

УДК 541.64:539.26

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ РАЗМЕРОВ
БОЛЬШИХ ПЕРИОДОВ В ПОЛИМЕРАХ
НА ДИФРАКЦИОННУЮ ШИРИНУ И ИНТЕНСИВНОСТЬ
МАЛОУГЛОВЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ РЕФЛЕКСОВ
С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА СВЕТОВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Л. И. Слуцкер, В. Н. Кузьмин

С помощью метода светового моделирования изучено влияние степени дисперсности размеров больших периодов в ориентированных полимерах на интенсивность и дифракционную ширину малоугловых рентгеновских рефлексов. Полученные результаты качественно и количественно хорошо согласуются с результатами проведенных ранее расчетов.

Ранее расчетным путем была установлена количественная связь между степенью геометрической нерегулярности большепериодной структуры ориентированных полимеров, с одной стороны, и интенсивностью и дифракционной шириной малоугловых рентгеновских рефлексов, с другой [1].

Цель данной работы — установление тех же соотношений методом светового моделирования. Сочетание расчетного и экспериментального путей исследования повышает надежность полученных результатов, так как они проверяют и дополняют друг друга.

Были нарисованы модели большепериодной структуры ориентированных полимеров в виде чередующихся вдоль оси ориентации черных и белых областей, т. е. областей с разной оптической плотностью (рис. 1, а). Черные области моделировали кристаллиты, а белые — аморфные участки. Во всех моделях вдоль оси ориентации средние размеры больших периодов (суммы длин соседних аморфных и кристаллических участков) с и аморфных прослоек l , а также размеры кристаллитов a оставались одинаковыми ($c=20 \text{ мм}$, $l=a=10 \text{ мм}$). Таким образом, общая «кристалличность» от модели к модели не менялась. При этом в различных моделях была заложена различная дисперсность (разброс) размеров больших периодов: Δ_c/c меняли от 0 до 0,40 (Δ_c — среднеквадратичное отклонение размеров больших периодов).

Был смоделирован один из случаев, рассчитанных в [1]: размеры кристаллитов постоянны, кристаллиты прямоугольной формы, переходные зоны по плотности между кристаллическими и аморфными участками отсутствуют, длины аморфных прослоек распределены по гауссовому закону, средний размер аморфных прослоек равен размеру кристаллита.

В каждой модели имеет место восемь фибрилл по 30 больших периодов — всего 240 больших периодов. По гауссовому закону распределяли размеры всех 240 аморфных прослоек (а не 30 прослоек в каждой фибрилле). Пример такого распределения (гистограмма) приведен на рис. 2. Видно, что кривая распределения достаточно плавная. В моделях с большой нерегулярностью кривая распределения может «заходить» в область отрицательных значений размеров аморфных прослоек. В таких случаях

