

УДК 541.6:539.2

**ОЦЕНКА ПОПЕРЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ ФИБРИЛЛОПОДОБНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ**

*M. A. Гезалов, B. C. Куксенко, A. I. Слуцкер*

Все более выясняющаяся важность роли надмолекулярной структуры в определении свойств полимеров [1—3] стимулирует поиски новых возможностей измерения параметров этой структуры. Наиболее хорошо в настоящее время изучена надмолекулярная структура ориентированных кристаллических полимеров. Именно при их изучении стали очевидными широкие возможности метода рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами (РМУ) для исследования полимеров. Обнаруженное этим методом для большинства синтетических полимеров дискретное рассеяние [4, 5] свидетельствует о наличии сверхпериодичности рассеивающей способности в направлении оси ориентации («большие периоды»). При всем обилии моделей, объясняющих существование больших периодов [5—8], их интерпретация во всех случаях основывается на представлении о вариации плотности, обусловленной чередованием в образцах, дающих эффекты РМУ, менее упорядоченных (аморфных) и более упорядоченных (кристаллических) областей.

Согласно общепринятым представлениям и терминологии, ориентированные кристаллические полимеры представляют собой совокупность вытянутых вдоль оси ориентации «стопок» из кристаллитов, «прослоенных» аморфными участками (рис. 1). Эти стопки, выявляющиеся с различной четкостью в различных полимерах и имеющие поперечник в десятки — сотни ангстрем и длину в тысячи ангстрем, называют фибрillоподобными элементами структуры или просто «фибрillами», а саму надмолекулярную структуру — фибрillяроподобной или фибрillярной.

Естественным является интерес к оценке такой характеристики этой структуры, как поперечные размеры фибрilla  $D$ , так как без указания этой характеристики описание структуры данного полимера будет неполным.

Имеется ряд возможностей оценки поперечного размера фибрilla, основанных на методах электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

Для ориентированных полимеров электронная микроскопия лучше всего «показывает» именно саму фибрillярность [8, 9], а внутреннее строение фибрilla («большие периоды») только-только начинает выявляться этим методом [10, 11]. Но метод электронной микроскопии требует сложного препарирования полимерного образца, и хотя он несомненно дает правильный порядок значений поперечных размеров фибрilla, но в большей точности здесь быть уверенным трудно.

Рентгенодифракционные методы оценки  $D$  делятся на большеугловые и малоугловые. Используя большеугловые рефлексы в экваториальной области текстур-рентгенограммы ориентированного кристаллического полимера, можно оценить размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном оси ориентации полимера по ширине контура рефлексов [12]. Этот метод, давая правильный порядок значений  $D$ , не может претендовать на большую точность, так как если оценка размера кристаллитов и произведена с достаточной точностью (по двум или более порядкам отражения для учета влияния искажений решетки на ширину рефлексов), то остается неясным соотношение размера области когерентного рассеяния (а именно она и определяется большеугловыми рефлексами) и эффективной ширины фибрilla. Эта область может как составлять часть  $D$ , так и превышать  $D$ , переходя в соседнюю фибрillу.

Более надежными представляются методы, основанные на дифракции рентгеновых лучей под малыми углами. Здесь для оценки ширины фибрilla существует ряд способов. Можно направить первичный пучок так, чтобы он проходил через образец

вдоль оси ориентации («съемка в торец»). Тогда в ряде случаев удается наблюдать дифракционное кольцо вокруг первичного пучка, появляющееся за счет интерференции волн, рассеиваемых каждой фибрillой как структурной единицей. По угловому положению максимума интенсивности в дифракционном кольце рассчитывается расстояние между осями фибрill, что равно диаметру фибрill. Подобные исследования описаны в [6, 13]. К сожалению, этот способ может быть использован не часто, так как далеко не всегда оказывается достаточным электронный контраст (разность

