

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1974

Том (A) XVI

№ 7

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ
В ВЫСОКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Ширец,
А. Н. Озерин

Предложена экстраполяционная методика определения больших размеров кристаллитов с помощью асимметричного фокусирующего кварцевого монохроматора с использованием в качестве эталона монокристалла пентаэритрита. Показано, что использование такой методики позволяет уверенно определять размеры кристаллитов до 1300 Å в полиэтилене.

В работе [1] показано, что отжиг ориентированных образцов линейного полиэтилена (ПЭ) под давлением 7000 кГ/см² при 260—270° сопровождается образованием кристаллитов, размер которых в направлении молекулярной цепи близок к 1000 Å или превышает это значение. В связи с этим возникает задача определения размеров больших кристаллитов. Рентгенографическое определение размеров кристаллитов в области 700—1000 Å по полуширине рефлексов является сложной задачей по следующим причинам: 1) чтобы избежать значительного уширения рефлексов за счет толщины образца при съемке на просвет, приходится иметь дело с тонкими образцами; 2) указанное обстоятельство требует применения интенсивного первичного пучка; 3) для надежного разрешения рефлексов, в частности K_{α} -дублета, необходимо, чтобы ширина первичного пучка была мала по сравнению с шириной дифракционного максимума; 4) выбор эталона должен быть таким, чтобы гарантировать устранение влияния размеров кристаллитов и напряжений в кристаллической решетке на полуширину дифракционного максимума, кроме того, желательно, чтобы эталон был близок к образцу по поглощению рентгеновых лучей.

В данном сообщении на примере высококристаллического образца ПЭ будет показано, что указанные трудности могут быть в значительной степени преодолены, если использовать съемку на прохождение с применением асимметричного фокусирующего кварцевого монохроматора и в качестве эталона выбрать монокристалл пентаэритрита, для которого коэффициент линейного поглощения $\mu=11,7 \text{ см}^{-1}$ (для ПЭ $\mu=4,76 \text{ см}^{-1}$).

Рентгеновскую съемку на просвет проводили на дифрактометре ДРОН-1 на медном излучении (трубка БСВ-9 Cu). Использовали асимметричный фокусирующий монохроматор — монокристальную пластину кварца. Конструкция и параметры монохроматора * описаны в [2, 3]. Монохроматор располагали непосредственно после рентгеновской трубки и он фокусировал рентгеновский пучок на аналитическую щель счетчика. Монохроматор предназначен для изучения малоуглового рассеяния рентгеновых лучей, но, как будет показано ниже, он может быть успешно применен для изучения ширины рефлексов под большими углами. Фокусирующий монохроматор, обеспечивая высокую интенсивность первичного пучка, снимает трудности, указанные в 1)—3).

Разрешение K_{α} -дублета. Принципиальная схема хода рентгеновых лучей от монохроматора (M) показана на рис. 1. Все лучи с длиной волны $\lambda_{K_{\alpha_1}}$ фокусируются в точку *a*, лучи с $\lambda_{K_{\alpha_2}}$ — в точку *b*. Чтобы не усложнять рисунка, фокусирующиеся лучи не обозначены. Можно показать, что точка сходимости этих лучей в дифрагированном пучке будет находиться на аналитической щели счетчика (C) при условии, что повороту счетчика на угол 2θ соответствует поворот образца (O) (в форме пластины) на угол θ . Расходимость лучей K_{α_1} и K_{α_2} при отражении от изогнутого монохроматора кварца составляет $\phi=2'$ [4]. В шкале 2θ гониометра ГУР-5 расходимость будет $2\phi=4'$. Расстояние между линиями K_{α} -дублета для образца, установленного

* Авторы приносят искреннюю благодарность Д. М. Хейкеру, Л. А. Фейгину и Н. И. Сосфенову за предоставление монохроматора.

в центре гониометра, будет меняться с изменением угла 2θ по-разному для съемок с монохроматором и без него. Из рис. 1 видно, что на дифракционной картине со стороны K_{α_2} расстояние между линиями K_{α} -дублета в первом приближении может быть записано как

$$\Psi_+ = \Psi_0 + 2\varphi \quad (1)$$

(плюсовая шкала гониометра), а со стороны K_{α_1}

$$\Psi_- = \Psi_0 - 2\varphi \quad (1a)$$

(минусовая шкала гониометра).