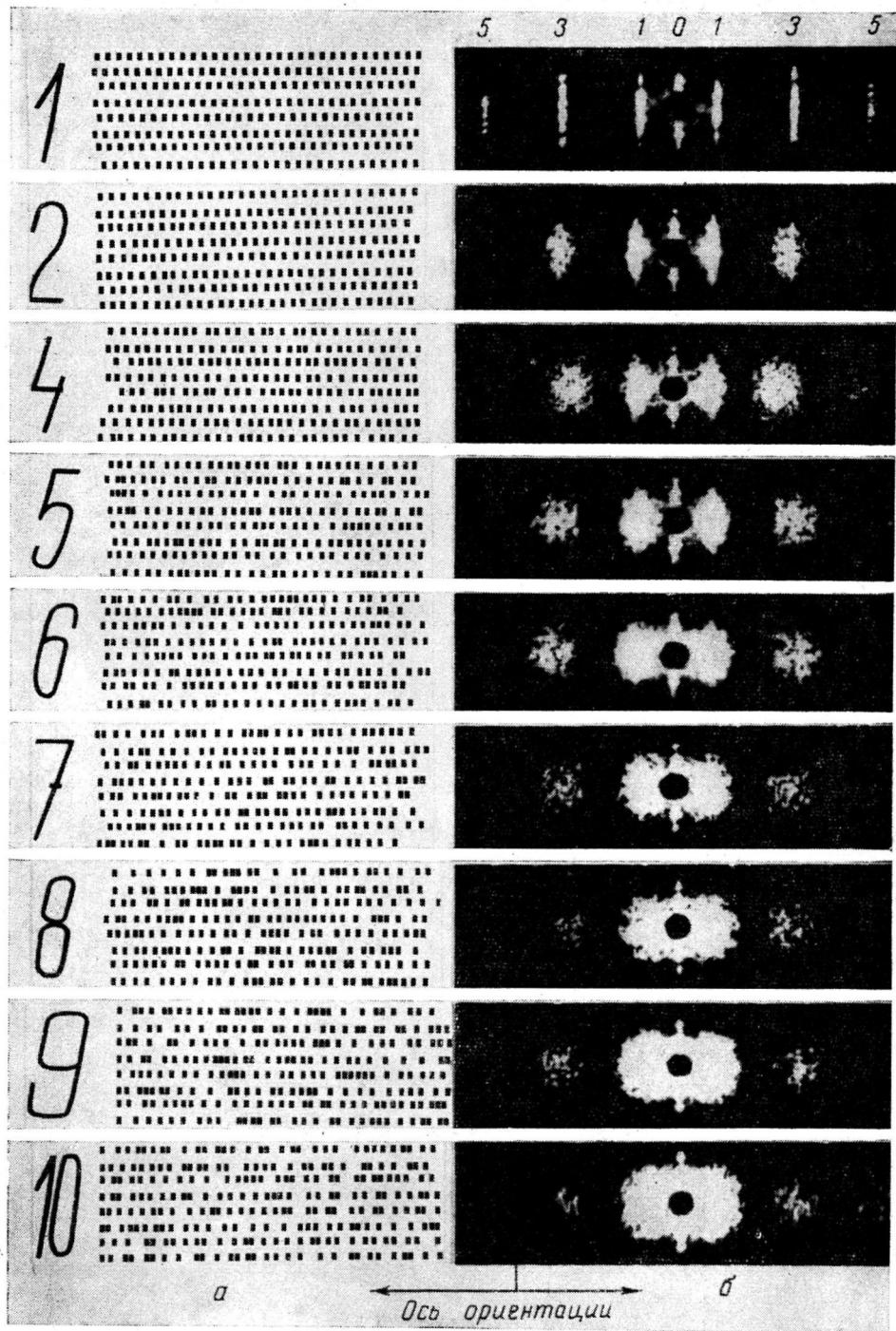


Рис. 1. Модели большепериодной структуры ориентированных полимеров (после уменьшения в 10 раз) (а) и световая дифракция на них (б) при значениях $\Delta_c/c=0$ (1); 0,08 (2); 0,16 (4); 0,20 (5); 0,25 (6); 0,29 (7); 0,33 (8); 0,37 (9) и 0,41 (10). Цифры над рис. 1, б – номера слоевой линии

аморфные прослойки с размером меньше нуля заменяли прослойками с размером 1 м.м и подсчитывали истинное значение Δ_c/c . При этом средние размеры l и c изменялись слабо. Сами фибрillы строили следующим образом: за каждым кристаллитом ставили случайно выбранную аморфную прослойку (одну из 240).

Нарисованные модели были уменьшены фотографическим путем и получены их позитивные изображения на фотопластиниках. Уменьшение производили на специальной фотоаппаратуре, обладающей высокой разрешающей способностью. Применили также фотопластиники со специальными эмульсиями, дающими высокое разрешение (более 2000 линий/м.м). Все этапы фотографирования и проявления осуществляли в строго одинаковых условиях, обеспечивающих одинаковый коэффициент

уменьшения и одинаковую оптическую плотность черных и белых участков во всех моделях. Средний размер большого периода после уменьшения в 500 раз составлял 40 мкм, длина моделей вдоль оси фибрilla — 1,2 м.м.

На уменьшенных моделях изучали дифракцию красного света (длина волны $\lambda=6328 \text{ \AA}$). Степень уменьшения была выбрана так, чтобы угловые положения рефлексов были ~ 50 угл. мин., т. е. близки к угловым положениям рентгеновских малоугловых рефлексов. При этом выполнялось соотношение

$$\frac{\lambda_{\text{света}}}{c_{\text{модели}}} \approx \frac{\lambda_{\text{рентгена}}}{c_{\text{полимера}}} \quad (1)$$

Рис. 2. Распределение аморфных прослоек по размерам l' для модели 5

Все исследования светорассеяния на моделях проводили на светодифрактометре, схема которого представлена на рис. 3. Дифрактометр был собран на базе рентгеновского гониометра ГУР-4. При фоторегистрации вместо фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) с приемной щелью ставили фотопластинку с заглушкой прямого пучка. Прямой пучок пропускали через красный фильтр, чтобы убрать паразитное голубое излучение, выходящее из лазера, к которому очень чувствительна фотоэмulsionия.