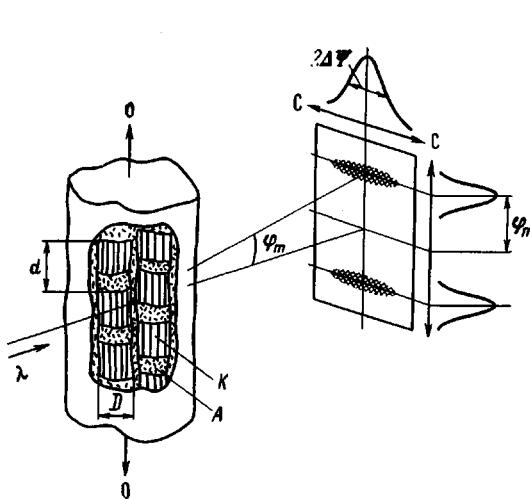


Рис. 1

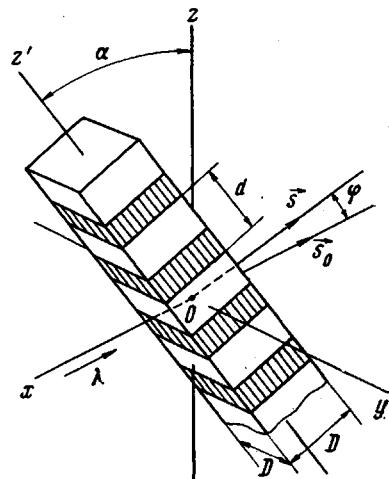


Рис. 2

Рис. 1. Схема надмолекулярной структуры ориентированных кристаллических полимеров и малоугловая дифракция на ней:  
0—0 — ось ориентации; К — кристаллит; А — аморфная прослойка; D — поперечный размер фибрillы; d — большой период; 2Δφ — полуширина рефлекса вдоль слоевого направления С — С; φ<sub>m</sub> — угловое положение максимума рефлекса

0—0 — ось ориентации; К — кристаллит; А — аморфная прослойка; D — поперечный размер фибрillы; d — большой период; 2Δφ — полуширина рефлекса вдоль слоевого направления С — С; φ<sub>m</sub> — угловое положение максимума рефлекса

Рис. 2. Идеализированная модель фибрillоподобного элемента структуры (стопка):  $\vec{s}$  и  $\vec{s}'$  — волновые векторы падающей и рассеянной волны соответственно;  $\alpha$  — угол наклона стопки

электронной плотности фибрillы и межфибрillарной области) или не всегда имеет место необходимая регулярность в поперечной гетерогенности ориентированного полимера.

Другой способ в рамках метода РМУ использует продольную аморфно-кристаллическую гетерогенность фибрill — большие периоды. Если пропускать сквозь образец перпендикулярно оси ориентации рентгеновский пучок, то за счет больших периодов (представляющих собой подобие одномерной дифракционной решетки) возникают меридиональные слоевые рефлексы (рис. 1). По угловому расстоянию максимума интенсивности рефлекса от центра рентгенограммы ( $\phi_m$ ) легко определить величину большого периода ( $d$ ) по соотношению  $d = \lambda / \phi_m$ , где  $\lambda$  — длина волны излучения [14]. А угловой размер самого рефлекса вдоль направления слоевой линии (С — С на рис. 1) позволяет оценить поперечный размер фибрillы, пользуясь простым соотношением [14]

$$D \approx \frac{\lambda}{2\Delta\phi},$$

где  $2\Delta\phi$  — угловая слоевая полуширина рефлекса (рис. 1).

Это уже достаточно надежная оценка. Такой способ применялся [6]. Но всегда желательно иметь возможность независимой оценки  $D$  иным способом.

Ниже рассматривается еще один малоугловой метод оценки  $D$ . Метод основан на измерении интенсивности малоуглового рефлекса при различных наклонах ориентированного образца по отношению к первичному пучку. По изменению этой интенсивности, как будет ясно ниже, и можно оценить поперечный размер фибрillы.\*

\* Влияние наклона ориентированных образцов на малоугловые рефлексы теоретически и экспериментально рассматривалось в работах [15, 16] применительно к коллагену. Однако возможности оценки поперечных размеров фибрill не анализировались.

