

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 12

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛИТА НА МАЛОУГЛОВЫЕ
РЕНТГЕНОВСКИЕ РЕФЛЕКСЫ

В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин

Рентгеновские дифракционные картины в малых углах, получаемые от ориентированных кристаллических полимеров, отличаются большим разнообразием. При тепловой обработке, в процессах растяжения и усадки происходит значительное изменение интенсивности, формы и взаимного расположения отдельных рефлексов. Эти изменения отражают структурные процессы, происходящие в полимерах на «уровне» сотен и тысяч ангстрем. Несмотря на большое число исследований, вопрос о структурной интерпретации и классификации различных типов малоугловых рефлексов остается пока открытым и для своего разрешения нуждается в проведении дальнейших опытов.

Рассмотрим коротко основные виды рефлексов на малоугловых рентгенограммах ориентированных полимеров. Для всех этих рефлексов часто используют один общий термин — большой период. Наиболее часто на малоугловых рентгенограммах появляется рефлекс в виде штриха, пересекающего меридиан рентгенограммы, причем максимум интенсивности штриха находится на самом меридиане (рис. 1, а). Мы говорим только об одном штрихе, поскольку другой штрих, как и всякий рефлекс на рентгенограмме, должен быть расположен симметрично относительно центра рентгенограммы. Это наиболее простой рефлекс, особенно характерный для ориентированных образцов с с-текстурой, в которых направление осей макромолекул совпадает с направлением оси текстуры в образце. Как показывают многочисленные работы, происхождение таких рефлексов связано с существованием кристаллических и аморфных областей, обладающих разной плотностью и чередующихся вдоль оси периодичности, которая чаще всего совпадает с осью текстуры.

В другом случае максимумы интенсивности смешены от меридиана и находятся симметрично по обе стороны от него (рис. 1, б). В этом случае получается, так называемая, четырехточечная малоугловая рентгенограмма или четырехточка. Название связано с тем, что всего на рентгенограмме имеется четыре рефлекса. Большинство исследователей объясняют четырехточечную рентгенограмму существованием в структуре наклонных по отношению к оси текстуры плоскостей. Предполагается, что это может быть кристаллографическая огранка отдельных кристаллитов [1, 2] или просто системы наклонных плоскостей, не связанных с определенными кристаллографическими индексами. Существование таких наклонных плоскостей (ламелей) в структуре подтверждается проведенным недавно исследованием [3], где показано, что при световой дифракции на электронно-микроскопических снимках с реплик получаются рефлексы, похожие на четырехточечные малоугловые рентгенограммы. Более редким является случай, когда вместо четырех рефлексов на малоугловой рентгенограмме образуется только два центральносимметричных рефлекса, центры которых смешены от меридиана (рис. 1, в). Такую рентгенограмму мы будем называть в даль-

нейшем двухточечной рентгенограммой или двухточкой [4, 5]. Двухточечные рентгенограммы обычно получаются от образцов, подвергнутых сдвиговым деформациям. Все три вида малоугловых рентгенограмм, изображенные на рис. 1, объединяют общий признак: во всех случаях рефлексы расположены на слоевых линиях. Эти слоевые линии обычно располагаются перпендикулярно меридиану малоугловой рентгенограммы. Если образец обладает какой-либо сложной текстурой, оси которой направлены под углом к меридиану рентгенограммы, то слоевые линии могут быть также расположены под углом к меридиану. Однако всегда на рентгенограмме можно найти радиус, перпендикулярный к слоевой линии, на которой расположены рефлексы. Этот радиус должен быть одновременно осью текстуры образца. Следовательно, штрих, четырехточку и двухточку можно назвать тангенциальными рефлексами, имея в виду их расположение тангенциально относительно какого-либо радиуса рентгенограммы.

Наряду с такого рода максимумами на рентгенограммах часто обнаруживаются рефлексы, имеющие совершенно другой вид. Во многих случаях на меридиане малоугловой рентгенограммы появляются максимумы в виде «шарика» или «капли», вытянутой к центру рентгенограммы (рис. 2). Часто эти рефлексы превращаются в пучок штрихов, расположенных около меридиана. Дифракционные максимумы такого вида часто появляются при отжиге ориентированных образцов. Они характерны для волокон и пленок, в которых ось текстуры не совпадает с осью молекулы [6, 7]. На рентгенограммах, схемы которых даны на рис. 2, рефлексы отличаются большой интенсивностью. Особенno велика интенсивность шарообразных рефлексов. Общим отличительным признаком этой группы рефлексов является то, что их интенсивность сосредоточена около меридиана рентгенограммы или другого радиуса, идущего из центра рентгенограммы. Эти радиальные рефлексы следует отличать от экваториального диффузного рассеяния, которое появляется в случае холодной вытяжки на экваторе и которое направлено перпендикулярно оси текстуры образца [8]. Выделенные две группы рефлексов, которые мы будем называть рефлексами первого (рис. 1) и второго (рис. 2) типов, охватывают большинство известных малоугловых рентгенограмм и могут служить основой при их классификации.

Изучение малоугловых рефлексов на рентгенограммах полимеров и их взаимных превращений представляет большой интерес, поскольку оно дает непосредственную информацию об изменениях в надмолекулярной структуре кристаллических полимеров, происходящих при различных процессах обработки. Цель настоящей работы заключается в теоретическом и экспериментальном изучении различных видов малоугловых рефлексов.

В первой, теоретической части дается расчет дифракции на одномерной системе частиц. В предыдущих работах одномерную схему расположения

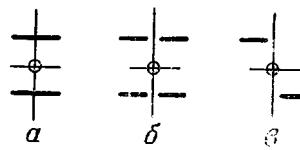


Рис. 1. Схемы малоугловых рефлексов первого типа:
а — штриховой рефлекс; б — четырехточка; в — двухточка

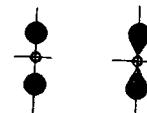


Рис. 2. Схемы малоугловых рефлексов второго типа

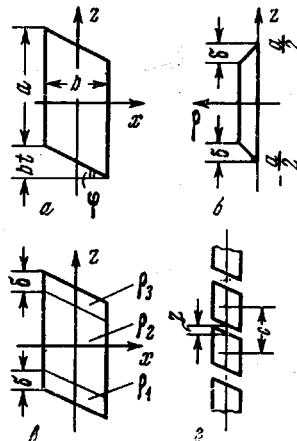


Рис. 3. Расчетная модель кристаллита, сечение xx :
а — размеры кристаллита; б — распределение плотности вдоль оси z ; в — распределение плотности в сечении xx ; г — схема фибриллы, состоящей из склоненных кристаллитов

частиц — кристаллитов, использовали для изучения распределения интенсивности только в одном направлении — вдоль оси текстуры [9]. Проведенный ниже расчет интенсивности по всем направлениям в обратном пространстве является естественным продолжением этих расчетов. Для получения распределения интенсивности вдоль меридиана достаточно было знать только проекцию плотности кристаллита на ось текстуры [9]. Основной особенностью вычислений распределения интенсивности во всем пространстве является необходимость учета распределения плотности во всем объеме частицы — кристаллита. Результаты теоретической части работы показывают, что расчет дифракции на линейной системе кристаллитов разной формы позволяет сравнительно просто объяснить происхождение рефлексов различных видов.

