

УДК 541.64:539.2

**ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ  
АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ.  
СТЕПЕНИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА  
И КОНФОРМАЦИЯ ЦЕПИ**

*Йех Г. С.*

В результате краткого анализа данных по электронной микроскопии аморфных полимеров и данных, полученных в последние годы методом малоуглового нейтронного рассеяния и измерениями оптической анизотропии, сделан общий вывод о том, что существует некоторое соответствие между конформационным состоянием макромолекул и наличием ближнего порядка в полимерах. Обсуждаются последние результаты, полученные методом построения разностных кривых радиального распределения для целого ряда аморфных полимеров, а именно некристаллизующегося атактического ПС, кристаллического ПЭТФ, его жидкокристаллических сополимеров с полиоксибензойной кислотой (ПОБК) в соотношении 40 : 60; поликарбоната (ПК), расплавов натурального каучука НК, ПЭ и, наконец, аморфизованного ПЭ. Показано, что при правильном анализе результатов на основании паракристаллической модели метод построения разностных кривых радиального распределения позволяет получить информацию о происхождении дифракционных максимумов, степени ближнего порядка, о влиянии отжига на дополнительное упорядочение и об увеличении жесткости цепей и внутримолекулярных сшивках.

В последние годы вопрос о ближнем порядке и конформации цепей в аморфных полимерах неоднократно обсуждался на различных международных конференциях. Я уже вторично приглашен на симпозиум ИЮПАК для выступления по этому вопросу. Мой первый доклад в Праге в 1971 г. [1] был посвящен глобулярной\* структуре обычных аморфных полимеров, исследованных нами методом темнопольной микроскопии. В этом докладе я приводил доказательства существования упорядоченных доменов, состоящих из параллельно упакованных сегментов макромолекул, и обсуждал вопрос о роли глобул и упорядоченных доменов в процессах деформации и кристаллизации полимеров. Можно, например, продемонстрировать решающую роль этих глобул при образовании складчатых ламелей в процессе отжига изотактического ПС из стеклообразного состояния (рис. 1) либо при сильном переохлаждении расплава каучука (рис. 2) (см. вклейку к стр. 2436).

Постепенное увеличение контраста (рис. 1 и 2) между кристаллизующимися глобулами и «аморфной» матрицей показывает, что совершенствование порядка происходит только в отдельных областях, т. е. локально. Тем не менее в соответствии с моделью «бахромчатой мицеллы» [2] конформация макромолекулы в целом (на рис. 3 отмечена пунктирной линией) не зависит от того, в каком состоянии находится полимер (в стеклообразном или в расплаве) [3]. Результаты [4, 8] малоуглового нейтронного рассеяния от таких кристаллических полимеров, как ПЭ, ПП, ПЭО, и со-

\* Автор использует термин «nodular» для описания структурных образований сферической формы, наблюдавшихся в электронном микроскопе (примечание переводчика).

ответствующих расплавов, показали, что независимо от фазового состояния полимера макромолекулы имеют конформацию «статистического клубка». Эти результаты хорошо согласуются со структурной моделью, приведенной на рис. 3, как для аморфного, так и для кристаллического полимера [2, 3].

В настоящем сообщении будут суммированы результаты наших последних исследований некоторых аморфных полимеров методом рассеяния рентгеновых лучей в больших углах. Этот метод является прямым структурным методом, позволяющим определять локальные положения атомов. Он должен давать более точную количественную информацию, чем дифракционная микроскопия. В частности, нас интересует такой экспериментальный метод, который позволял бы количественно оценить тип и степень ближнего порядка. Кроме того, необходимо установить связь этого порядка

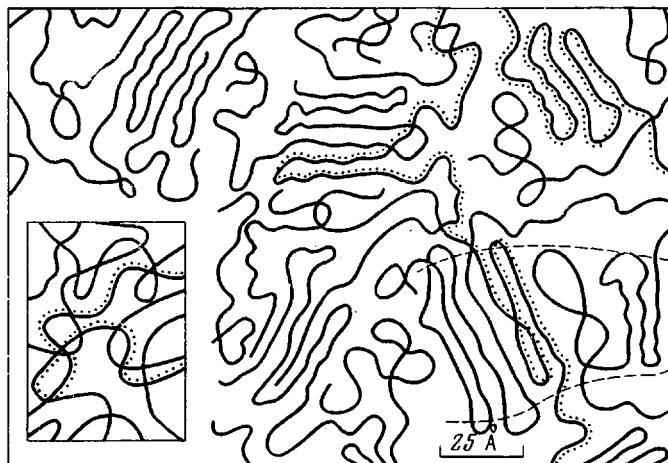


Рис. 3. Структурная модель аморфного полимера [2]

с химическим строением полимера, его физическим состоянием и степенью кристалличности, жесткостью цепей и спицами. Для решения этих задач мы выбрали метод построения разностных кривых радиального распределения, полученных с помощью анализа дифракционной картины рентгеновского рассеяния в больших углах.

