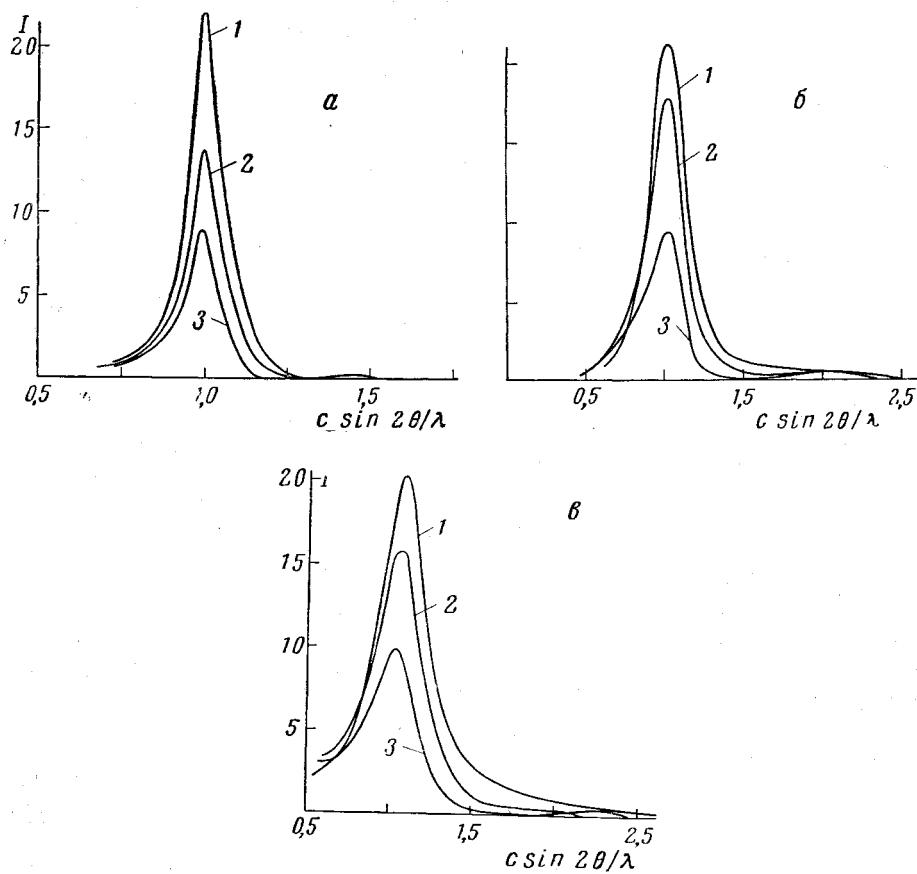


Рис. 6. Графики функций I . $\beta/\alpha = 0,2$.

Для всех значений α : 1 — $\varepsilon = 0$ и длина плотного участка $a/2$; 2 — $\varepsilon = 0,5$; 3 — $\varepsilon = 0,2$.
 $a = 10$; $b = 5$; $c = 3$

Влияние фактора формы, т. е. величины ε и длины плотного участка, на ход кривой интенсивности характеризуют кривые 4 и 1 на рис. 5 и кривые, приведенные на рис. 6. Все эти кривые, кроме кривой 4 на рис. 5, также весьма похожи друг на друга и обладают основными признаками экспериментальных кривых интенсивности.

Кривая 4 на рис. 5, построенная для $\varepsilon = 0$, так же как и кривая 3, построенная для $\beta/a = 0,4$, менее похожа на экспериментальные данные, судя по форме и интенсивности основного максимума, в связи с малым отношением интенсивности первого максимума по второму на кривой 4.

Увеличение a в этих случаях также не приводит к росту резкости основного максимума. Следует отметить, что при разных a на графиках

интенсивности I (рис. 6), так же как и на графиках функции I_1 (рис. 3), существует сдвиг максимума. Однако влияние фактора формы $|\bar{F}|^2$ приводит к тому, что этот сдвиг максимума у I значительно меньше, чем у I_1 . Общий характер изменения интенсивности рассеяния I (рис. 6) при увеличении a остается таким же, как и у функции I_1 . Одновременно с увеличением a уменьшается ширина основного максимума и происходит сдвиг центра максимума в сторону меньших углов рассеяния.

Таким образом, рассмотрение кривых интенсивности, построенных по формулам (1)–(4), показывает, что эти кривые, очевидно, могут быть использованы для интерпретации эксперимента, поскольку они воспроизводят основные особенности экспериментальных кривых интенсивности.

