

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 4

УДК 541.64:539.26

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ МАЛОУГЛОВЫХ РЕНТГЕНОГРАММ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Ашеров Б. А., Гинзбург Б. М.

Разработана новая методика обработки кривых распределения интенсивности $I_0(s)$ вдоль меридиана малоугловых рентгенограмм (МР) высокоориентированных аморфно-кристаллических полимеров. Методика базируется на модельном подходе, при котором кривые $I(s)$, рассчитанные для различных одномерных моделей надмолекулярной организации (НМО) полимеров, сопоставляются со всей или большей частью экспериментальных кривых. Методика позволяет определить «статистику» одномерной решетки, моделирующей НМО.

Надмолекулярную организацию (НМО) ориентированных аморфно-кристаллических полимеров обычно моделируют одномерной решеткой с паракристаллическими искажениями периодичности [1–8]; решетка состоит из кристаллических и аморфных участков, чередующихся вдоль направления ориентации, а искажения ее возникают из-за полидисперсности кристаллитов и аморфных участков по размерам вдоль того же направления.

Для характеристики указанных одномерных решеток в литературе вводится понятие «статистики решетки», которым условно обозначают совокупность независимых функций H_1 и H_2 , описывающих плотности распределений по размерам кристаллических и аморфных участков* соответственно.

Знание статистики решетки необходимо для более или менее точного определения значений больших периодов s , поскольку простое определение s по закону Брэгга может приводить в случае паракристаллических решеток к значительным ошибкам [3, 4, 7].

В [3, 4] для определения значений s (а также размеров кристаллитов) предлагалось использовать (при априорном задании модели решетки, т. е. ее статистики и распределения линейной плотности в ней) два параметра экспериментальных кривых $I_0(s)$, описывающих распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей: угловое положение максимума и ширину рефлекса; в работах [7, 8] Крист предложил использовать третий параметр — отношение углов, при которых наблюдаются первый и второй порядки рефлекса.

Согласно Кристу [7, 8], при использовании указанных параметров и при наличии вторых порядков малоуглового рефлекса даже грубый выбор статистики решетки остается неоднозначным, а ошибка в определении s по первому рефлексу с применением закона Брэгга может составлять до 35%; если же наблюдается всего один рефлекс, ошибка будет еще больше (до 50%), а о статистике решетки вообще ничего сказать нельзя.

* Такое обозначение «статистики решетки» соответствует так называемой общей паракристаллической модели; в случае частной паракристаллической модели используют совокупность аналогичных функций для кристаллитов и больших периодов [7].

Однако на меридиане малоугловых рентгенограмм (МР) высокориентированных аморфно-кристаллических полимеров часто наблюдается всего один независимый рефлекс. Для интерпретации подобных МР и оценки статистики решетки нами предлагается методика, основанная на модельном подходе и использовании всей (или большей части) кривой $I_s(s)$, т. е. максимума возможной информации, извлекаемой из эксперимента. Указания на необходимость использования всей кривой $I_s(s)$ при обработке МР содержатся в [9].

Формула для расчета $I(s)$ и выбор параметров одномерной модели. Методика базируется на сопоставлении экспериментальных кривых $I_s(s)$ с теоретическими кривыми $I(s)$, рассчитанными при широкой вариации параметров одномерных моделей.

Для расчета кривых $I(s)$ использовали формулу [10, 11] для общей паракристаллической модели с зеркально симметричными переходными зонами, примыкающими к разным концам одного кристаллита

$$I(s) = |\psi|^2 s^2 I_\Gamma(s) \quad (1)$$

Здесь $I_\Gamma(s)$ — выражение Германса [1] для интенсивности рассеяния от бесконечной модели с эффективными размерами кристаллитов a_j^* и аморфных участков b_j^* без переходных зон между ними

$$I_\Gamma(s) = \frac{1}{s^2} \frac{|1-f^*|^2(1-|h^*|^2) + |1-h^*|^2(1-|f^*|^2)}{|1-f^*h^*|}, \quad (2)$$