Во втором, экспериментальном разделе работы изучается дифракция в больших и малых углах от серии полиэтиленовых пленок, полученных в процессе отжига и частичной усадки. Малоугловые рентгенограммы этой серии интересны тем, что дают постепенный переход от четырехточки к шаровому (каплевидному) рефлексу второго типа через ряд промежуточных ступеней. В последнем разделе работы проводится обсуждение и сравнение теоретических и экспериментальных результатов. Сравнение показывает, что проведенный расчет интенсивности на основе одномерной модели фибрillы достаточно хорошо объясняют различные виды рефлексов, полученные при малоугловой дифракции.

Влияние формы кристаллита на распределение интенсивности малоугловой дифракции. Рассмотрим одномерную линейную систему, состоящую из чередующихся частиц — кристаллитов и аморфных участков. Поскольку плотность кристаллитов больше, будем считать $\rho_a = 0$ и рассматривать дифракцию только на частицах. При расчете дифракции на одномерной системе частиц — кристаллитов с различным формфактором выражение для общей интенсивности рассеяния состоит из двух членов: первого, характеризующего диффузное рассеяние, и второго, основного, ответственного за дифракционные максимумы. Не учитывая диффузного члена, который дает почти постоянную интенсивность в интересующей нас области углов [10], будем вычислять только основной член формулы интенсивности

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

Здесь $|\bar{F}|^2$ — средний фактор формы частицы — кристаллита, а I_1 — интерференционная функция, зависящая только от распределения центров кристаллитов вдоль некоторой оси z .

В предыдущих работах основное внимание было уделено изучению различных видов интерференционной функции I_1 , которые могут быть использованы при моделировании полимерной фибрillы для объяснения больших периодов в ориентированных полимерах [9, 10]. Сейчас наша основная задача — вычисление $|\bar{F}|^2$, поскольку в одномерной модели именно эта функция должна определять форму малоугловых рефлексов. $|\bar{F}|^2$ зависит от формы и размеров кристаллита и от распределения плотности внутри него. Поскольку для объяснения четырехточки и других немериональных рефлексов необходима наклонная огранка кристаллита, мы будем использовать модель скошенного кристаллита. Предположим, что кристаллит представляет собой косоугольный параллелепипед с косым углом только в плоскости zx . В сечениях zy и xy все углы прямые. Размеры кристаллита в сечении zx указаны на рис. 3, а. По оси u длина кристаллита f . Обозначим также $\operatorname{tg} \varphi = t$. Далее предположим (так же, как мы предполагали раньше для прямого кристаллита), что плотность вдоль оси z не меняется скачком от кристаллита к аморфному промежутку, а на границах существуют переходные зоны, где плотность меняется постепенно. Так, например, для $x = 0$ график плотности такой, как на рис. 3, б. Для других сечений по x изменения плотности аналогичные. Тогда в сечении zx распределение плотности

будет такое, как на рис. 3, в. При этом $\rho_1 = \frac{0,5a + z + tx}{\delta}$, $\rho_2 = 1$, $\rho_3 = \frac{0,5a - z - tx}{\delta}$. Будем считать также, что ρ не зависит от y .

Рассчитаем F на единицу массы кристаллита

$$F = \frac{\int \rho \exp(i\vec{s}\cdot\vec{r}) dv}{(a-\delta)b\cdot f}.$$

Обозначим координаты \vec{s} в обратном пространстве через $2\pi h$, $2\pi k$, $2\pi l$. Тогда

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{(a-\delta)\cdot b\cdot f} \int_{-l/2}^{l/2} \exp(i2\pi ky) dy \int_{-b/2}^{b/2} \left[\int_{-(a/2+tx)}^{\delta-(a/2+tx)} \rho_1 \exp(i2\pi lz) dz + \right. \\ &\quad \left. + \int_{\delta-tx-\delta}^{-tx-\delta} \rho_2 \exp(i2\pi lz) dz + \int_{a/2-tx-\delta}^{a/2-tx} \rho_3 \exp(i2\pi lz) dz \right] \exp(i2\pi hx) dx. \end{aligned}$$

После расчета получим

$$F = \frac{\cos 2\pi l \left(\frac{a}{2} - \delta\right) - \cos \pi la}{2\pi^2 l(a-\delta)\delta} \cdot \frac{\sin \pi(h-lt)b}{\pi(h-lt)b} \cdot \frac{\sin \pi kf}{\pi kf} \quad (2)$$

Эта формула для скосенного кристаллита, плотность которого уменьшается к краям. Если плотность кристаллита всюду одинакова, то $\delta = 0$ (рис. 3, б). В этом случае

$$F = \frac{\sin \pi la}{\pi l^2 a} \cdot \frac{\sin \pi(h-lt)b}{\pi(h-lt)b} \cdot \frac{\sin \pi kf}{\pi kf}. \quad (3)$$

Формула (3) ясно показывает, в чем различие структурных факторов прямого и скосенного кристаллитов. Для кристаллита в форме прямого параллелепипеда $t = 0$ и максимумы F расположены на трех координатных осях. У косого кристаллита одна из линий максимума расположена не на координатной оси, а определяется условием $h = lt$ (второй член в (3)). Такая линия, очевидно, перпендикулярна скосенной грани кристаллита, аналогично тому, как в случае прямоугольного кристаллита все линии максимальных значений F также перпендикулярны к граням. Поскольку положение линии $h = lt$ зависит от ϕ и она проходит под углом к координатной оси, это может объяснить смещение максимума от меридиана рентгенограммы и появление четырехточки вместо меридионального штриха. То же самое, конечно, относится и к общей формуле (2).