Определение размеров кристаллитов и процента кристалличности. Построенные графики функции интенсивности I (рис. 6) показывают, что при весьма различных предположениях о характере фактора формы распределение интенсивности ме-

Рис. 7. Градуировочные кривые

○ — соответствуют значениям, вычисленным по функциям I , построенным для $\beta/a = 0,2$ и $\varepsilon = 0,2$. ● — по функциям I для $\beta/a = 0,2$ и $\varepsilon = 0,5$. а — $100 \Phi(p) = f(100 p)$; б — $k = f_1(100 p)$; в — $x_m = f_2(100 p)$

няется одинаково при изменении a , т. е. при изменении степени кристалличности фибриллы. Этот факт дает основание попытаться использовать функцию I для определения по экспериментальным кривым распределения интенсивности степени кристалличности и размеров кристаллических и аморфных областей. На форму кривой интенсивности, помимо коэффициента, связанного с кристалличностью a , влияет также выбор фактора формы $|\bar{F}|^2$ и величина параметра β/a .

Как уже отмечалось, наиболее подходящей характеристикой дисперсии размеров кристаллитов является $\beta/a = \Delta/a = 0,2$. Что касается выбора фактора формы, то, за исключением $\varepsilon = 0$, все остальные функции $|\bar{F}|^2$ приводят к практически одинаковым результатам. Исходя из этих соображений, для интерпретации эксперимента были отобраны кривые интенсивности I , соответствующие $\beta/a = 0,2$ и двум величинам ε : $\varepsilon = 0,2$ и $\varepsilon = 0,5$. Наиболее простым способом применения теоретических кривых к эксперименту является построение градуировочных кривых. Для построения градуировочных кривых были выбраны два параметра: положение центра максимума и полуширина рефлекса, т. е. половина интервала между точками, в которых интенсивность равна половине максимальной. Если теоретическая кривая была асимметрична, то расчеты проводили для максимума, который отделялся от фона прямой линией. Обозначим полуширину рефлекса в шкале $\sin 2\theta/\lambda$ через p . Этот же интервал в шкале $\sin 2\theta/\lambda$ обозначим через q . Тогда мы получим две величины, которые определяются из теоретических кривых: x_m и p и аналогичные величины,

которые находятся экспериментально, d и q . Эти четыре параметра связаны между собой следующим образом:

$$p = cq; \quad x_m = \frac{c}{d}; \quad p = x_m \cdot dq; \quad \frac{p}{x_m} = dq = \psi(p). \quad (6)$$

Как видно из (6), $\psi(p)$ может быть использована в качестве связующего звена между теоретическими и экспериментальными данными. Градуировочные кривые строили на основе графиков функции I , рассчитанных для $a = 1, 2, 3, 5$ и 10 . На рис. 7 приведены три градуировочные кривые: кривая a показывает зависимость $100 \psi(p)$ от $100 p$. На двух других кривых показана зависимость k и x_m от $100 p$. Порядок работы с кривыми, приведенными на рис. 7, должен быть следующим. Из эксперимента определяют величины d и q . После вычисления $100 dq = 100 \psi(p)$ находят $100 p$ и затем определяют величины k и x_m . После этого можно вычислить: $c = x_m d$, $a = k \cdot c$ и $l = (1 - k)c$. Таким образом, для полимера, обладающего большим периодом, могут быть найдены средние размеры кристаллита и аморфной области и определен процент кристалличности. При этом процент кристалличности (5) относится, конечно, только к двухфазным фибриллам и не связан, естественно, с другими аморфными или кристаллическими областями, не входящими в фибриллярную структуру полимера.

Автор искренне благодарит Г. Л. Слонимского и Б. К. Вайнштейна за замечания, сделанные ими при прочтении рукописи, и приносит большую благодарность А. И. Китайгородскому за постоянный интерес к работе и ряд ценных советов.

Выводы

Проведен анализ функций интенсивности при дифракции на прямолинейной фибрилле, вдоль которой статистически беспорядочно распределены кристаллиты. Вычислены градуировочные кривые, при помощи которых по экспериментальным данным могут быть определены средние размеры кристаллических и аморфных областей и, следовательно, процент кристалличности.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 1964.
2. R. Hosemann, Z. Phys., 128, 1, 465, 1950.

DIFFRACTION ON A LINEAR SYSTEM OF CRYSTALLITES: LONG PERIODS IN POLYMERS. II

D. Ya. Tsvankin

Summary

An analysis has been made of the intensity distribution of low angle scattering of x-rays diffraction on a rectilinear system of crystallites. Calculations were carried out with the aid of formulas derived in the previous communication [1]. In the calculation the degree of dispersion of the crystallite lengths and the distribution of electron density within the crystals was varied. A number of intensity functions were selected with the aid of which calibrating curves were plotted. Making use of the experimentally determined intensity along the meridian of a low angular texture x-radiogram, with the aid of the plots the average sizes of the crystallites and the amorphous regions and the degree of crystallinity can be determined.