**Порядок и беспорядок в аморфных полимерах.** Как я уже отметил в своем докладе в Киото [9], вопрос о сочетании гауссовой конформации цепей в аморфных стеклах и расплавах с наличием в них ближнего порядка в расположении макромолекул, несмотря на кажущуюся дискуссионность, не представляется особенно противоречивым, во всяком случае с экспериментальной точки зрения. Например, как видно из рис. 3, наша модель (выделена пунктирной линией) предусматривает сохранение гауссовой конформации цепей как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях. Этот вывод подтверждается и данными малоуглового рассеяния нейтронов [4–8]. Как показали дифракционно-микроскопические исследования, упорядоченные области в расплаве натурального каучука составляют  $\sim 20 \text{ \AA}$ , в кристаллизующемся стеклообразном ПЭТФ —  $\sim 75 \text{ \AA}$ , а в аморфном атактическом ПС —  $30 \text{ \AA}$ . Доказательства существования ближнего порядка следуют также из анализа работ по исследованию оптической анизотропии полимеров [10, 11], в том числе и работ, выполненных группой сотрудников Флори [12]. Все эти результаты показывают, что ближний порядок в полимерах совереннее, чем в соответствующих низкомолекулярных системах. Более того, если принять во внимание, что ни размеры

макромолекул, рассчитанные в поворотно-изомерном приближении [13], ни экспериментально определенные значения, полученные методом нейтронографии [4–8], не чувствительны к присутствию одних только *транс*-последовательностей (до 20–40 при одноосной ориентации), то все остающиеся разногласия по поводу наличия ближнего порядка в аморфных полимерах должны, по-видимому, со временем исчезнуть.

Основные вопросы, которые мы поставили перед собой в 1971–1972 гг., и которые остаются до сих пор, — каковы тип и степень ближнего порядка в данном аморфном полимере и какова степень складывания цепи (образование складок возможно и при сворачивании цепи в клубок) в конкретных условиях. Ответ на эти вопросы, особенно на первый из них, может быть получен с помощью анализа методом построения разностных кривых радиального распределения. Например, на этих кривых следует ожидать появление межмолекулярной периодичности (пиков или максимумов), соответствующей более или менее фиксированным расстояниям между атомами, принадлежащими параллельно упакованным соседним сегментам цепи (на рис. 3). В случае действительно статистического распределения сегментов (вставка на рис. 3) межмолекулярные максимумы должны отсутствовать. Для определения степени внутримолекулярного складывания цепи необходимо использовать широкоугловое нейтронное рассеяние от отдельных меченых макромолекул в блоке (такие эксперименты еще надо провести). Тем не менее интересно отметить, что Пекхолд и др. [14] недавно ввели в свои модельные расчеты представление о складывании цепи. Используя соответствующие величины энергий складывания, они смогли получить теоретические кривые для расплава ПЭ и для некристаллизующегося атактического ПС, которые хорошо совпадают с экспериментальными зависимостями, как это следует из рис. 4 для ПЭ.

Рассеяние рентгеновых лучей под большими углами и метод построения разностных кривых радиального распределения. Помимо дифракции и прямых электронно-микроскопических исследований, метод рентгеновского рассеяния под большими углами является практически единственным хорошо разработанным структурным методом, который может давать прямую информацию об упаковке цепей в аморфных полимерах (теоретически можно также использовать метод рассеяния нейтронов и электронов под большими углами, но точность этих методов, как правило, меньше). Данные о структуре получаются на основании построения кривых радиального распределения или разностных кривых радиального распределения  $4\pi r^2[\rho(r) - \bar{\rho}]$ . Указанное распределение представляет собой плотность атомов  $4\pi r^2[\rho(r) - \bar{\rho}]$ , которая превышает среднее значение  $\rho$  в сферическом объеме толщины  $dr$  на расстоянии  $r$  от произвольно выбранного атома. Она связана с интерференционной функцией с помощью преобразования Фурье

$$4\pi r^2[\rho(r) - \bar{\rho}] = 4\pi r^2 \bar{\rho} H(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin sr ds,$$

где  $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ ,  $2\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda$  — длина волны падающего излучения,

а  $i(s) = \frac{I(s)}{f^2} - 1$  ( $f$  — рассеивающий фактор для атома в одноатомной рассеивающей системе [15]). Для многоатомной системы следует вводить  $f_i^i s$  и различные определения для  $H(r)$  и  $i(s)$  [16].

Величина  $I(s)$  может быть получена из данных по рассеянию при соответствующем учете фона, поляризации, поглощения, неупругого и многократного рассеяния и после нормировки и вычитания некогерентного комптоновского рассеяния. Исходные данные были получены на дифрактометре «Phillips Norelco» с использованием монохроматического излучения с длиной волны 1,54 Å. Дискриминатор импульсов устанавливали таким образом, чтобы выделять 90% от полной интенсивности. Фоновый шум был срезан до величины менее 0,1  $\text{амп/сек}$ . Показания снимали сканированием по углам с шагом  $0,2^\circ$  в интервале  $2\theta = 45^\circ$ ;  $0,5^\circ$  в интервале  $45^\circ$ – $75^\circ$  и, наконец,  $1^\circ$  в интервале  $75^\circ$ – $145^\circ$ .

Нормирование на электронную плотность проводили с учетом сохранения энергии и (или) с помощью предельного метода для получения наиболее точного зна-

чения нормировочного множителя. Ошибки в определении последнего могут вызывать отклонения от разностной кривой радиального распределения в пределах 1 Å.