В этих формулах $\Psi_0 = (2\Delta\lambda/\lambda) \operatorname{tg} \theta$ – расстояние между линиями K_{α} -дублета при съемке без монохроматора (в шкале счетчика 2θ). Из формул (1) и (1a) видно, что при положительных углах 2θ Ψ_+ увеличивается с увеличением угла 2θ сильнее, чем при съемке без монохроматора, т. е. расстояние между линиями K_{α_1} и K_{α_2} возрастает, что обеспечивает лучшее разрешение K_{α} -дублета. При отрицательных 2θ Ψ_- должно

Рис. 1. Схема хода рентгеновых лучей от фокусирующего монохроматора

Рис. 2. Профиль первичного пучка. Здесь и на рис. 3, 6 аналитическая щель счетчика составляет 0,1 мм
(2') линии K_{α_1} (1) и K_{α_2} (2)

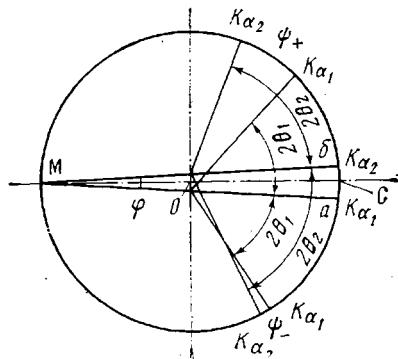


Рис. 1

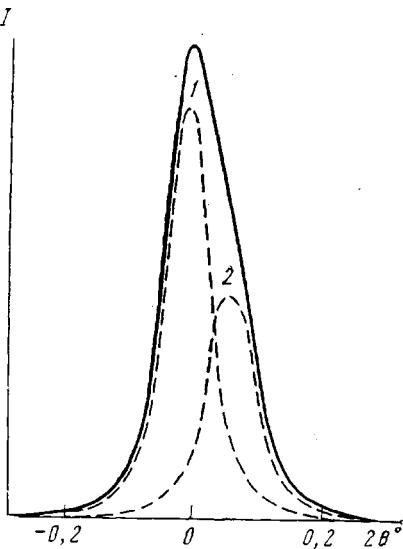


Рис. 2

быть меньше, чем при съемке без монохроматора. Лучшее разрешение дублета при положительных углах способствует более точному определению больших размеров кристаллитов по ширине линий, составляющих дублет. При отрицательных углах сближение линий дублета существенно уменьшает поправку на ширину дифракционных максимумов, обусловленную линиями дублета, вплоть до $2\theta=50^\circ$. Отметим, что при $2\theta = 2 \operatorname{arctg} \frac{\Phi\lambda}{\Delta\lambda}$ обе составляющие дублета совпадают ($2\theta \approx 27^\circ$).

Следует отметить, что K_{α} -дублет в первичном пучке разрешается слабо ($2\varphi=4'$) (рис. 2). На рис. 3 представлены дифрактограммы монокристалла пентаэритрита (поворот счетчика на угол 2θ соответствует повороту образца на угол θ , скорость перемещения счетчика составляла в различных случаях $1/4$ и $1/8$ град/мин). Первичный пучок при $2\theta=0$ был перпендикулярен плоскости (002) кристалла. Расстояния между

Таблица 1

Расстояния между линиями K_{α} -дублета для монокристалла пентаэритрита

Индекс рефлекса	$2\theta_{K_{\alpha_1}}$	ψ'	ψ'_+		ψ'_-	
			найдено	вычи-слено	найдено	вычи-слено
200	$29^\circ 20'$	4,8	$8,7 \pm 0,4$	8,8	$0,7 \pm 0,7$ (практически не разрешаются)	0,8
400	$60^\circ 52'$	10,2	$44,6 \pm 0,3$	44,2	$5,3 \pm 0,5$	6,2
600	$98^\circ 53'$	20,2	$24,9 \pm 0,5$	24,2	$15,1 \pm 0,7$	16,2

линиями K_{α} -дублета (угл. мин.), вычисленные из рефлексов 200, 400 и 600, представлены в табл. 1 вместе со значениями, рассчитанными по формулам (1) и (1а). Экспериментальные и вычисленные значения Ψ_+ , при которых наблюдается лучшее разрешение K_{α} -дублета, хорошо согласуются между собой. Несколько худшее совпадение для отрицательных углов можно объяснить трудностью разделения линий дублета.