Для практических расчетов по (2) введем ряд обозначений. Обозначим через c среднее расстояние между центрами кристаллитов вдоль оси z . Если Z — средний размер аморфных участков также вдоль z , то $c = a + Z$ (рис. 3, г). Далее обозначим:

$$\varepsilon = \frac{\delta}{a}, \quad a = \frac{a}{Z}, \quad y = 2\pi lZ = 2\pi Z \frac{\sin 2\theta}{\lambda}. \quad \text{Тогда}$$

$2\pi la = ay$, аналогично обозначениям, использованным ранее [8, 9]. Теперь формулу (2) для F можно записать в виде

$$\begin{aligned} F &= \frac{2 \left\{ \cos \left[\frac{ay}{2} (1 - 2\varepsilon) \right] - \cos \frac{ay}{2} \right\}}{(ay)^2 \varepsilon (1 - \varepsilon)} \times \\ &\quad \times \frac{\sin \left[\frac{ay}{2} \frac{bt}{a} \left(\frac{h}{lt} - 1 \right) \right] \sin \left(\frac{ay}{2} \frac{k}{lt} \frac{ft}{a} \right)}{\frac{ay}{2} \frac{lt}{a} \left(\frac{u}{lt} - 1 \right) \frac{ay}{2} \frac{k}{lt} \frac{ft}{a}} \quad (4) \end{aligned}$$

Отметим, что для $\varepsilon = 0,5$ первый сомножитель в (4) принимает простой вид $\sin^2\left(\frac{ay}{4}\right)/\left(\frac{ay}{4}\right)^2$. Запись F в виде (4) удобна тем, что выражает

интенсивность в любой точке через координату $ay \sim l$ и отношение других координат h/l и k/l . Предположим теперь, что длины всех кристаллитов неодинаковы и распределены равномерно в интервале от $a - \Delta$ до $a + \Delta$. Расчет, аналогичный сделанному ранее [9], приводит к выводу, что средняя величина \bar{F} равна gF , где $g = \frac{\sin \beta y}{\beta y}$, $\beta = \Delta/Z$. При расчете предполагается, что грани всех кристаллитов, расположенных вдоль одной фибреллы, остаются параллельными друг другу (рис. 3, 2). Из (2) легко видеть, что, если кристаллиты повернуты произвольно вокруг z , второй сомножитель в (2), а с ним и вся величина F уменьшаются. Усреднение по поворотам сильнее сказывается для малых h , т. е. вблизи меридиана, и для больших l . Поэтому мы будем в дальнейшем рассчитывать только модель с параллельными кристаллитами. После получения формулы для \bar{F} , для вычисления интенсивности I (1) необходимо выбрать функцию I_1 . Поскольку нашей целью является анализ влияния формы частиц на функцию \bar{F} , выбор того или иного вида I_1 не имеет в данном случае решающего значения. Для вычисления I_1 можно использовать интерференционную функцию, полученную в предположении о статистическом распределении центров кристаллитов вдоль z [9].

$$I_{ct} = \frac{1 + y^2 - g^2}{1 + y^2 + g^2 - 2g(\cos ay - y \sin ay)} \quad (5)$$

Может быть применена также другая функция — I_Γ , выведенная в предположении о распределении центров кристаллитов в соответствии с функцией Гаусса

$$I_\Gamma = \frac{1 - g^2 \exp(-\gamma^2 y^2)}{1 + g^2 \exp(-\gamma^2 y^2) - 2g \cos[y(a+1)] \exp(-0,5 \gamma^2 y^2)} \quad (6)$$

Здесь γ — параметр, определяющий ширину максимума гауссовой функции, которая характеризует распределение длин Z аморфных промежутков [11].

Практически расчет $|\bar{F}|^2$ и I (1) проводится следующим образом. Вначале выбирается значение основного параметра bt/a , а также величина ε . Затем для $k=0$ рассчитывается величина $F^2(ay)$ при различных значениях h/l (4). В результате получаются сечения hl функции F^2 . Аналогично вычисляются сечения F^2 для значений $k/lk \neq 0$ при различных bt/a . Таким образом получается вся совокупность значений F^2 , распределенных по прямым $h/l = \text{const}$ и $k/l = \text{const}$. Этот способ расчета удобен тем, что максимумы тоже находятся на прямой $h/l = 1$. Умножив F^2 на I_1 [5, 6], значения которой не зависят от h и k , мы получим все необходимые значения функции интенсивности I (1) в различных сечениях, проходящих через l .

Для графического изображения распределения интенсивности вначале были построены графики $I(ay)$ для различных прямых h/l и k/l . Затем с помощью этих кривых строили диаграммы интенсивности, которые представляют собой различные сечения I .

На этих диаграммах значения I откладывали на прямых $h/l = 0$, $t/2$, $3/4t$, t , $5/4t$, $3/2t$ и $2t^*$. При рассмотрении диаграмм надо иметь в виду,

* На всех теоретических диаграммах по осям l и h отложены значения ay/l в одинаковом масштабе.

что они имеют различный вид в зависимости от выбора t . На рис. 4—5 все диаграммы построены для величины $2\varphi = 45^\circ$ и соответственно $t = 0,415$. Линии на диаграммах проведены через точки с одинаковым значением интенсивности, которое указано на рисунках. Максимальная интенсивность во всех случаях принята за единицу. Основной дифракционный максимум

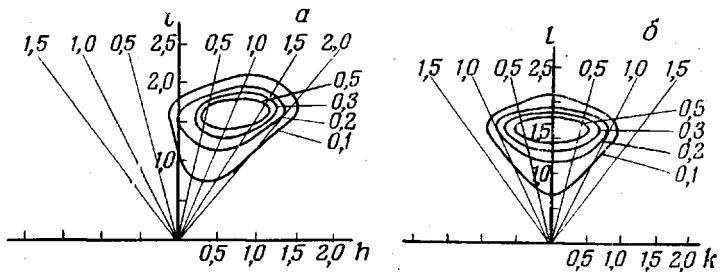


Рис. 4. Два сечения неусредненной функции интенсивности:
а — сечение lh ; б — сечение lk

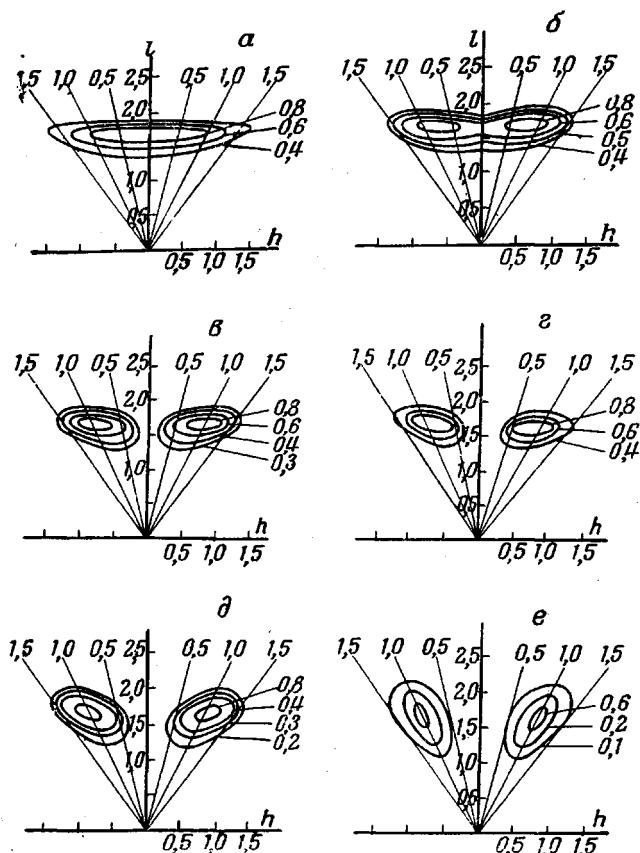


Рис. 5. Диаграммы распределения интенсивности при значениях параметров: $\varepsilon = 0,5$, $I_{ct} = 5$, $\alpha = 5$, $\beta = 1$; значений $\frac{bt}{a} = \frac{ft}{a}$ соответственно равны:
а — 0,6; б — 0,8; в — 1,0; г — 1,2; д — 1,4; е — 2,0