s — проекция вектора s на ось z , вдоль которой чередуются кристаллиты и аморфные участки; $s=2\pi(\sin 2\theta)/\lambda$, 2θ — угол рассеяния рентгеноносных лучей с длиной волны λ ; f^* , h^* — фурье-трансформанты функций $H_1^*(a_j^*)$, $H_2^*(b_j^*)$ соответственно — плотностей распределений эффективных кристаллитов и аморфных участков по размерам; $a_j^* = a_j + \beta$; $b_j^* = b_j - \beta$; a_j — длина j -го кристаллита, включающего в себя переходные зоны;

b_j — длина j -го аморфного участка; $\beta = (-2\tau + \pi)/s$; τ — аргумент комплексной функции $\psi = |\psi| e^{i\tau}$, причем

$$\psi = \mathfrak{F}[\rho_n(z)] + \frac{i}{s} \exp(ist), \quad (3)$$

где $\rho_n(z)$ — распределение плотности в переходной зоне;

t — длина переходной зоны. Функции $H_1^*(a_j^*)$ и $H_2^*(b_j^*)$ связаны с соответствующими функциями для истинных размеров кристаллитов и аморфных участков соотношениями

$$H_1^*(a_j^*) = H_1(a_j) * \delta(z - \beta) \quad (4)$$

$$H_2^*(b_j^*) = H_2(b_j) * \delta(z + \beta), \quad (4a)$$

где δ — дельта-функция Дирака; символ $*$ означает операцию свертки.

Если изменяется только одна какая-либо функция, характеризующая модель (H_1 , H_2 или ρ_n), то для расчета $I(s)$ заново необходимо вычислить только соответствующие параметры, входящие в уравнения (1) и (2), т. е. f^* , h^* или $|\psi|^2$ и β .

При выборе вида функций H_1 , H_2 и ρ_n мы руководствовались следующими соображениями.

Процесс кристаллизации достаточно жестко контролируется внешними условиями [12, 13]. По термодинамической теории складывания [12] плотность свободной энергии цепи в решетке (если температура кристаллизации ниже температуры плавления более чем на 20–30°) обладает довольно острым минимумом при определенной длине складки (т. е. размере кристаллита); в связи с этим распределение кристаллитов по размерам должно быть достаточно узким. Поэтому в качестве H_1 выбрали

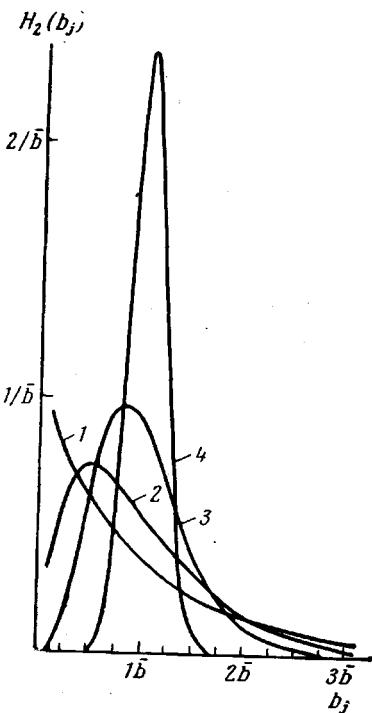


Рис. 1

Рис. 1. Вид функций H_2 при вариации параметра m обобщенного Г-распределения: $m=1$ (1); 2 (2); 5 (3) и 35 (4)

Рис. 2. Схематическое изображение экспериментальной кривой МР и отделение диффузного рассеяния от рефлекса:

1 — касательная, по которой часто проводится отделение; 2 — плавная кривая под пиком, пред назначенная для той же цели; 3, 4 — конец гауссовой кривой и прямая линия, аппроксимирующие диффузное рассеяние вблизи минимума $I(s)$, s_{\min} — минимальное значение угла в интервале, используемом для сопоставления экспериментальной кривой с теоретическими

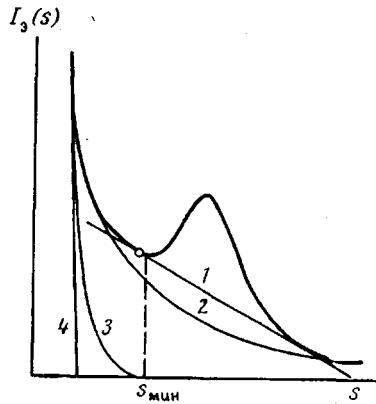


Рис. 2

гауссовые функции с достаточно малой дисперсией, чтобы доля кристаллов с отрицательной длиной не превышала 0.15%.