Определение полуширины рефлексов эталона — монокристалла пентаэритрита. Для рефлексов эталона (линия K_{α}) по дифрактограммам измеряли интегральную

полуширину $\Delta = \frac{\int I(2\theta) d2\theta}{I(2\theta_{\max})}$, где $I(2\theta)$ — интенсивность рефлекса при угле 2θ . Пло-

щадь под кривой дифракционного максимума измеряли с помощью планиметра с точностью $\pm 1\%$. Для исключения влияния толщины эталона δ на полуширину рефлексов [4] строили графики зависимостей $\Delta=f(\delta)$ для указанных выше рефлексов, расположенных при различных 2θ (рис. 4), и $\Delta=f(2\theta)$ при различных толщинах моно-

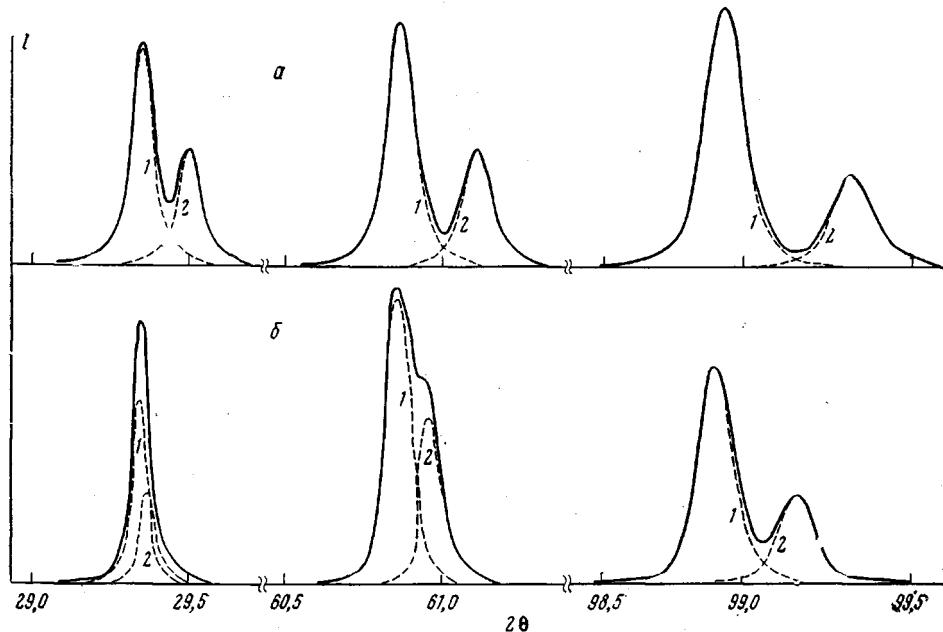


Рис. 3. Дифрактограммы монокристалла пентаэритрита для положительных (а) и отрицательных углов дифракции (б)

кристаллических пластин (рис. 5). Используя данные рис. 5, можно построить кривые для промежуточных углов 2θ в зависимости от толщины эталона. Затем кривые $\Delta=f(\delta)$ экстраполировали к $\delta=0$ и таким образом определяли интегральную полуширину $\Delta_{\text{эт}}^0$ рефлекса при нулевой толщине эталона.