расположен в области $ay \sim 1,6$. Центральную область на точечных малоугловых рентгенограммах обычно наблюдать трудно, поскольку она закрыта ловушкой первичного пучка. Эта область на диаграммах соответствует значениям $ay < 0,6 - 0,7$. В качестве примера на рис. 4, а изображено сечение

ние hl функции I , вычисленное для $bt/a = 0,8$ и $\varepsilon = 0,5$. При расчете использована функция $I_{\text{ст}}$, $a = 3$, $\beta = 0$. Это сечение несимметрично относительно l , а центр максимума находится на прямой $h/l = t$. Другое сечение lk этой же функции изображено на рис. 4, б. Как видно из рисунка, это сечение дает симметричное распределение интенсивности, максимум которой находится на меридиане. Очевидно, в других сечениях, проходящих через l , максимумы будут смещаться от меридиана к прямой $h/l = t$.

Различные сечения I соответствуют съемкам образца при различных поворотах его вокруг оси z . Поэтому диаграмма рис. 4, а соответствует случаю двухточечной малоугловой рентгенограммы. Образцы, дающие двухточку, должны обладать текстурой плоскостного типа, поскольку в этом случае при различных поворотах относительно плоскости получаются различные рентгенограммы. Одна фибрillardа, для которой производились расчеты, может служить моделью плоскостной текстуры (рис. 3, ε). Однако большинство полимерных образцов обладает не плоскостной, а аксиальной текстурой, которая характерна тем, что структура симметрична относительно оси z и все повороты образца вокруг этой оси приводят к одинаковым рентгенограммам. Моделью аксиальной текстуры должна быть уже не одна фибрillardа, а набор таких фибрillard, произвольно повернутых вокруг z . Для расчета распределения интенсивности в этом случае необходимо усреднить распределение интенсивности, полученное для одной фибрillardы, по поворотам вокруг z . Такое усреднение проводили для каждого значения al по 8 сечениям, соответствующим поворотам на 45° . Как показала проверка, такое количество точек для усреднения достаточно, поскольку I плавно меняется при повороте. На рис. 5 показаны диаграммы функции интенсивности $I_{\text{ср}}$, усредненной по поворотам вокруг оси фибрillardы. Из рассмотрения формул для F (3, 4) очевидно, что основной параметр, отражающий влияние формул кристаллита на распределение интенсивности bt/a . На рис. 5 приведены также диаграммы интенсивности серии функции $I_{\text{ср}}$, отличающихся друг от друга только величиной bt/a . Все параметры, кроме bt/a , при расчете не менялись. Расчеты проведены для двух функций $I_{\text{ст}}$. Диаграммы интенсивности представляют собой сечения $I_{\text{ср}}$ произвольной плоскостью, проходящей через z . Как видно из рис. 5, при увеличении bt/a происходит характерное изменение картины малоуглового рассеяния. При малой величине $bt/a (< 0,6)$ максимум интенсивности остается на меридиане, что соответствует обычному штриху на малоугловой рентгенограмме рис. 5. При увеличении bt/a до 1,0 максимумы передвигаются вдоль слоевой линии до тех пор, пока его центр не оказывается на линии $h/l = t$, соответствующей максимальному значению F^2 . Область максимальной интенсивности, по-прежнему, лежит вдоль слоевой линии, перпендикулярной меридиану. Эти диаграммы, очевидно, соответствуют четырехточечной рентгенограмме. При дальнейшем увеличении параметра bt/a область максимума постепенно отклоняется от слоевой линии и переходит в овальный участок, вытянутый вдоль линии $h/l = t$. При этом происходит постепенный поворот рефлекса от слоевой линии к радиальному направлению. В промежуточном положении образуется наклонная четырехточка, когда рефлекс отклоняется от слоевой линии и направлен также под углом к радиусу — (рис. 5, г, д). Такая наклонная четырехточечная рентгенограмма соответствует значениям $bt/a \sim 1,0 - 1,4$.

Промежуточный случай с $bt/a \sim 1,0 - 1,4$ характерен также тем, что сам рефлекс, определяемый областью максимальной интенсивности, имеет овальную форму, в то время как при малых или больших значениям параметра bt/a рефлекс вытянут вдоль слоевой линии или вдоль радиуса. Диаграммы, приведенные на рис. 5, характеризуют влияние на распределение интенсивности основного параметра bt/a . Что касается других параметров, то величины a и β важны, в основном, для функции $I_{\text{ст}}$. При уменьшении a или увеличении β максимум $I_{\text{ст}}$ расширяется и немного сдвигается [9]. Основной эффект уменьшения a или увеличения β заключается в росте ин-