Как указывалось выше, разностные кривые радиального распределения получали из функции  $i(s)$  с помощью преобразования Фурье. Основным источником ошибок в расчете обычно является ограничение, связанное с тем, что функция берется в конечных пределах, и на кривой возникают ложные максимумы, вызванные обрывом области рассеяния, так как экспериментально определяемое значение для  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения достигает лишь  $7,77 \text{ \AA}^{-1}$ . Этот тип ошибок легко выделить по пульсациям, накладывающимся на основные максимумы кривой в области  $r \sim 3-7 \text{ \AA}$ . В наших экспериментах оценку этих ошибок проводили экстраполяцией кривой  $si(s)=f(s)$  к  $s=16 \text{ \AA}^{-1}$ . Другой источник ошибок при построении разностной кривой

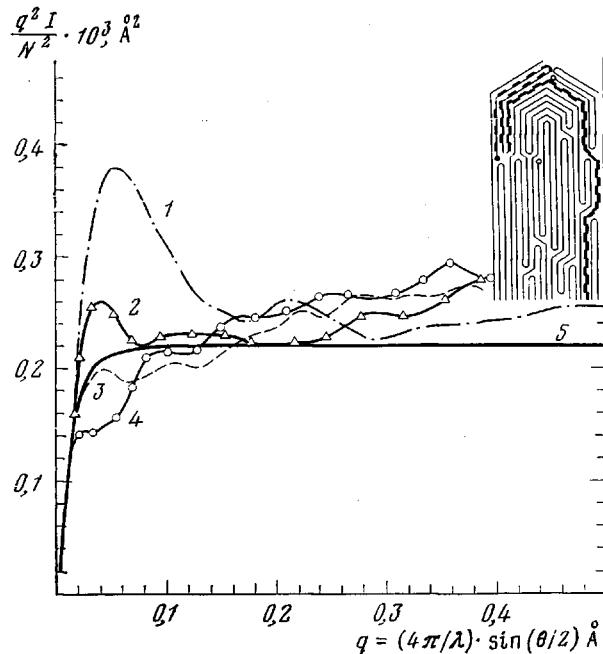


Рис. 4. Теоретические и экспериментальные кривые для расплава полиэтилена [14]:  $\Delta E = 2,5$  (1), 3,0 (2), 3,4 (3), 3,8 ккал/моль (4);  $R \sim 69$  (1), 74 (2), 87 (3), 98 Å (4); 5 — экспериментальная дебаевская кривая

радиального распределения заключается в том, что известные из литературы значения рассеивающего фактора могут различаться настолько, что вызывают отклонения от указанной кривой в области ниже 1 Å. Оценку этих ошибок в наших опытах проводили в соответствии с методикой, описанной Кеплоу и сотр. Более детально метод построения разностных кривых радиального распределения представлен в наших первых публикациях [15, 16].

**Анализ разностных кривых радиального распределения.** Чтобы исследовать происхождение максимумов на разностных кривых радиального распределения, многие экспериментальные кривые обрабатывают тремя различными методами.

Сравнение разностных кривых радиального распределения для аморфного и соответствующего кристаллического полимера. Если в аморфном полимере имеются упорядоченные области, то положения максимумов на разностной кривой радиального распределения изменяются весьма незначительно по сравнению с их положением на кривой, снятой для кристаллического полимера. Анализ соотношения интенсивностей и положений максимумов на обеих кривых позволяет получить информацию о том, какова природа этих максимумов и являются ли они результатом образования упорядоченных областей.

**Метод разделения.** Исходя из предположения о том, что конформация цепей та же, что и в кристаллическом полимере, рассчитывается вклад внутримолекулярных межатомных расстояний в экспериментальную разностную кривую радиального распределения. Для того чтобы разделить вклады внутри- и межмолекулярных межатомных расстояний, рассчитанные значения сравнивают с величинами, полученными экспериментально измерением площадей под кривыми радиального распределения. Этот метод был впервые использован Бьернаугом и др. [17], а позже