Определение полуширины рефлекса 002 образца. На рис. 6 приведен профиль рефлекса 002 с максимумом при $2\theta=74.43^\circ$ для высококристаллического ориентированного образца ПЭ. Из сравнения рис. 3 и 6 видно, что этот рефлекс как по профилю, так и по ширине близок к соответствующему рефлексу эталона при $2\theta=60.87^\circ$. Процедура измерения интегральной полуширины рефлексов ПЭ была такой же, как и для эталона. В случае измерения полуширины рефлексов ПЭ значительно труднее найти полуширину при нулевой толщине Δ^0 . Размер кристаллитов зависит от механической и термической обработки образца. Поэтому практически невозможно подготовить образцы различной толщины, но с одинаковыми размерами кристаллитов. Нами была выбрана следующая методика определения полуширины рефлекса при нулевой толщине образца. Измеряли Δ интересующего рефлекса образца ПЭ определенной толщины. Затем измеренное значение наносили на график (рис. 7) против соответствующей толщины образца, и через полученную точку проводили кривую, параллельную кривой эталона для такого же угла 2θ . Точка пересечения экстраполированной таким образом кривой с осью ординат давала экспериментальную интегральную полуширину при нулевой толщине образца.

В предположении о гауссовом профиле рефлексов образца и эталона истинную интегральную полуширину $\Delta_{\text{ист}}^0$ определяли по формуле

$$\Delta_{\text{ист}}^0 = \sqrt{(\Delta^0)^2 - (\Delta_{\text{эт}}^0)^2} \quad (2)$$

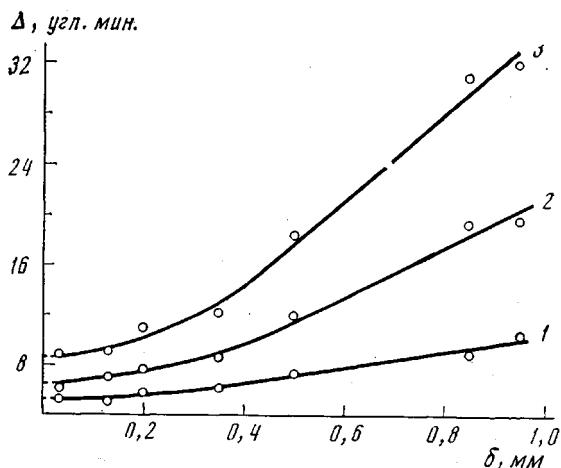


Рис. 4. Зависимость экспериментальной интегральной полуширины рефлексов (линии K_{α_1}) от толщины для монокристаллов пентаэритрита при $2\theta=29,34$ (1); 60,87 (2) и 98,88 $^{\circ}$ (3)

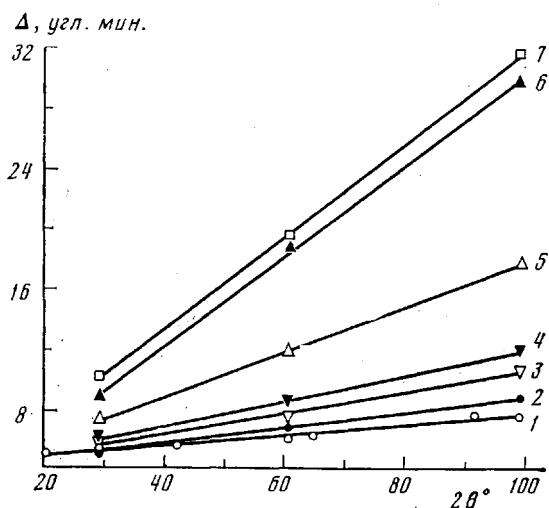


Рис. 5. Зависимость экспериментальной интегральной полуширины рефлексов пентаэритрита (линия K_{α_1}) от угла дифракции при $\delta=0,03$ (1); 0,13 (2); 0,20 (3); 0,35 (4); 0,50 (5); 0,85 (6) и 0,95 мм (7)

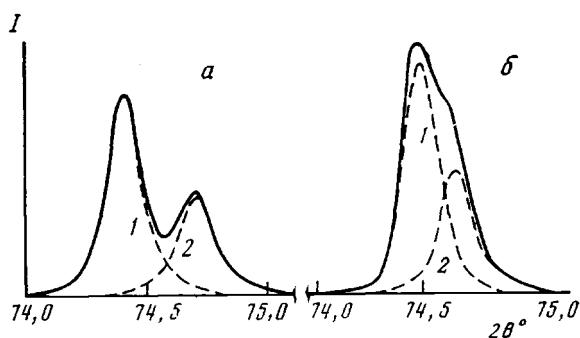


Рис. 6. Дифрактограммы ориентированного линейного полиэтилена, отожженного под давлением 7000 кГ/см 2 при 262 $^{\circ}$ в течение 2 час., для положительных (а) и отрицательных углов дифракции (б)