Расчетную основу данного метода составляет рассмотрение дифракции на простейшем модельном объекте — одиночной идеальной стопке квадратного сечения, составленной из  $N$  равных структурных единиц (рис. 2). Электронная плотность стопки  $\rho$  является функцией одной пространственной координаты  $z'$  и периодически меняется по  $z'$  с периодом  $d$ , равным высоте структурной единицы, т. е.  $\rho(z') = \rho(z' + kd)$ , где  $k$  — целое число. Стопка отклоняется от перпендикулярного к первичному пучку положения на угол  $\alpha$ , причем отклонение производится так, чтобы ось стопки ( $z'$ ) оставалась в меридиональной плоскости ( $z0x$ ).

Не приводя простых выкладок, производимых по известным процедурам решения дифракционных задач [12], рассмотрим полученные результаты.

В плоскости, перпендикулярной падающему пучку (при малых углах рассеяния сферу отражения можно приближенно считать плоскостью), интенсивность рассеяния в меридиональном направлении в единицах рассеяния одним электроном имеет следующий вид

$$I(\varphi_z, \alpha) = I_0 D^4 \left[ \frac{\sin\left(\frac{\pi D}{\lambda} \varphi_z \sin \alpha\right)}{\frac{\pi D}{\lambda} \varphi_z \sin \alpha} \right]^2 \frac{\sin^2\left(N \frac{\pi d}{\lambda} \varphi_z \cos \alpha\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi d}{\lambda} \varphi_z \cos \alpha\right)} |F|^2, \quad (1)$$

где  $F = \int_0^{\infty} \rho(z) \exp\left(i \frac{2\pi}{\lambda} \varphi_z \cos \alpha\right) dz$ ;  $I_0$  — интенсивность падающего пучка;

$\varphi_z$  — угол между падающими и рассеянными лучами в меридиональной плоскости  $z0x$ .

Легко видеть, что функция интенсивности имеет максимумы при

$$\varphi_z^m = \begin{cases} n \frac{\lambda}{d}, & \alpha = 0 \\ n \frac{\lambda}{d \cos \alpha}, & \alpha \neq 0 \end{cases}, \quad (2)$$

где  $n$  — целое число, и в максимуме отражения  $n$ -го порядка

$$I_m(\alpha) = I_m(0) \left[ \frac{\sin\left(n\pi \frac{D}{d} \operatorname{tg} \alpha\right)}{n\pi \frac{D}{d} \operatorname{tg} \alpha} \right]^2, \quad (3)$$

где введено обозначение

$$I_m(0) = I_0 N^2 D^4 |F_k|^2$$

Таким образом, наклон стопки вызывает следующие изменения в дифракционной картине по сравнению с дифракцией от ненаклоненной стопки.

1. Дифракционный максимум (меридиональный слоевой рефлекс) сместится в сторону больших углов согласно соотношению (2).

2. Интенсивность дифракции в максимуме будет уменьшаться в соответствии с выражением (3). Отметим, что формула (3) справедлива для углов  $\alpha$ , начиная примерно с  $2-3$  и до нескольких десятков градусов.

Смысл зависимости интенсивности дифракции в меридиональном слоевом рефлексе от угла наклона стопки в том, что поперечный форм-фактор стопки (множитель в квадратной скобке в выражении (3)), который при вертикальном положении был равен единице, с возрастанием угла наклона стопки все больше влияет на величину интенсивности, снижая ее. При этом важно подчеркнуть, что темп этого снижения зависит от величины  $D$ .