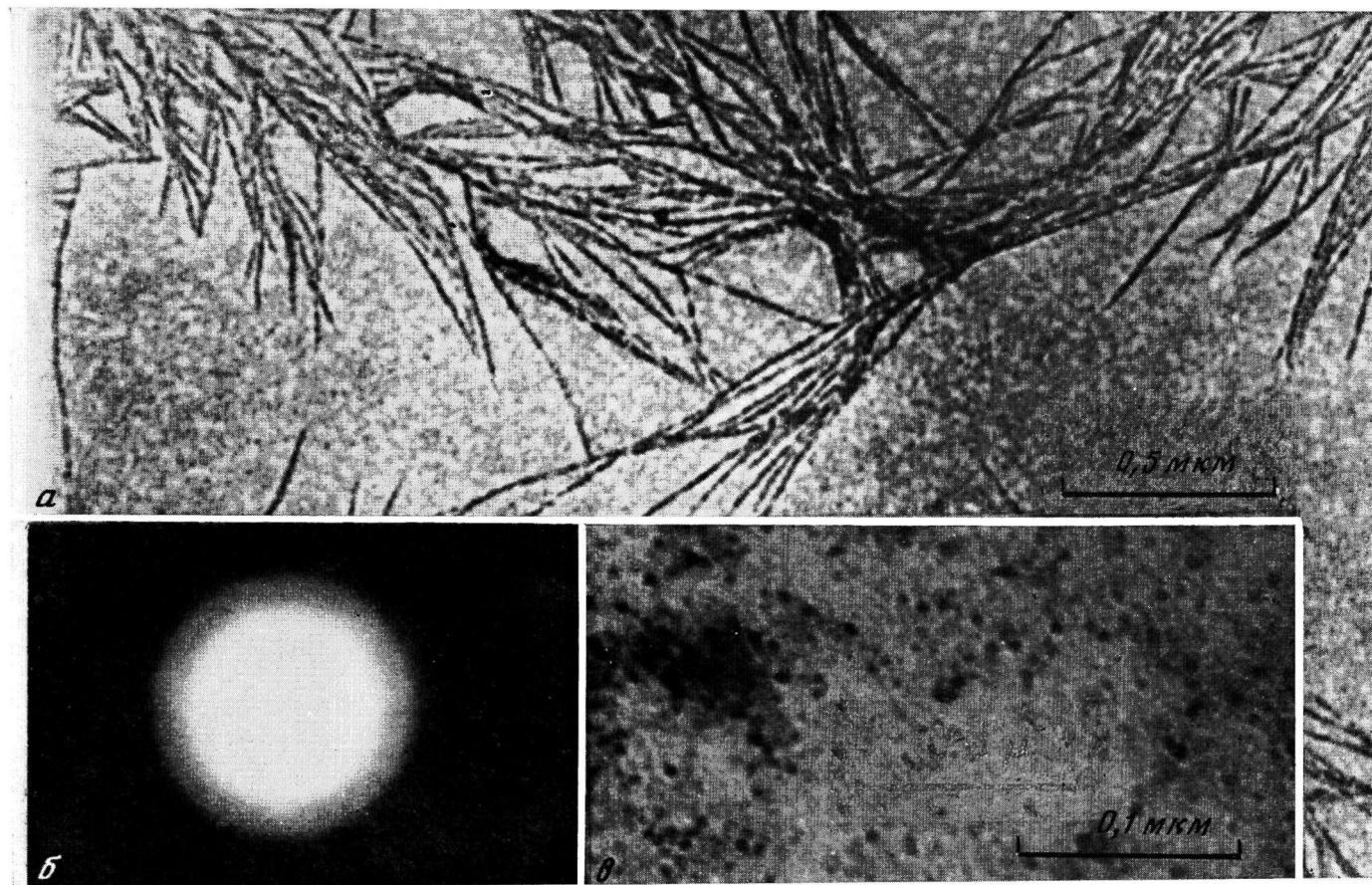


Рис. 1. Неоттененные тонкие пленки изотактического ПС, демонстрирующие кристаллизующиеся сферолиты (а, б) и глобулы (в) при отжиге выше  $T_c$  [3]

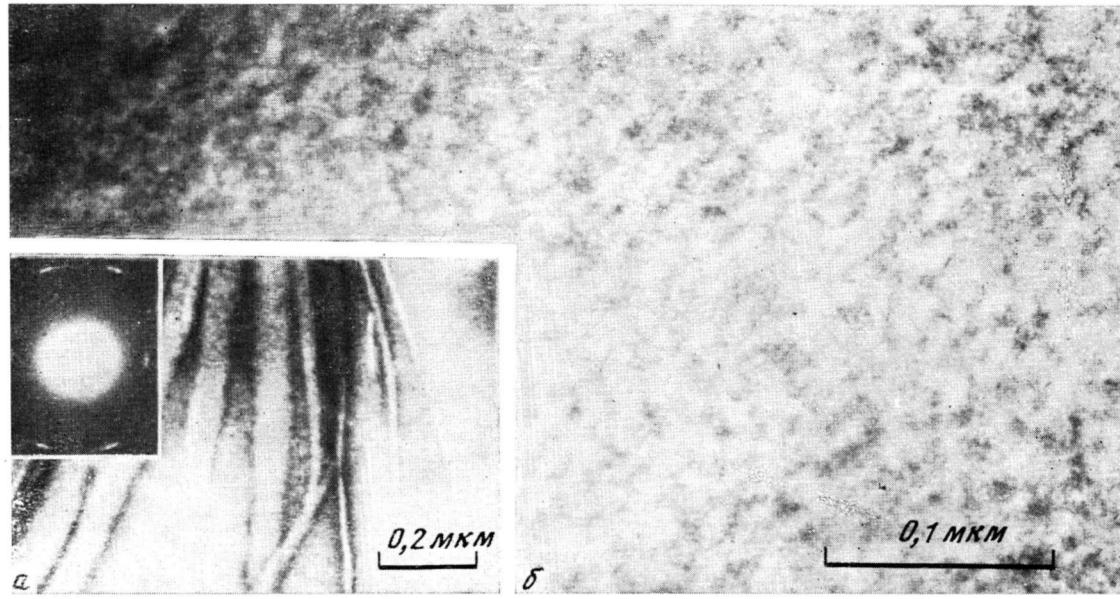


Рис. 2. Неоттененные тонкие пленки натурального каучука, прокрашенные  $\text{OsO}_4$ . При переходе от менее упорядоченной к более упорядоченной структуре имеет место рост ламелей из кристаллических сферолитов (а) и глобул (б) [13]

Вигналлом и Лонгманом [18] и нами [15, 16]. Векер и др. [19] использовали тот же метод, но вместо вычитания межмолекулярного вклада они рассчитывали суммарный вклад, исходя из предположения о кристаллической гексагональной упаковке цепей для изотактического ПС, и получали полную разностную кривую радиального распределения, а затем сравнивали ее с экспериментальной кривой (рис. 5, а).