Таблица 2

Интегральная полуширина и размер кристаллитов для образцов ПЭ

Образец, №	Характеристика образцов	δ, мм	Δ	Δ _{ист}	Δ _{ист} ⁰	L ₀₀₂ Å	L ₀₀₂ ⁰ Å
			угл. мин.				
1	Экструдированная пленка ПЭ	0,5	58	56	50,0	118 (±6%)	133 (±8%)
2	То же	1,0	70	64	49,5	104 (±6%)	135 (±8%)
3	Ориентированный ПЭ, отжиг при 262°, 7000 кГ/см	0,33	14,3	10,2	9,0	650 (±3%)	743 (±5%)
4	То же	0,66	22,3	13,6	9,5	486 (±3%)	700 (±5%)

Для нахождения $\Delta_{\text{ист}}^0$ при измеренных Δ , $\Delta_{\text{эт}}$ и экстраполированном значении $\Delta_{\text{эт}}^0$ расчет $\Delta_{\text{ист}}^0$ может быть проведен также по формуле

$$\Delta_{\text{ист}}^0 = \sqrt{[\Delta_{\text{эт}}^0 + (\Delta - \Delta_{\text{эт}})]^2 - (\Delta_{\text{эт}}^0)^2} \quad (3)$$

В табл. 2 приведены полуширины рефлексов 002 и эффективные размеры кристаллитов L_{002} , вычисленные по формуле $L_{002} = \lambda K_{\alpha} / \Delta_{\text{ист}} \cos \theta_{002}$. Образцы 2 и 4 были получены путем складывания двух образцов 1 и 3 соответственно, так что получался образец с удвоенной толщиной. Значения Δ и L были получены как без применения экстраполяции, так и с экстраполяцией на полуширину при $\delta=0$. Видно, что первые заметно зависят от толщины, тогда как последнее в пределах ошибки опыта не зависит от толщины пленки. Следовательно, предложенная экстраполяционная методика позволяет исключить влияние толщины образца на ширину дифракционного максимума и, значит, более точно определить размер кристаллитов. Из табл. 2 также видно, что эта методика дает возможность уверенно различать кристаллиты больших размеров. Принимая во внимание, что точность измерения интегральной полуширины ±5%, и используя данные рис. 5, можно прийти к заключению, что максимальный размер кристаллита, определяемый по данной методике, составляет ~1300 Å.

В заключение следует отметить, что в высококристаллическом образце ПЭ (табл. 2, образец 3) разрешение K_{α} -дублета наблюдалось только для рефлекса 002, для экваториальных рефлексов до $2\theta=89^\circ$ такого расщепления не было обнаружено. Это обстоятельство, по-видимому, связано с асимметричной формой кристаллитов с выпрямленными цепями в ПЭ [1], больший размер которых совпадает с направлением первоначальной ориентации молекулярных цепей.

Авторы выражают благодарность В. А. Сокольскому и Н. М. Котову за проведение термообработки полиэтилена под высоким давлением.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 IV 1973

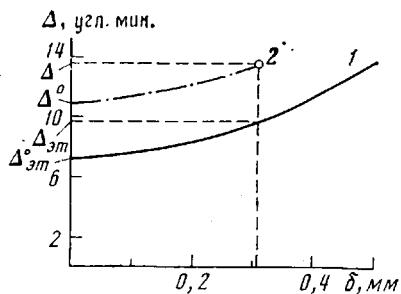


Рис. 7. Зависимость экспериментальной интегральной полуширины рефлексов пентаэритрита (1) и ПЭ (2) от толщины для дифракционного максимума при $2\theta=74,43^\circ$

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, Н. Ф. Бакеев, А. В. Крюков, В. А. Сокольский, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A14, 2090, 1972.
- Д. М. Хейкер, Л. А. Фейгин, Н. И. Яковлев, Кристаллография, 10, 447, 1965.
- Материалы III семинара по применению структурных методов исследования материалов в химической промышленности, Москва, 1972.
- А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961.