В качестве H_2^* брали обобщенное экспоненциальное распределение (Γ — распределение)

$$H_2(b_j) = \frac{(\nu b_j)^m}{b_j \Gamma(m)} \exp(-\nu b_j), \quad (5)$$

где $\Gamma(m)$ — гамма-функция; m , ν — параметры распределения, связанные со средним размером \bar{b} соотношением $\bar{b}=m/\nu$. Выбор вида H_2 определялся тем, что при вариации m можно получить множество распределений, ранее использовавшихся в литературе (рис. 1). В наших расчетах принимали $m=1$ (экспоненциальное распределение) [3, 4]; $m=2$ [2]; $m=35$ (при таких больших m распределение практически не отличается от гауссова, использовавшегося в [3, 6–8]) и, наконец, в качестве промежуточного между «рейнхольдовским» [2] и гауссовым использовали распределение с $m=5$.

Следуя работам Цванкина [3, 4], который впервые ввел в рассмотрение переходные зоны, распределение плотности внутри них принимали линейным. Такое же распределение ρ_a принимали авторы работ [6–8].

Варьируемые независимые параметры одномерной модели фибриллы

m	\bar{a}	t	Δ_a
1	0,4	$0,45\bar{a}$	$0,133$
2	0,5	$0,2\bar{a}$	$\frac{\bar{a}-2}{3}$
5	0,75	$0,1\bar{a}$	0
35	0,9	0	

П р и м е ч а н и е. Величины \bar{a} и Δ_a даны в долях \bar{s} .

распределение плотности внутри них принимали линейным. Такое же распределение ρ_a принимали авторы работ [6–8].

Расчеты и обработка теоретических распределений $I(s)$. При расчетах $I(s)$, проведенных на ЭВМ, варьировали следующие четыре независимых параметра модели (таблица): параметр m функции $H_2(b_j)$; степень кри-

* Идея использовать в качестве H_2 обобщенное экспоненциальное распределение принадлежит С. Я. Френкелю.

сталличности \bar{a}/\bar{c} (где $\bar{c}=\bar{a}+\bar{b}$ – среднее значение большого периода); долю переходной зоны в среднем кристаллите t/\bar{a} ; стандарт Δ_a распределения $H_1(a_i)$. Фибриллы считали бесконечно длинной.

Расчеты $I(s)$ вели при условии, что $\bar{c}=1$; тогда степень кристалличности численно равна среднему размеру кристаллита \bar{a} . При задании t и \bar{a} дисперсия Δ_b^2 функции $H_2(b_i)$ однозначно определяется как $\Delta_b^2=t/v^2$.

Кривые $I(s)$ вычисляли, начиная со значений $s=0,1 \cdot 2\pi$. Масштаб каждой кривой выбирали так, чтобы положения точек, соответствующих максимуму интенсивности рефлекса, совпадали при наложении осей координат. Таким образом, получали набор из 192 кривых, используемых для сопоставления с экспериментальными. Это сопоставление по существу является эмпирическим подбором формулы $I(s)$ с четырьмя независимыми параметрами, описывающей экспериментальную зависимость $I_e(s)$.

Обработка экспериментальных кривых $I_e(s)$ и их сопоставление с теоретическими. Кривые $I_e(s)$ должны быть скорректированы, если этого требуют условия эксперимента (на ширину первичного пучка, на ориентацию фибрилл или кристаллитов, на поперечные размеры фибрилл и т. п.), а затем вычерчены в таком масштабе, чтобы положение максимума было таким же, как на теоретических кривых. Особое внимание должно быть обращено на ориентацию фибрилл, поскольку она сильно влияет на ширину и профиль МР.