Оба метода, рассмотренные выше, относительно просты и обычно только их и используют для анализа разностных кривых радиального распределения полимеров. Однако они имеют один главный недостаток, а именно — не позволяют прямопримечательно определять вклад межмолекулярного взаимодействия в экспериментальные пики.

Применение теории паракристалла. Этот метод может дать прямую информацию не только об упорядочении молекул в базисной плоскости, но и

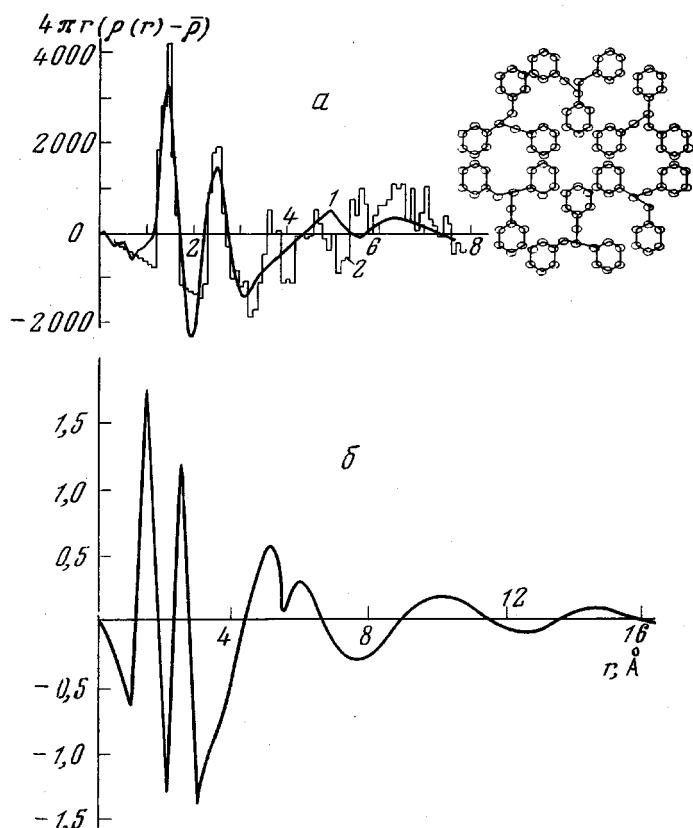


Рис. 5. Зависимость  $4\pi r[\rho(r) - \bar{\rho}]$  от  $r$ :

а [19]: 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая гистограмма, полученная для кристаллической ячейки изотактического ПС, спроектированной на плоскость 001 справа на рисунке; б [16]: кривая для закаленного изотактического ПС, полученная Гунтом и Йехом [16]

о всей структуре в целом, т. е. о положениях атомов (по крайней мере теоретически) в искаженной решетке. Этот метод успешно использован Хоземанном с сотр. [20] для изучения структуры расплавов металлов, а недавно Гунта и Йех [21] применили его к исследованию структуры аморфного ПЭ. Теория описывает структуру с помощью полинома свертки, представляющего собой статистическое распределение первых соседей. Плоскости паракристаллической решетки сдвигаются, и дальний порядок в системе практически полностью нарушается. Такие дефекты решетки называют искажениями второго рода. При наличии же дефектов первого рода дальний порядок в образце, как известно, сохраняется. Вплоть до настоящего времени только теорию идеальных паракристаллов применяли для описания структуры металлов [20] или полимеров [21]; использование этой модели для описания структуры даже такого простого полимера, как полизтилен, оказывается очень сложным. Для каждого данного полимера соответствие между экспериментальными и теоретическими кривыми сильно зависит от правильного выбора решетки, ее параметров и типа дефектов [21].

Так, если статистические расстояния первого соседа  $H_1$  известны, то между вторыми и последующими соседями они рассчитываются путем повторяющихся са-

мосверток  $H_1$

$$H_i = H_1 * H_1 * \dots * H_1(i-1),$$

где звездочка \* соответствует математической операции свертки

$$H_1(\mathbf{r}) * H_1(\mathbf{r}) = \int_0^{\infty} H_1(\mathbf{y}) \cdot H_1(\mathbf{r}-\mathbf{y}) d\mathbf{y}$$

$$\int_0^{\infty} H_1(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 1$$

Таким образом, суммарная кривая радиального распределения  $4\pi r^2 \rho(r)$  может быть построена с помощью параметров решетки, содержащей искажения первого и второго рода

$$4\pi r^2 \rho(r) = H_{\text{перв. рода}} * [\sum k_i H_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)],$$

где  $\rho(r)$  теперь представляет собой так называемую  $Q$ -функцию [20, 21]  $Q(r)$ , деленную на  $N$  (т. е.  $\frac{Q(r)}{N} = \rho(\bar{x}) * \rho(-\bar{x})$ );  $k_i$  и  $r_i$  – координационное число и центр  $i$ -го статистического расстояния. Разностная кривая радиального распределения была получена вычитанием  $4\pi r^2 \bar{\rho}$  из суммарной кривой.