Используем удобную аппроксимацию

$$\left( \frac{\sin x}{x} \right)^2 \approx \exp \left( -\frac{x^2}{3} \right),$$

достаточно хорошо выполняющуюся при  $0 \leq x \sim 2,5$ . Тогда в максимуме первого порядка (соответствующего обычно наблюдаемому в эксперимен-

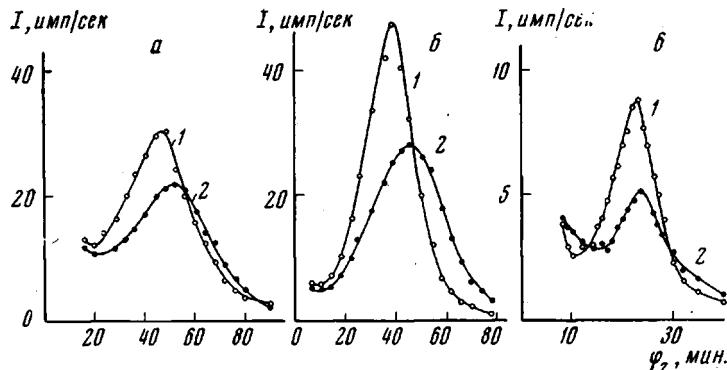


Рис. 3. Поведение меридиональных малоугловых рефлексов при наклоне образца:

*a* — полиэтилен; *b* — полиэтилентерефталат; *c* — полипропилен: 1 —  $\alpha = 0$ ; 2 —  $\alpha = 45^\circ$  (*a*, *b*) и  $30^\circ$  (*c*)

tax) получаем:

$$\frac{I_m(\alpha)}{I_m(0)} \approx \exp \left[ -\frac{\pi^2}{3} \left( \frac{D}{d} \right)^2 \operatorname{tg}^2 \alpha \right]$$

или

$$\sqrt{-\lg \frac{I_m(\alpha)}{I_m(0)}} \approx 1,21 \frac{D}{d} \operatorname{tg} \alpha, \quad (4)$$

т. е. в координатах  $\sqrt{-\lg \frac{I_m(\alpha)}{I_m(0)}}$  —  $\operatorname{tg} \alpha$  должна иметь место линейная зависимость, идущая из начала координат, наклон которой равен  $1,21 D/d$ .

Аналогичный расчет, проведенный для одиночной цилиндрической стопки с диаметром  $D$ , при использовании аппроксимации

$$\left[ 2 \frac{I_1(x)}{x} \right]^2 \approx \exp \left( -\frac{x^2}{2} \right),$$

где  $I_1(x)$  — функция Бесселя первого порядка, приводит к выражению:

$$\sqrt{-\lg \frac{I_m(\alpha)}{I_m(0)}} \approx 1,03 \frac{D}{d} \operatorname{tg} \alpha \quad (4')$$

Соотношения (4) и (4') дают возможность экспериментально определить поперечный размер фибриллы  $D$ . Измеряется интенсивность малоуглового пика и его угловое положение при нескольких положениях образца относительно первичного пучка, отличающихся углом наклона образца  $\alpha$ . Определяется большой период по (2) и строится зависимость экспериментально полученных значений  $\sqrt{-\lg [I_m(\alpha)/I_m(0)]}$  от  $\operatorname{tg} \alpha$ . Тангенс угла

наклона прямой, проводимый по экспериментальным точкам, позволяет найти величину  $D$ , зная  $d$ . Кроме того, из (4) и (4') можно видеть, что при двух различных априорных предположениях о форме фибрилл (прямоугольный параллелепипед и цилиндр) полученные значения ее поперечного размера  $D$  будут отличаться менее чем на 20%.