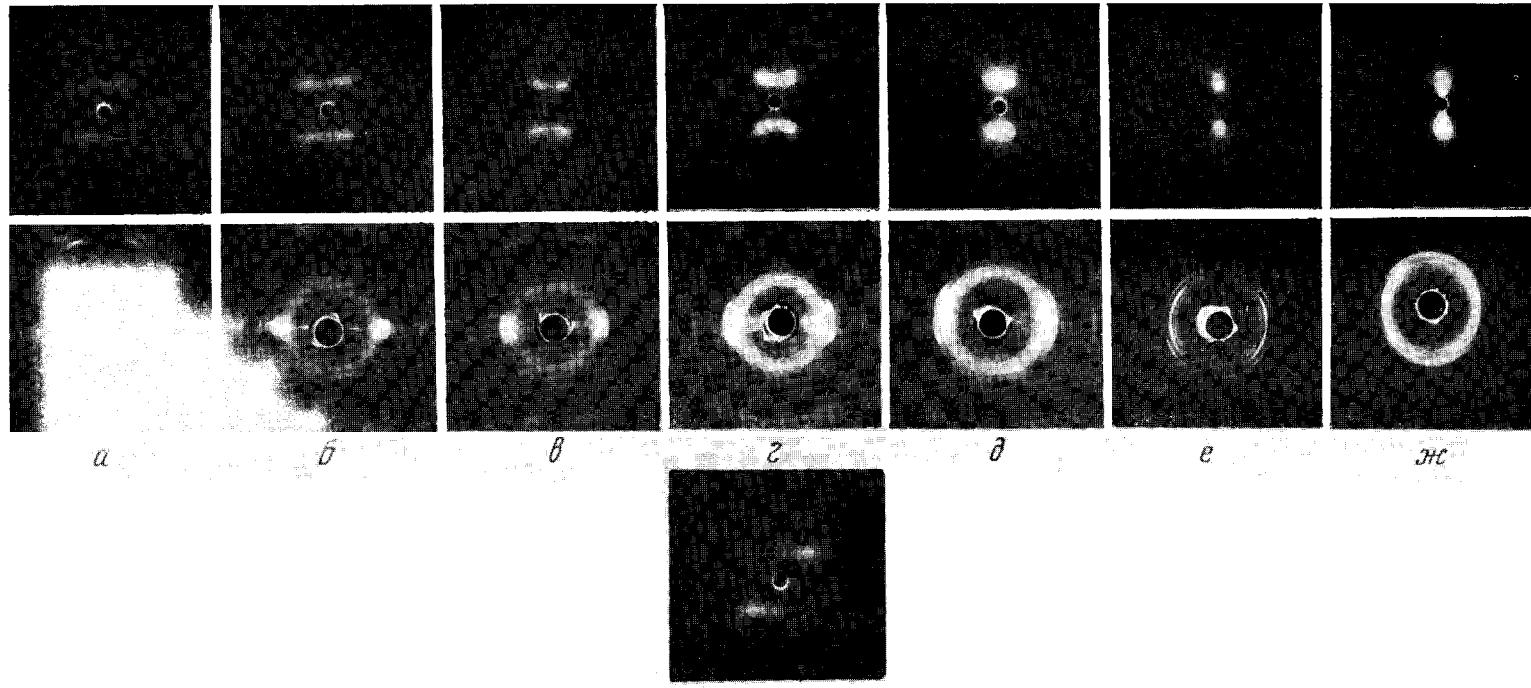


Рис. 6. Рентгенограммы в малых углах (верхний ряд) и в больших углах (нижний ряд) пленок полиэтилена после усадки; степень усадки:
а — 0; б — 10; в — 25; г — 40; д — 48; е — 70; ж — 75%; з — двухточечная малоугловая рентгенограмма

тенсивности при малых значениях bt/a на линии $t = 0$, соответствующей меридиану рентгенограммы. К такому же результату приводит и уменьшение величины ε . Увеличение интенсивности на линии $t = 0$ на некоторых диаграммах является результатом того, что интенсивность на меридиане не участвует в процессе усреднения при переходе к аксиальной текстуре. Величина интенсивности на других линиях, в том числе на линиях максимума, при усреднении сильно падает. На диаграммах неусредненной функции в сечении hl (рис. 4, а) центр рефлекса даже при малых значениях bt/a находится на прямой $h/l = t$. В случае аксиально-усредненной структуры интенсивность при усреднении уменьшается пропорционально величине h/l . Поэтому максимум рефлекса при малых значениях bt/a остается на меридиане и только при $bt/a \sim 1,0$ его центр смещается на прямую $h/l = t$ (рис. 5, в, г). Это обстоятельство объясняет тот факт, что двухточка может образоваться в случае плоскостной текстуры при небольших величинах bt/a . При переходе от плоскостной текстуры к аксиальной из двухточки не всегда возникает четырехточка, поскольку для последней необходимы большие значения bt/a . Значения параметра ft/a не могут существенно изменить вида диаграммы, так как третий сомножитель в (4) существует только в усреднении интенсивности. В большинстве случаев мы принимали $ft/a = bt/a$ из соображений симметрии.

Таким образом, рассмотрение расчетных диаграмм интенсивности показывает, что увеличение только одного параметра bt/a от 0,6 до 2,0 может объяснить появление малоугловых рентгенограмм с рефлексами различного вида. При увеличении bt/a в случае аксиальной текстуры происходит постепенный переход от штриха к четырехточке и далее к рентгенограмме типа наклонной четырехточки. При больших значениях $bt/a \sim 1,7 - 2,0$ образуется рефлекс радиального типа, расположенный под углом к меридиану вдоль линии $h/l = t$. Если углы не меняются (t — постоянно), то увеличение bt/a означает просто рост поперечных размеров частицы — кристаллита. Кристаллита как бы растут вбок, постепенно превращаясь при больших значениях bt/a из параллелепипедов в пластины — ламелли. Вся фибрilla при больших значениях bt/a переходит в пачку пластин, уложенных друг на друга. Промежутки между ними, по-прежнему, являются аморфными областями с меньшей плотностью. На малоугловых рентгенограммах не встречаются рефлексы, соответствующие большим значениям φ и $t = tg \varphi$. Поэтому изменение скоса кристаллитов не может в значительной степени затормозить процесс перехода от параллелепипеда к пластине, вызывающий увеличение bt/a и изменение вида малоугловых рефлексов. Следует отметить, что форма рефлекса при постоянном bt/a зависит от величины t . Например, уменьшая t , можно значительно увеличить наклон четырехточки. Кроме того, при очень малых значениях t , когда вся интенсивность сосредоточена около меридиана, рефлекс радиального типа может быть получен на меридиане при различных значениях bt/a .

Структурные изменения при отжиге ориентированных пленок. Температурные исследования больших периодов в ориентированных полимерах показали, что в процессе отжига происходят сложные обратимые и необратимые изменения в структуре полимеров [13 и 16]. При этом изменение большого периода происходит в процессе стжига без усадки. В результате не изменяется текстура кристаллитов в образце и одновременно сохраняется характер малоуглового рефлекса в виде штриха на меридиане [12]. В настоящей работе изучены структурные изменения при отжиге и частичной усадке. Образцы для исследования готовили следующим образом. Пленки полиэтилена высокого давления растягивали при 20° на 600 %. После этого образцы отжигали в рамке при 110° в течение 1 часа. Во время отжига происходила усадка образца, величину которой фиксировали рамкой. Рентгеновскую съемку образцов проводили при комнатной температуре. Рентгенограммы в больших и малых углах были полу-