**Результаты метода построения разностных кривых радиального распределения.** Рассмотрим результаты, полученные нами в последние годы [15, 16, 21] для ряда аморфных полимеров. Основное внимание будет уделено качеству и воспроизводимости разностных кривых радиального распределения, происхождению максимумов на кривых, степени межмолекулярного порядка и влиянию отжига на дополнительное упорядочение, увеличение жесткости цепи и внутримолекулярное шшивание.

Некристаллизующийся атактический полистирол представляет собой типичный аморфный полимер, структура которого была изучена самыми различными методами. Так, недавно Харгет и Аарони [22] с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния обнаружили в ПС неоднородности размерами 30 Å, а Векер и др. [19], использовав метод построения разностных кривых радиального распределения, пришли к выводу о том, что образование упорядоченных структур малых размеров в атактическом ПС обусловлено сегрегацией фенильных ядер и параллельной упаковкой сегментов макромолекул.

Разностные кривые радиального распределения, полученные в работе [19] для двух стеклообразных образцов ПС ( $\rho=1,048 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и двух образцов закаленного изотактического полимера ( $\rho=1,056 \text{ г}/\text{см}^3$ ), практически одинаковые и характеризуются максимумами при 1,5; 2,5; 5,6 Å и одним более слабым максимумом при 15 Å. Эти данные указывают на идентичность упорядоченных структур, образующихся в аморфном и закаленном кристаллизующемся ПС. Авторы смогли установить происхождение различных максимумов на кривых для частично закристаллизованного ПС ( $\rho=1,069 \text{ г}/\text{см}^3$ ) путем сравнения этой кривой с теоретической гистограммой, которая демонстрирует вклады различных внутри- и межмолекулярных расстояний, имеющихся в кристаллической решетке ПС (рис. 5). Анализируя положение и интенсивность межмолекулярных максимумов при  $r>6$  Å, авторы пришли к уже цитированному ранее заключению, что эти максимумы отвечают структурам малых размеров.

На рис. 5 приведена также разностная кривая радиального распределения для закаленного атактического ПС, полученная в нашей лаборатории [16]. С точки зрения положения, интенсивности и общего профиля максимумов она идентична кривой, полученной Веккером с сотр. Этот результат является демонстрацией хорошей воспроизводимости раз-

ностных кривых радиального распределения при правильном подходе к анализу данных рентгеновского рассеяния под большими углами и соответствующем построении кривой. Максимум на кривой при  $10 \text{ \AA}$  является результатом параллельной упаковки цепей, и можно предположить, что именно он вносит вклад в межмолекулярное брэгговское расстояние  $d=9,3 \text{ \AA}$  на кривой  $I=f(2\theta)$ . Катцем [23] было впервые высказано предположение о том, что появление этого максимума связано с наличием выпрямленных сегментов цепей в аморфном ПС. Средний корреляционный размер в направлении, перпендикулярном оси основных цепей макромолекул, по данным метода построения разностных кривых радиального распределения равен  $15 \text{ \AA}$ , что соответствует размеру упорядоченного домена, наблюдавшегося методом темнопольной электронной микроскопии. Однако он несколько меньше размера сферических образований ( $\sim 30 \text{ \AA}$ ), обнаруженных в образце с помощью метода рефлик [24].

Стеклообразный и отожженный полизилентерифталат. Первое четкое доказательство наличия упорядоченных областей в аморфных полимерах было получено для тонких, неоттененных пленок ПЭТФ методами светло- и темнопольной электронной микроскопии [25]. Для того чтобы дополнить эти ранние микроскопические исследования, мы решили применить наш анализ разностных кривых радиального распределения к дифрактограммам, снятым в больших углах, для стеклообразного ПЭТФ ( $\rho=1,335 \text{ g/cm}^3$ ) и для ПЭТФ, подвергнутого отжигу при  $190^\circ$  в течение 15 ( $\rho=1,364 \text{ g/cm}^3$ ) и 30 мин. ( $\rho=1,385 \text{ g/cm}^3$ ) [16]. Мы обнаружили, что на дифракционной кривой  $I=f(2\theta)$  для стеклообразного ПЭТФ имеется три максимума: один межмолекулярный с  $d=4,19 \text{ \AA}$  и два внутримолекулярных с  $d=2,13$  и  $1,19 \text{ \AA}$ . На дифрактограмме образца, отожженного при  $190^\circ$  в течение 15 мин., видно, что происходит расщепление рефлекса  $d=4,19 \text{ \AA}$  на три различных максимума с брэгговскими расстояниями  $3,50 \text{ \AA}$  ( $d_{100}$ ),  $3,96 \text{ \AA}$  ( $d_{1\bar{1}0}$ ) и  $5,21 \text{ \AA}$  (в основном  $d_{010}$ ). Присутствие рефлексов только типа  $hko$  указывает на то, что образец закристаллизовался еще неполностью. Более длительный отжиг при той же температуре в течение 30 мин. вызывает появление двух дополнительных максимумов при  $4,11 \text{ \AA}$  ( $d_{\bar{1}\bar{1}1}$ ) и  $5,49 \text{ \AA}$  ( $d_{0\bar{1}\bar{1}}$ ), указывающее на то, что кристаллизация уже прошла.