На рис. 1, б приведены фотографии световой дифракции на моделях с разной регулярностью. Видно, что с ростом Δ_c/c рефлексы в меридиональ-

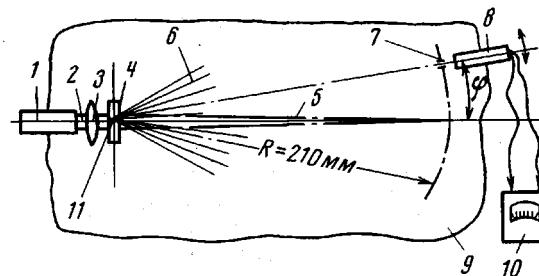


Рис. 3. Схема светодифрактометра:

1 — квантовый генератор ЛГ-56; 2 — слаборасходящийся (10 угл. мин.) пучок красного света; 3 — линза ($f=210 \text{ м.м.}$); 4 — модель (в центре гониометра ГУР-4); 5 — сходящийся пучок; 6 — дифрагированные лучи; 7 — приемная щель; 8 — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62; 9 — рентгеновский гониометр ГУР-4; 10 — микроамперметр; 11 — центр гониометра

ном направлении становятся шире. (Мы не стремились сравнивать интенсивность рефлексов на фотографиях, это будет сделано при измерениях с помощью ФЭУ.) Для всех моделей наблюдаются только нечетные порядки

отражения (первый, третий, пятый и т. д.), что особенно хорошо видно для самой регулярной модели 1. Это связано с тем, что кристаллит занимает ровно половину большего периода.

Рассмотрим результаты количественных измерений. На рис. 4 приведены записанные вдоль меридиана светограмм профили рефлексов на первой слоевой линии для некоторых из моделей. Рефлексы отделяли от диффузной составляющей плавной линией, как показано на кривой 10, и строили отдельно. После этого определяли параметры рефлексов: интенсивность

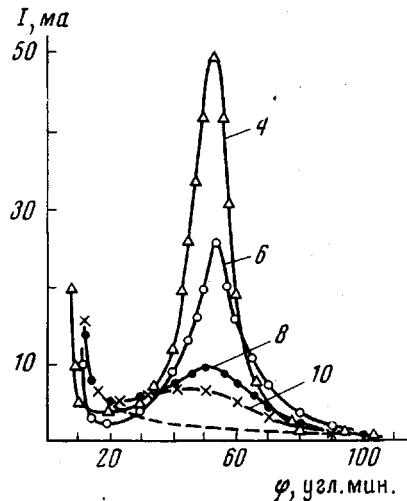


Рис. 4

Рис. 4. Распределение интенсивности для малоугловых световых рефлексов вдоль меридиана светограмм. Цифры у кривых — номера моделей

Рис. 5. Связь между степенью дисперсности размеров больших периодов и относительной шириной малоуглового рефлекса:

1 — световое моделирование; 2 — расчет (взято из [1] рис. 6, кривая 1)

Рис. 6. Относительное падение интенсивности малоуглового рефлекса с ростом степени дисперсности размеров больших периодов:

1 — световое моделирование; 2 — расчет (взято из [1] рис. 8, а)

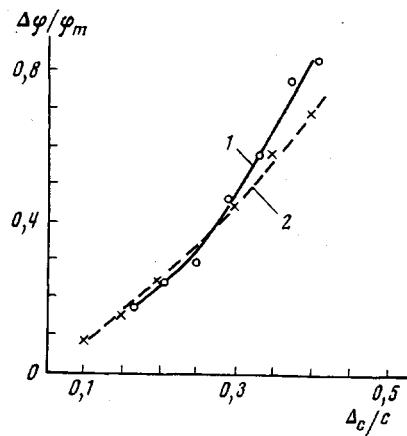


Рис. 5

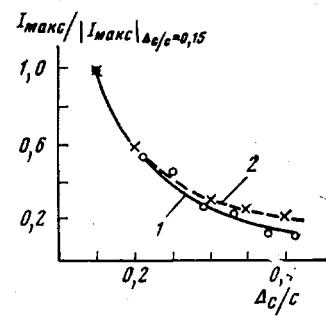


Рис. 6

в максимуме I_{\max} , ширина рефлекса при $\frac{1}{2} I_{\max}$ $\Delta\varphi_{\text{экспер}}$ и угловое положение φ_m . Дифракционную ширину рефлекса определяли, как $\Delta\varphi_{\text{дифр}} = \sqrt{\Delta\varphi_{\text{экспер}}^2 - \Delta\varphi_{\text{пучка}}^2}$. Во всех случаях угловая ширина прямого пучка $\Delta\varphi_{\text{пучка}} = 5,6$ угл.мин. ($\Delta\varphi_{\text{пучка}}$ определяли также при интенсивности пучка, равной половине от максимальной). Угловую ширину приемной щели брали не более $0,5 \Delta\varphi_{\text{дифр}}$. При этом приемная щель не искажала профиль записываемого рефлекса.