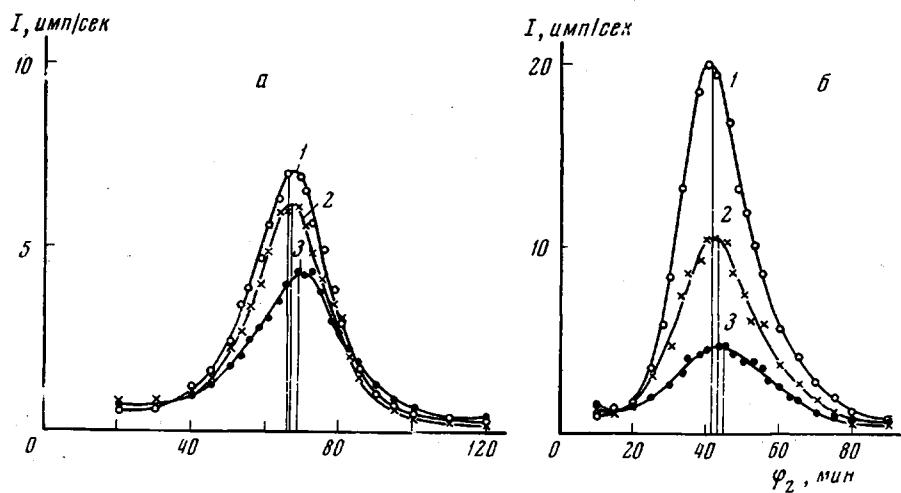


Рис. 4. Поведение меридиональных малоугловых рефлексов поликапролактама (Карона) при наклонах образца: *a* — отжиг при 100°; *b* — при 210°; 1 —  $\alpha = 0$ ; 2 — 10° и 3 — 20°

Как показывают результаты малоугловых измерений, описанные изменения в дифракционных картинах при наклоне образцов ориентированных аморфно-кристаллических полимеров действительно наблюдаются (рис. 3).

Это позволяет считать рассмотрение объема ориентированного полимера как состоящего из совокупности фибрилл, каждая из которых дает малоугловую дифракцию одномерного типа (именно при этом условии малоугловой пик будет сдвигаться к большим углам при наклоне образца) достаточно корректным. Следовательно, создаются возможности оценок поперечных размеров фибрилл по малоугловым измерениям с наклоном образца.

Прежде чем привести примеры таких оценок, отметим некоторые факторы, которые могут играть роль при использовании данного метода на практике.

**Влияние разориентации фибрилл.** Выражение (3) выведено для одиночной «частицы» и описывает поведение дифракции от системы из строго параллельных друг другу фибрилл. В реальном же полимере, естественно, всегда имеет место разориентация фибрилл (распределение их по углам вокруг оси ориентации), составляющая, как правило, несколько градусов (иногда до 10—15°). Можно показать, что это приведет к меньшему сдвигу максимума по сравнению с (2). Однако эти расхождения, как правило, невелики и приводят к занижению размеров  $D$  всего лишь на 10—20%, что при очевидном разбросе поперечных размеров фибрилл не является существенным.

**Влияние эффективной толщины образца.** При наклонах образцов меняется их эффективная толщина, т. е. путь, проходимый рентгеновским пучком в образце, по закону:

$$l(\alpha) = \frac{l_0}{\cos \alpha},$$

где  $l_0$  — толщина образца при  $\alpha = 0$ . Это обстоятельство, заметно влияющее на интенсивность при  $\alpha \geq 30^\circ$ , должно быть учтено введением в выражение для интенсивности множителя  $\frac{1}{\cos \alpha} \exp\left(-\frac{\mu l_0}{\cos \alpha}\right)$ , где предэкспонент учитывает возрастание рассеивающего объема, а экспоненциальный множитель — рост поглощения в образце ( $\mu$  — линейный коэффициент поглощения). Однако практически для углов наклона  $\alpha < 30^\circ$  поправки не требуется.

Приложим применение этого метода оценки  $D$  примерами и сопоставим результаты оценки по наклону с независимой оценкой по слоевой длине малоуглового рефлекса.

На рис. 4 приведены данные по поведению малоугловых пиков при наклонах двух разных образцов ориентированного поликарбоната (капрона), отличающихся температурой термической обработки. Видно, что спадание интенсивности происходит в этих образцах по-разному. Легко видеть также, что сдвиг максимума в обоих случаях несколько меньше, чем следовало бы по соотношению  $\varphi_z^m(\alpha) = \frac{\varphi_z^m(0)}{\cos \alpha}$  (см. выше).