Наличие максимумов при  $1,50$ ;  $2,45$ ;  $4,15$ ;  $4,90$ ;  $6,4$ ;  $8,5$ ;  $12,0$  и  $17,7 \text{ \AA}$  на разностных кривых радиального распределения всех трех образцов свидетельствует об их идентичности. Однако на кривой отожженного образца появляются дополнительные максимумы. Например, сравнение разностных кривых радиального распределения для стеклообразного ПЭТФ и полимера, отожженного в течение 15 мин., показывает, что слабые максимумы на кривых для стеклообразного ПЭТФ при  $4,9 \text{ \AA}$  и выше становятся отчетливее и слегка смещаются к более низким значениям  $r$  (рис. 6). Можно предположить, что эти максимумы имеют межмолекулярную природу и соответствуют параллельной упаковке сегментов, которые в резуль-

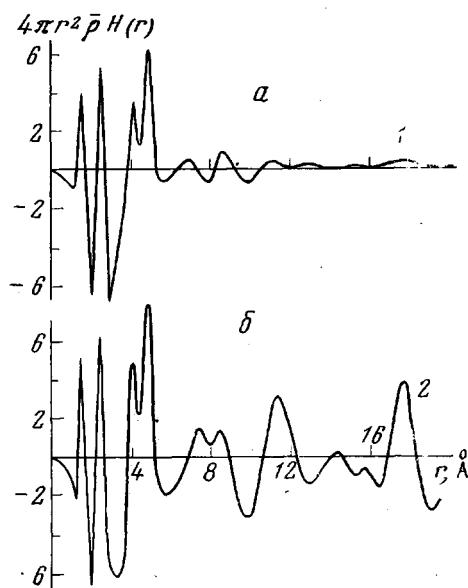


Рис. 6. Разностные кривые радиального распределения для стеклообразного (a) и отожженного ПЭТФ [16] (б)

тате отжига становятся более выпрямленными. Более того, появляются дополнительные максимумы при 14,4; 17,6; 21,6; 24,4 и 28,3 Å. Отжиг в течение 30 мин. приводит к тем же результатам. Таким образом, процесс кристаллизации носит локальный характер и отличается от общепринятой схемы кристаллизации с образованием складок из полностью неупорядоченного состояния путем мгновенного изменения конформации макромолекулы и складывания цепи, однако он хорошо согласуется с предложенным нами механизмом кристаллизации [3].

Таблица 1

Сравнение вычисленных значений внутренних расстояний и площадей соответствующих им пиков на разностных кривых радиального распределения с экспериментальными значениями

Расчет		Эксперимент					
пик с $r$ , Å	площадь (выражена числом атомов)	стеклообразный ПЭТФ		ПЭТФ, выдержан- ный 15 мин. при 190°		ПЭТФ, выдержан- ный 30 мин. при 190°	
		$r$ , Å	площадь	$r$ , Å	площадь	$r$ , Å	площадь
1,46	3,08	1,50	2,89	1,45	2,98	1,40	3,13
2,45	5,96	2,45	5,93	2,40	5,94	2,35	6,02
3,67	2,18	4,15	5,49	4,05	5,75	4,00	6,05
4,15	1,93	4,15	5,49	4,05	5,75	4,00	6,05
4,68	3,02	4,90	21,45	4,85	23,80	4,80	24,60
						5,70	8,00

Отнесение межмолекулярных максимумов при 4,9 Å и выше, основанное на исследовании процесса кристаллизации, было проверено расчетами по методу разделения [16]. Как видно из табл. 1, площадь под экспериментальным пиком при 4,9 Å почти в 7 раз больше расчетного значения для внутримолекулярного максимума при 4,86 Å. Такое различие указывает на то, что основной вклад (~80%) в этот максимум вносят межмолекулярные расстояния.

Основываясь на результатах обоих методов, мы пришли к заключению, что размеры областей порядка в стеклообразном ПЭТФ составляют приблизительно 17,7 Å. Как и ожидалось, они оказались меньше среднего размера глобул (~75 Å), обнаруженных в репликах. Это означает, что глобула состоит из нескольких упорядоченных доменов.

Ранее Лонгман с сотр. [26] также сообщали о ряде исследований разностных кривых радиального распределения для стеклообразного ПЭТФ (и для трех образцов, подвергнутых отжигу при 65, 80 и 90° в течение 100 час.). В целом их результаты хорошо согласуются с нашими. Однако на кривых, полученных в работе [26], наблюдаются колебания в областях ниже 1,0 Å. Помимо этого авторы [26] приводят данные о наличии максимумов при 1,92; 2,86 и 3,68 Å, что, по нашему мнению, связано (по крайней мере частично) с ошибками расчета, о которых упоминалось в начале сообщения, тем более что отклонения от положений реально существующих максимумов (1,43; 2,40 и 4,15 Å) составляют приблизительно  $0,48 \pm 0,02$  Å. Эта величина является периодом пульсаций, т. е.  $7,8/s_{\text{макс}}$ .