Первичный отбор теоретических кривых, согласующихся с данной экспериментальной, проводили визуально, а затем использовали следующий критерий удовлетворительного «совпадения» кривых [14]: модули $|I(s) - I_e(s)|$ не должны превышать предельных ошибок $I_e(s)$ во всем интервале значений s , выбранном для сравнения (рис. 2).

Введем R -фактор

$$R = \frac{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} |I(s) - I_e(s)| ds}{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} I_e(s) ds} \cdot 100\% \quad (6)$$

Опыт показывает, что при соблюдении указанного критерия совпадения $I(s)$ и $I_e(s)$ R -фактор не превышает 5–10%; это критериальное значение R можно уменьшить путем снижения погрешности измерений.

В силу того что распределение плотности в рассматриваемой нами модели бесконечно длинной фибриллы задается статистически, можно считать, что следя вдоль фибриллы в любую сторону от выбранной точки, будем получать одно и то же распределение плотности, и его можно считать центросимметричным. Тогда в соответствии с теоремой единственности [1] имеется единственное решение обратной дифракционной задачи, т. е. имеется одна модель фибриллы с распределением плотности, удовлетворяющим экспериментальной кривой $I_e(s)$ *. Из-за погрешности результатов измерений в принципе существует бесконечное множество теоретических кривых $I(s)$, удовлетворяющих критериям совпадения; реально же, поскольку шаги изменений параметров фибрилл (таблица) не являются бесконечно малыми, из всего многообразия кривых $I(s)$ с каждой обработанной экспериментальной совпадает не более двух – четырех. Дальнейшее дифференцирование теоретических кривых, совпадающих с

* Следует, однако, подчеркнуть, что в силу принципа Бабине, для бесконечно длинной фибриллы можно поменять местами аморфные и кристаллические участки, и в этом отношении решение оказывается двузначным. Разрешить эту двузначность можно только с помощью независимых методов, например, определяя степень кристалличности.

экспериментальной, может быть осуществлено только с помощью дополнительных данных, например путем сопоставления средних размеров кристаллитов, полученных из мало- и большеугловых рентгенограмм.

Рассмотрим вопрос об интервале значений s , выбираемом для сопоставления $I(s)$ и $I_s(s)$. Во многих образцах, обладающих фибриллярной структурой, имеются неоднородности (например, микропоры), интенсивность рассеяния от которых монотонно спадает с ростом угла рассеяния (так называемое диффузное рассеяние). Отделение диффузного рассеяния от кривой, соответствующей рассеянию от периодических фибрилл, до сих пор в литературе проводили по касательной к кривой $I_s(s)$ или по плавной кривой под рефлексом (рис. 2).

Преимущество первого приема заключается в его однозначности; второй хотя и приводит к значительному произволу, однако более разумен с физической точки зрения, так как мало вероятно, чтобы интенсивность диффузного рассеяния имела характер кривой с более или менее резким изломом, что неизбежно надо предполагать при отделении диффузного рассеяния по касательной. Однако в обоих случаях, отсекая диффузное рассеяние, можно заодно «отсечь» часть интенсивности рассеяния, происходящего непосредственно от одномерно периодической структуры, поскольку на многих теоретических кривых часто имеется подобие диффузного рассеяния в виде плато или пологой кривой, не спадающей к нулю в области очень малых углов рассеяния. Поэтому к отделению диффузного рассеяния, обусловленного нефибриллярными элементами, надо подходить с большой осторожностью, чтобы не исказить истинного характера кривой $I_s(s)$.

Хорошим способом выделения этого рассеяния из общей кривой может быть введение в аморфные участки фибрилл веществ с большой электронной плотностью (вплоть до выравнивания электронных плотностей кристаллических и аморфных участков [15]).

Интенсивность диффузного рассеяния от микропор или других неоднородностей, как правило, резко спадает с ростом угла рассеяния. Это подтверждается примерами кривых $I_s(s)$ от некоторых реальных образцов высокоориентированных полимеров (ПВС, ПАН и др.), по различным причинам не дающих малоугловых рефлексов.