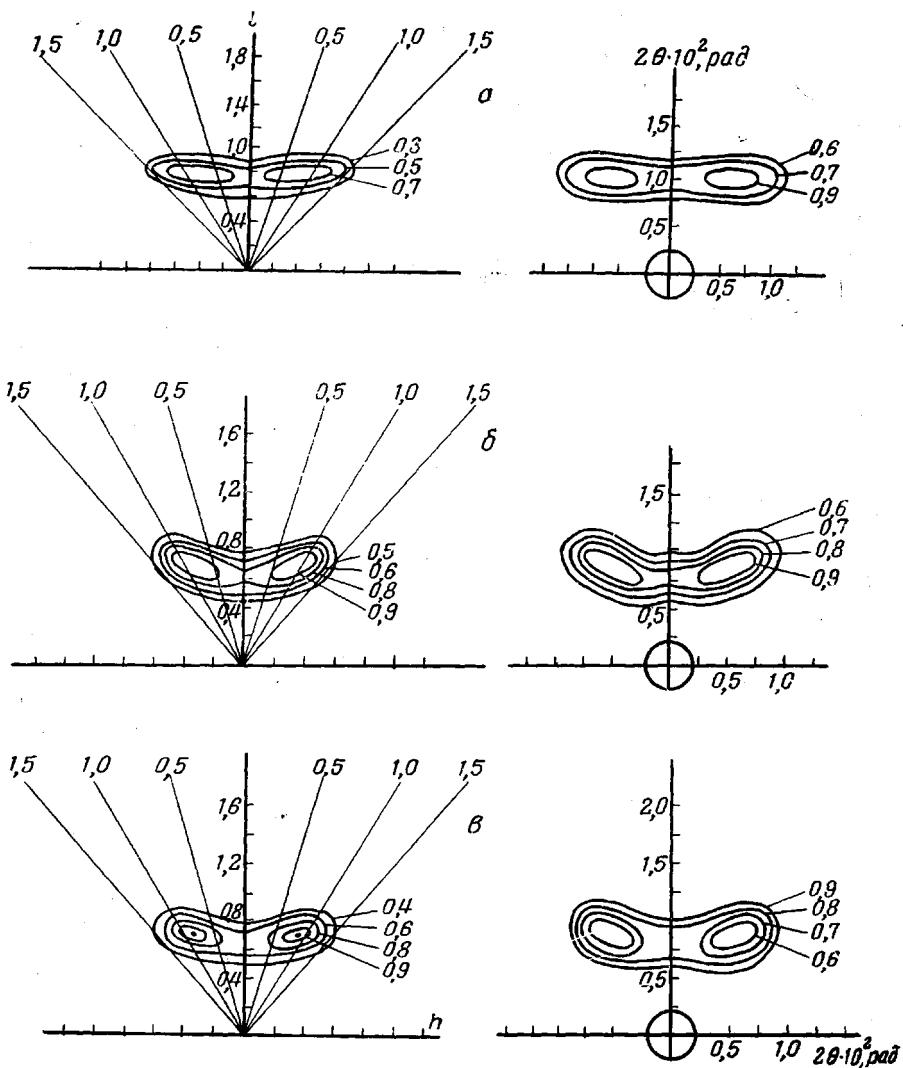


Рис. 7. Теоретические (слева) и экспериментальные (справа) диаграммы интенсивности. Экспериментальные диаграммы получены фотометрированием малоугловых рентгенограмм (рис. 6)

Теоретические диаграммы рассчитаны при значениях параметров

$$\frac{bt}{a} = \frac{ft}{a}, \quad \epsilon = 0.5;$$

$$a = \frac{bt}{a} = 0.8, \quad I_{\Gamma}, \quad \alpha = 5, \quad \beta = 1, \quad b/a = 1.28;$$

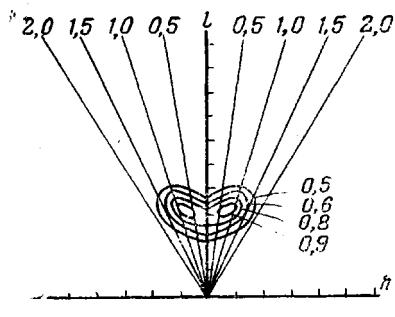
$$\epsilon - \frac{bt}{a} = 1.0, \quad I_{\Gamma}, \quad \alpha = 3, \quad \gamma = 2.46, \quad b/a = 1.75;$$

$$\epsilon - \frac{bt}{a} = 1.4, \quad I_{\Gamma}, \quad \alpha = 1, \quad \gamma = 2.18, \quad b/a = 2.72;$$

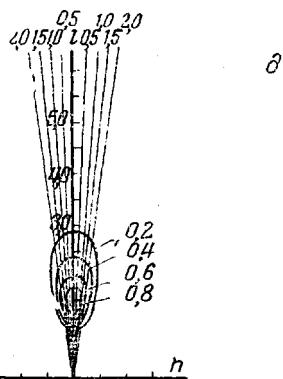
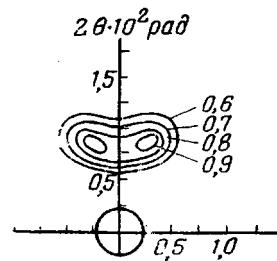
$$\epsilon - \frac{bt}{a} = 1.0, \quad I_{\Gamma}, \quad \alpha = 3, \quad \gamma = 2.46, \quad b/a = 3.33;$$

$$\epsilon - \frac{bt}{a} = 0.3, \quad I_{\Gamma}, \quad \alpha = 1, \quad \gamma = 4.12, \quad b/a = 4.70;$$

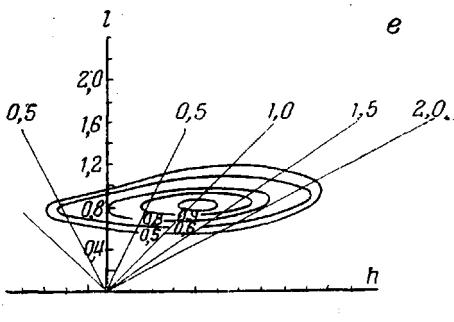
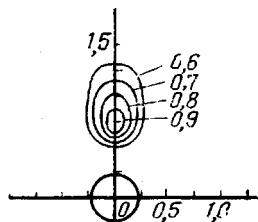
$$\epsilon - \frac{bt}{a} = 0.6, \quad I_{\Gamma}, \quad \alpha = 1, \quad \gamma = 4.12$$



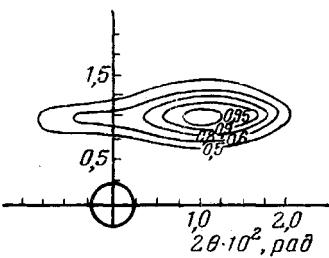
ϵ



δ



ϵ



чены одновременно с помощью специальной рентгеновской камеры [14] (рис. 6).

Обычно на малоугловых рентгенограммах находят величину большого периода и для четырехточечной рентгенограммы — угол, соответствующий направлению на центр рефлекса. В нашем случае эти измерения недостаточны, поскольку основной задачей является анализ формы малоуглового рефлекса, который требует более детального изучения распределения интенсивности на рентгенограмме. Для этой цели было проведено фотометрирование малоугловых рентгенограмм и затем построены экспериментальные диаграммы распределения интенсивности. Эти диаграммы, а также соответствующие теоретические диаграммы приведены на рис. 7.