Рис. 5. Обработка данных по изменению интенсивности малоугловой дифракции при наклоне образцов капрона: 1 — отжиг при  $100^\circ$ ; 2 — при  $210^\circ$

На рис. 5 построены зависимости  $\sqrt{-\lg[I_m(\alpha)/I_m(0)]}$  от  $\tan \alpha$ . Точки удовлетворительно выявляют линейную зависимость, что требует (4) и (4'). Это также в известной мере подтверждает приемлемость предлагаемого метода оценки  $D$ . По наклонам прямых на рис. 5 произведен расчет  $D$ . Данные сведены в таблицу. В последнем столбце таблицы приведены результаты оценки  $D$  по измерению распределения интенсивности вдоль слоевого меридионального рефлекса. Оценки  $D$  двумя различными методами удовлетворительно согласуются между собой.

Метод оценки поперечных размеров фибрилл по наклону ориентированных образцов может оказаться более удобным по сравнению с оценкой по слоевой полуширине малоугловых рефлексов для ряда случаев: наличие сильной диффузной составляющей рассеяния, измерения на пучках тонких волокон, наличие рентгенограмм четырехточечного вида и т. д. Но и при отсутствии этих осложняющих факторов метод наклона целесообразно использовать для контроля метода оценки по ширине рефлекса.

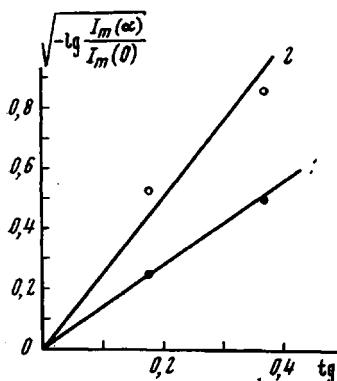
Авторы выражают искреннюю признательность С. Н. Журкову за внимание и интерес к работе.

### Выводы

В рамках метода малоуглового рассеяния рентгеновых лучей предложен способ оценки поперечных размеров фибриллоподобных элементов структуры ориентированных кристаллических полимеров, применимость которого иллюстрируется непосредственными экспериментальными изменениями.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VI 1969



Поперечные размеры фибрилл в капроне

Температура отжига, °C	Поперечный размер фибрилл, Å	
	метод наклона образца	метод распределения интенсивности вдоль слоевой линии
100	90	100
210	260	230

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 1848, 1965.
2. K. Hess, R. Stainmann, H. Riessig, I. Avisiers, Kolloid-Z., 153, 128, 1957.
3. С. Н. Журков, А. И. Слуткер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 163.
4. K. Hess, Chimie et industrie, 80, 129, 1958.
5. R. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
6. W. O. Statton, G. M. Godard, J. Appl. Phys., 28, 1111, 1957.
7. J. W. S. Hearle, R. H. Peters, Fibre Structure, London, 1963.
8. K. Hess, H. Kiessig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
9. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуткер, Высокомолек. соед., 4, 282, 1962; В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуткер, Высокомолек. соед., 5, 1795, 1963.
10. H. A. Stuart, Ann. N.Y. Acad. Sci., 83, 3, 1959.
11. G. A. Basset, A. Keller, Philos. Mag., 9, 817, 1964.
12. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
13. С. Низамидинов, А. И. Слуткер, Высокомолек. соед., A10, 1148, 1968.
14. O. E. A. Bolduan, R. S. Bear, J. Polymer Sci., 6, 271, 1951; W. O. Statton, J. Polymer Sci., 41, 143, 1959.
15. R. S. Bear, O. E. A. Bolduan, Acta cristallogr., 3, 230, 1950.
16. R. S. Bear, O. E. A. Bolduan, Acta cristallogr., 3, 236, 1950.

---

### ESTIMATION OF CROSSECTIONAL DIMENSIONS OF FIBRILLOUS STRUCTURAL ELEMENTS IN ORIENTED POLYMERS

*M. A. Gezalov, V. S. Kuksenko, A. I. Slutsker*

#### Summary

The existing experimental techniques for estimation of crossectional dimensions ( $D$ ) of fibrillous structural elements in crystalline oriented polymers have been considered. New low angle X-ray technique for estimation of  $D$  has been proposed which is based on measurements of intensities of meridional low angle patterns at tilting of the sample relative to the X-ray beam. The applicability of the technique has been experimentally demonstrated. The estimated values of  $D$  are in accord with ones evaluated by the other way.

---