Тогда при наличии рефлекса и диффузного рассеяния резко изменяющуюся часть кривой $I_s(s)$, соответствующую диффузному рассеянию, можно аппроксимировать участком гауссовой кривой (рис. 2); при такой аппроксимации диффузное рассеяние очень мало влияет на часть кривой $I_s(s)$, следующую за наблюдаемым минимумом. Еще более простая аппроксимация распределения интенсивности диффузного рассеяния вблизи рефлекса — аппроксимация прямой линией — практически приводит к тем же результатам, что и аппроксимация участком гауссовой кривой.

Итак, значение s_{\min} определяется положением минимума $I_s(s)$; значение s_{\max} определяется той областью углов, где интенсивность рассеянного излучения становится сравнимой с фоном.

Таким образом, с помощью предлагаемой нами методики можно определить следующие параметры одномерной периодической решетки, моделирующей НМО высокоориентированных аморфно-кристаллических полимеров: 1) долю кристаллита в большом периоде \bar{a}/\bar{c} ; 2) дисперсию кристаллитов по размерам Δ_a^2 (при априорном задании плотности распределения кристаллитов по размерам в виде гауссовой функции); 3) долю переходной зоны в среднем кристаллите t/\bar{a} ; 4) параметр m , определяющий вид обобщенного экспоненциального распределения, описывающего плотность распределения аморфных участков по длинам; 5) средний размер большого периода \bar{c} ; 6) дисперсию больших периодов Δ_c^2 ; 7) средний размер аморфного участка \bar{b} ; 8) дисперсию аморфных участков по размерам Δ_b^2 ; 9) параметр Z_m , связывающий большой период \bar{c} с величиной большого периода, определяемого по закону Брэгга: $\bar{c}=Z_m d_{\text{Брэгг}}$. Только

четыре из перечисленных параметров являются независимыми (параметры, выбранные независимыми при расчетах, указаны первыми).

Авторы признательны С. Я. Френкелю, Д. Я. Цванкину, В. И. Герасимову, Е. В. Кувшинскому, Ю. В. Бресткину, А. М. Ельяшевичу за обсуждение работы и критические замечания.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. Hosemann, S. N. Bagchi*, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland Co., 1962.
2. *C. R. Reinhold, E. W. Fischer, A. Peterlin*, J. Appl. Phys., **35**, 71, 1964.
3. *Д. Я. Цванкин*, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1970.
4. *Д. Я. Цванкин*, Высокомолек. соед., **6**, 2078, 1964.
5. *D. J. Blundell*, Acta crystallogr., **A26**, 472, 1970.
6. *D. J. Blundell*, Acta crystallogr., **A26**, 476, 1970.
7. *B. Cryst*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., **11**, 635, 1973.
8. *B. Cryst*, N. Morosoff, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., **11**, 1023, 1973.
9. *A. Guinier, G. Fournet*, Small-Angle Scattering of X-Rays, Wiley, 1955.
10. *Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев*, Докл. АН ТаджССР, **19**, 48, 1976.
11. *Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, Т. И. Волков*, Деп. ВИНИТИ, № 294-76, 1976.
12. *Ф. Джейл*, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
13. *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
14. *Б. М. Щиголев*, Математическая обработка наблюдений, «Наука», 1969, стр. 283.
15. *А. И. Слуцкер*, Докторская диссертация, Ленинград, ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1967.

METHOD OF PROCESSING OF SMALL-ANGLE X-RAY PATTERNS OF ORIENTED AMORPHOUS CRYSTALLINE POLYMERS

Asherov B. A., Ginzburg B. M.

Summary

A new technique has been developed for processing the intensity distribution curves $I_e(s)$ along the meridian of small-angle x-ray patterns of highly-oriented amorphous-crystalline polymers. The technique is based on a model approach in which the $I(s)$ curves calculated for different one-dimensional models of the supermolecular organization (SMO) of polymers are compared with all or most of experimental curves. By means of this technique it is possible to determine the statistics of the one-dimensional lattice modelling SMO.