Результаты обработки количественных измерений приведены на рис. 5, 6 (кривые 1). Здесь же для сравнения приведены результаты расчетов, проведенных ранее в [1] для тех же самых вариантов моделей (кривые 2). На-

блудается хорошее совпадение результатов расчетов и эксперимента по влиянию увеличения степени дисперсности размеров больших периодов на падение интенсивности и увеличение относительной ширины малоугловых рефлексов.

Хотя с ростом дисперсности размеров больших периодов интенсивность рефлексов падает, однако для самой нерегулярной модели 10 ($\Delta_c/c=0,41$) имеет место достаточно ярко выраженный рефлекс на первой слоевой линии (рис. 4, кривая 10). Это подтверждает результаты расчетов [1], свидетельствующих о том, что газовый характер рассеяния (когда рефлекс отсутствует) может и не наступать при $\Delta_c/c=0,25-0,30$. На приведенной фотографии (рис. 1, б) для $\Delta_c/c=0,41$ наблюдается также и третий порядок отражения, а при большей выдержке при фотографировании можно было бы получить и до одиннадцати порядков, так как в светодифракционной установке на белом экране одиннадцатый порядок отражения отчетливо виден.

Большое количество наблюдаемых порядков отражения является следствием очень большой разности оптических плотностей элементов модели. Интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату разности этих плотностей, которые по аналогии с плотностями кристаллитов и аморфных участков в полимерах назовем ρ_k и ρ_a . Для данной степени нерегулярности легко моделировать изменение величины ($\rho_k-\rho_a$) изменением или интенсивности прямого пучка, или (при фотографировании на фотопластинку) временем экспозиции. При уменьшении времени экспозиции постепенно начинают исчезать рефлексы, начиная с дальних порядков отражения. Вероятно, что при $\Delta_c/c=0,40$ найдется такая разность ($\rho_k-\rho_a$) ≠ 0, при которой будет отсутствовать и рефлекс на первой слоевой линии (при данной чувствительности системы регистрации).

Приведенные результаты позволяют предположить, что отсутствие малоуглового рефлекса на рентгенограммах ориентированных полимеров в некоторых случаях (например, исчезновение рефлекса с ростом степени вытяжки для поливинилового спирта [2-6], полиэтилена [7, 8], отсутствие рефлекса в образцах гидратцеллюлозы и др.) может быть результатом действия нескольких факторов: высокой нерегулярности структуры, сравнительно небольшой разности плотностей ($\rho_k-\rho_a$) и др.

Это предположение хорошо согласуется с полученными ранее экспериментальными данными. В [9] было показано, что падение интенсивности (вплоть до нуля) малоуглового рентгеновского рефлекса для волокон поливинилового спирта с ростом их степени вытяжки происходит в результате действия ряда факторов (увеличения дисперсности размеров больших периодов, уменьшения диаметра фибрилл, сближения плотностей ρ_k и ρ_a , изменения формфактора кристаллитов и доли кристаллита в большом периоде и т. д.).

При гидролизе [10] и пиролизе [11, 12] гидратцеллюлозных волокон вследствие увеличения разности плотностей ($\rho_k-\rho_a$) из-за уменьшения ρ_a появляются интенсивные малоугловые рефлексы. При этом дисперсность размеров больших периодов в гидратцеллюлозных волокнах, определенная по ширине малоуглового рефлекса из [12], оказалась высокой — $\Delta_c/c=0,40$. Таким образом, отсутствие рефлекса в гидратцеллюлозных волокнах может быть следствием высокой дисперсности размеров больших периодов при сравнительно небольшой разности $\rho_k-\rho_a$, что, как было показано выше, легко моделируется.

Авторы выражают благодарность Б. М. Гинзбургу, Ю. В. Бресткину и И. Т. Моневой за полезные советы и помочь в проведении экспериментов по световому моделированию.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
6 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., А17, 262, 1975.
2. Ш. Туйчев, Диссертация, 1971.
3. T. Mochizuki, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 81, 44, 1960.
4. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчев, А. Г. Повещенко, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., А10, 1191, 1968.
5. Ш. Туйчев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 2025, 1970.
6. Л. И. Слуцкер, А. В. Савицкий, Л. Е. Утевский, И. М. Старк, О. С. Леликов, Высокомолек. соед., А13, 2785, 1971.
7. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цвяникин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.
8. A. Peterlin, R. Corneliusen, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1273, 1968.
9. Л. И. Слуцкер, Диссертация, 1973.
10. H. Kiessig, Das Papier, 22, 5, 1968,
11. W. Ruland, J. Polymer Sci., C28, 143, 1969.
12. И. П. Добровольская, Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, М. В. Шаблыгин, Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., Б14, 723, 1972.