Рассмотрим изменения малоугловых рефлексов, наблюдающиеся в процессе отжига и частичной усадки пленок полиэтилена (рис. 6). На рентгенограмме исходной растянутой пленки малоугловой рефлекс имеет вид штриха или слабо выраженной четырехточки с периодом $d = 155 \text{ \AA}$ и углом четырехточки $\phi \sim 45^\circ$. Рефлекс имеет слоевой характер и лежит на линии,

перпендикулярной меридиану рентгенограммы. При увеличении степени усадки основные изменения рентгенограмм состоят в том, что ближайший к меридиану конец рефлекса отклоняется в сторону центра рентгенограммы, и весь рефлекс начинает понемногу вращаться вокруг своего центра. Если сравнить рис. 6, а и 6, г, отвечающие начальному и промежуточному состояниям, то можно видеть, что рефлексы, лежавшие ранее на прямой линии по обе стороны меридиана на рис. 6, а, образуют изогнутую дугу, выпуклость которой обращена к центру рентгенограммы. Рентгенограммы рис. 6, в, г соответствуют типу, который мы назвали наклонной четырехточкой. На следующих стадиях усадки увеличивается поворот рефлекса, так что он располагается почти по направлению радиуса, идущего из центра рентгенограммы. Одновременно уменьшается угол φ (рис. 6, д), и два рефлекса по обе стороны меридиана сливаются друг с другом, образуя один рефлекс каплеобразной формы на меридиане. В процессе всего перехода величина большого периода увеличивается от 158 до 205 Å. Существенно возрастает также интенсивность малоуглового рефлекса.

Исходная рентгенограмма в больших углах соответствует *c*-текстуре, в которой оси молекул направлены вдоль оси текстуры. В процессе отжига и усадки рефлексы 200 расщепляются в виде четырехточки и начинают двигаться от экватора к меридиану рентгенограммы. В результате центр рефлекса 200 оказывается около меридиана, что соответствует образованию *a*-текстуры кристаллитов. Следовательно, при усадке наряду с изменением малоугловых рентгенограмм происходит переход от *c*-текстуры к *a*-текстуре кристаллитов. Образование *a*-текстуры соответствует малоугловой рефлекс шаровой формы (рис. 6, ж) [6, 7]. Итак, приведенная на рис. 6 серия малоугловых рентгенограмм дает характерный пример постепенного перехода от четырехточечной слоевой рентгенограммы к радиальному рефлексу на меридиане. Промежуточным этапом этого периода является наклонная четырехточка, которая образуется при небольшой степени усадки (рис. 6, в, г). Путь перехода от штриха и четырехточки к рефлексам радиального типа может быть различным в зависимости от условий перехода и исходной структуры образца. Одной из основных особенностей описанного выше превращения является то, что ось текстуры не меняет своего направления при усадке образца.

Обсуждение результатов

В предыдущих разделах были получены теоретические, а затем экспериментальные распределения интенсивности для различных видов малоугловых рентгенограмм ориентированных полимеров. Сравнивая экспериментальные диаграммы с теоретическими (рис. 7), можно сразу отметить, что общий характер изменения вида рефлексов в обоих случаях одинаков. Основное изменение, происходящее при усадке, заключается в том, что четырехточка превращается вначале в наклонную четырехточку, а затем в шаровой, радиальный рефлекс (рис. 7, д). Аналогичные превращения происходят и при изменении параметра bt/a на рис. 5. Для более детального сравнения был дополнительно построен ряд теоретических диаграмм. Величины φ и t определяли вначале по экспериментальной диаграмме. Теоретическую диаграмму строили для экспериментального значения t . Выбор величин bt/a и функций I_{ct} или I_r производился таким образом, чтобы добиться максимального соответствия между теорией и экспериментом. В основном были использованы функции I_r , поскольку они дают более четко выраженную наклонную четырехточку. Как видно из рис. 7, теоретические и экспериментальные диаграммы весьма похожи друг на друга, хотя для некоторых контуров существенно различаются сами значения интенсивности. Как мы уже отмечали, в процессе усадки t уменьшается. Параметр bt/a сначала растет до 1,4, а затем падает до 0,3. Если рассчитать

величину b/a , характеризующую форму кристаллита, то окажется, что в процессе усадки происходит непрерывный рост b/a от 1,3 до 4,7 (рис. 7). Таким образом, можно отметить, что теоретические диаграммы, построенные для различных значений t и bt/a , достаточно хорошо описывают изменения малоугловых рентгенограмм в процессе усадки. Как мы уже отмечали, изменение bt/a и, особенно, быстрый рост b/a показывает, что кристаллит из параллелепипеда постепенно превращается в пластину. Малоугловой рефлекс радиального типа в усаженном образце является результатом дифракции на системе пластин.

Все экспериментальные и теоретические диаграммы, которые сравнивались на рис. 7, $a - \delta$, относятся к случаю аксиальной текстуры. Представляет интерес провести сравнение также и для случая двухточечной рентгенограммы, связанной с плоскостной или неполной аксиальной текстурой кристаллитов. Образец для получения двухточечной рентгенограммы был приготовлен следующим образом. Пленку полиэтилена растягивали до образования c -текстуры (600%). Затем из вытянутой пленки вырезали образец под углом около 45° к оси текстуры. Этот образец вновь растягивали до максимальной величины и отжигали без усадки. Сравнение рентгенограмм в больших углах, снятых в «лоб» и в «бок», показывает, что интенсивность рефлекса 200 на этих рентгенограммах различна. Вектора H_{200} ориентируются преимущественно в плоскости пленки. Преимущественная ориентация 200 свидетельствует, что в образце существует неполная аксиальная или небольшая плоскостная ориентация кристаллитов. Для моделирования двухточечной малоугловой рентгенограммы было рассчитано сечение hl неусредненной функции I для $bt/a = 0,6$ (рис. 7, e). Величина $t = 1$ была взята из экспериментальной диаграммы. Сравнение теоретической и экспериментальной диаграмм, приведенных на рис. 7, e , показывает, что положение контуров интенсивности на обеих диаграммах примерно одинаково. Следовательно, и в случае конкретной двухточечной диаграммы подбором соответствующих параметров можно добиться достаточно хорошего подобия теоретических и экспериментальных диаграмм интенсивности.

Таким образом, дифракция на линейной системе кристаллитов может достаточно просто объяснить происхождение, форму и взаимные превращения целого ряда малоугловых рефлексов ориентированных полимеров. С помощью этой модели можно дать простую структурную интерпретацию различных видов рефлексов — тангенциальных и радиальных, которые приведены в начале этой статьи (рис. 1, 2). Во всех случаях причиной появления малоугловых рефлексов является дифракция на линейной системе кристаллитов, ось которой параллельна оси текстуры. Разная форма рефлексов объясняется изменением формы и размеров кристаллитов. Основную роль в характере распределения интенсивности играет параметр bt/a . Поскольку в реальных случаях t ограничено, то вид рентгенограмм зависит от отношения размеров b/a , т. е. от степени вытянутости кристаллита поперек оси периода. На рис. 8 показаны различные виды рефлексов и структурная модель, объясняющая их происхождение. Обычный меридиональный рефлекс связан с прямоугольной формой кристаллитов или со склоненными кристаллитами при $bt/a \sim 0,3 - 0,6$. При $t < 1$ ($\phi < 45^\circ$) это означает, что штрих соответствует $b/a \sim 0,3 - 0,6$. Если поперечные раз-

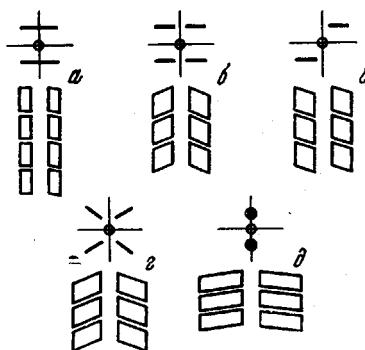


Рис. 8. Структурные модели и схемы соответствующих малоугловых рентгенограмм. Структуры с осевой текстурой:

a — штрих; b — четырехточка; c — наклонная четырехточка; d — двухточка (плоскостная текстура)

меры кристаллитов увеличиваются, то в случае аксиальной текстуры возникает четырехточка, а в случае плоскостной — двухточечная рентгенограмма. При этом, для возникновения четырехточки необходима большая асимметрия кристаллитов. Величина bt/a для четырехточки 0,6—1,0 и для двухточки — 0,3—0,8. При дальнейшем увеличении bt/a должна появиться наклонная четырехточка ($bt/a \sim 0,8 - 1,4$ для разных I_1). Рефлекс радиального типа не на меридиане появляется при больших значениях $bt/a \sim 1,7 - 2,0$. Однако на меридиане и около него этот рефлекс может возникнуть при различных значениях bt/a — от 0,3 до 2,0. Поскольку t вблизи меридиана очень мало, этот рефлекс во всех случаях соответствует большим значениям b/a .

Рефлексы второго, радиального типа, дают обычную величину периода, несколько большую, чем в случае штриха и четырехточки. Если величина c не уменьшается, то переход от штриха или четырехточки к радиальному рефлексу должен сопровождаться увеличением объема кристаллитов. Этим обстоятельством можно объяснить сравнительно большую интенсивность радиальных рефлексов. Остановимся в связи с этим подробнее на интенсивности малоугловых рефлексов. При интерференции на частицах любого типа интенсивность всегда можно записать в виде $I = kI_eNm^2F^2I_1$. В такой формуле F^2 — структурный фактор, рассчитанный на единицу массы частицы, I_1 — интерференционная функция, зависящая от расположения центров частиц и рассчитанная на одну частицу, N — число частиц, m — масса частицы, I_e — рассеяние одним электроном и k — постоянная для перевода единиц массы в количество электронов. При применении к нашему случаю N — число кристаллитов и m — избыток массы кристаллита по сравнению с аморфным участком того же размера. Из формулы следует, что при постоянном Nm I растет пропорционально m . Тогда при постоянной кристалличности интенсивность увеличивается пропорционально массе одного кристаллита. Это положение, хорошо известное для диффузного малоуглового рассеяния, справедливо и для интерференционных максимумов, если, конечно, при переходе к более крупным не меняется существенно величина F^2I_1 . Поэтому дифракция на больших пластинах в случае радиального рефлекса должна давать значительно более интенсивные максимумы, чем дифракция на параллелепипедах с небольшими поперечными размерами. Наоборот, можно сказать, что большая интенсивность радиальных рефлексов является доводом в пользу модели с большими кристаллитами, поскольку большая ширина интерференционного максимума не дает возможности предполагать, что увеличение интенсивности произошло за счет увеличения максимума I_1 .

Итак, можно считать, что рефлексы второго типа (шаровые или радиальные) являются характерными для ламеллярной, плоскостной структуры. В ряде работ для объяснения малоугловых рефлексов была предложена и рассчитана модель структуры, состоящей из паракристаллических слоев. В системе таких слоев выделяются более «гладкие» области, размер которых коррелируется с длиной штриха на малоугловой рентгенограмме [2, 5, 15]. По нашему мнению, в случае рефлексов второго рода можно более или менее уверенно говорить о существовании слоев-ламелл. Если же мы наблюдаем обычный меридиональный рефлекс первого типа, то с точки зрения дифракции такую структуру следует скорее называть фибрillлярной, а не ламеллярной. Вероятно эти два типа рефлексов могут служить признаком фибрillлярных и ламеллярных структур, а переход штриха к четырехточке и дальше к шаровому (радиальному) рефлексу, очевидно, является следствием перехода структуры из фибрillлярной в слоевую.

В заключение авторы выражают благодарность проф. А. И. Китайгородскому за обсуждение работы и полезные советы.

Выводы

1. Проведен расчет дифракции на линейной системе частиц — кристаллитов. Показано, что учет формы кристаллитов при дифракции дает возможность объяснить различные виды рефлексов на малоугловых рентгенограммах ориентированных полимеров.

2. Изучена дифракция в больших и малых углах от серии пленок полиэтилена, полученных в процессе отжига и частичной усадки.

3. Сравнение теоретических и экспериментальных диаграмм распределения интенсивности показывает, что основной причиной изменения формы рефлексов при отжиге является рост размеров кристаллита поперек оси текстуры, т. е. образование кристаллитов в форме пластин.

4. Предложена структурная схема для объяснения происхождения различных видов малоугловых рефлексов.

Институт элементоорганических соединений
АН ССР

Поступила в редакцию
29 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цвянкин, Ю. М. Петров, Высокомолек. соед., 3, 1428, 1961.
2. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 199, 136, 1964.
3. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 226, 30, 1968.
4. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968, стр. 383.
5. R. Bonart, R. Hosemann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 180, 16, 1962.
6. К. Kobayashi, T. Nagasawa, J. Polymer Sci., C15, 163, 1966.
7. Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., A9, 2668, 1967.
8. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, стр. 208.
9. Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 2083, 1964.
10. Д. Я. Цвянкин, Кристаллография, 12, 555, 1967.
11. Д. Я. Цвянкин, Кристаллография, 14, 431, 1969.
12. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., 7, 1848, 1965.
13. K. O'Zeeagh, R. H. Geil, J. Makromolek. Sci., B1, 147, 1967.
14. В. И. Герасимов, Д. Я. Цвянкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
15. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 194, 97, 1964.
16. J. L. Hay, A. Keller, J. Mater. Sci., 1, 41, 1966; 2, 538, 1967.

EFFECT OF SHAPE OF THE CRYSTALL ON LOW ANGLE X-RAY PATTERN

V. I. Gerasimov, D. Ya. Tsvankin

Summary

For the sake of structural interpretation of the patterns on low-angle X-ray diagrams, calculation of diffraction on linear system of particles (crystallites) has been carried out. Variation of shape of the crystallites may cause different types of the reflexes, e. g. four-point patterns. On X-ray diagrams of polyethylene films subjected to annealing and partial shrinkage the pattern is changed from the four-point one to the inclined four-point and even to the radial pattern. Comparison with the theoretical diagrams shows, that reason of the transition is the growth of the crystallites across texture axis and thus rising of plate-like crystallites. Structural models for explanation of different low angle patterns have been proposed. The group of the reflexes of radial type probably related to diffraction on the system of plate-like crystallites has been marked out.