Жидкокристаллические сополимеры на основе полиэтилентерефталата и *n*-оксибензойной кислоты состава 40 : 60. Основываясь на том экспериментальном факте, что в отожженном образце ПЭТФ можно наблюдать увеличение размеров упорядоченных областей, сопровождающееся некоторым выпрямлением сегментов макромолекул, мы решили исследовать, проявляется ли этот эффект при химическом изменении макромолекулярной цепи. Для этого были получены сополимеры ПЭТФ и поли-*n*-оксибензойной кислоты (ПОБК) различного

состава [27]. При введении определенных количеств звеньев ОБК сополимер на основе ПЭТФ превращается в термотропный жидкий кристалл [28], характеризующийся оптическим двулучепреломлением и низкой вязкостью расплава. Для того чтобы выяснить, какие изменения вносят в соответствующие разностные кривые радиального распределения жидкокристаллические свойства, мы выбрали в качестве примера сополимер ПЭТФ – ПОБК состава 40 : 60 (рис. 7, а). По сравнению с кривой для стеклообразного ПЭТФ все максимумы на кривой для сополимера (1,55; 2,40; 5,0; 9,9; 14,2; 18,9; 23,2; 27,5 и 31,7 Å) выражены очень четко. Первые два максимума

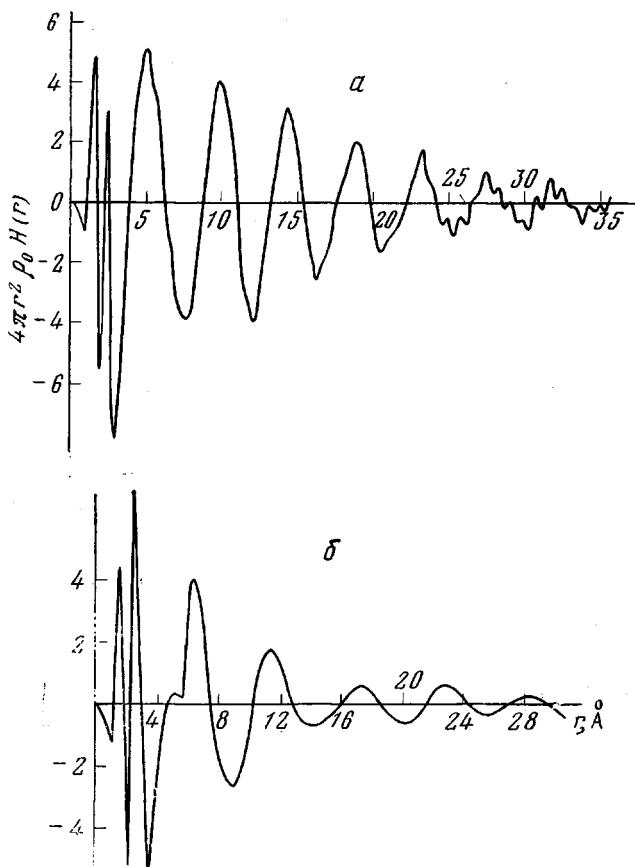


Рис. 7. Разностные кривые радиального распределения для жидкокристаллического сополимера ПЭТФ и полии-*n*-оксибензойной кислоты (40 : 60) [27] (а) и для стеклообразного ПК [16] (б)

отвечают усредненным первому и второму ближайшим внутримолекулярным межатомным расстояниям, остальные, как и в случае ПЭТФ, имеют межмолекулярную природу, о чем свидетельствует практически постоянная периодичность около 4,5 Å на кривой. Эта периодичность соответствует нематическому порядку в расположении соседних сегментов. Таким образом, на основании анализа разностных кривых радиального распределения установлено наличие упорядоченных жидкокристаллических областей с  $r \sim 32$  Å в сополимерах ПЭТФ – ПОБК состава 40 : 60. Эти размеры превышают размеры упорядоченных областей в стеклообразном ПЭТФ на 14–15 Å. Следовательно, можно сделать вывод о том, что межмолекулярный порядок в аморфных полимерах можно существенно улучшить путем химической модификации полимерных цепей. В сополиэфирах это улучшение достигается введением в цепь планарных участков молекул ПОБК.

**Стеклообразный поликарбонат.** В состав молекулы поликарбоната ПК входит на одно бензольное кольцо больше, чем в ПЭТФ. Поэтому ПК является более жестким полимером, однако не таким, как вышеупомянутый жидкокристаллический сополимер. Поликарбонат также представляет собой весьма интересный объект для исследования, так как на его дифракционной кривой  $I=f(2\theta)$  имеются, как правило, два межмолекулярных максимума [24], один из которых расположен при  $d_{\text{брег}} = -4,9 \text{ \AA}$  и соответствует приблизительно расстояниям  $d_{020}$ , а второй (при  $d_{\text{брег}} = 11,5 \text{ \AA}$ ) — комбинации  $d_{100}$  ( $11,9 \text{ \AA}$ ) и  $d_{010}$  ( $10,1 \text{ \AA}$ ).

В литературе имеются два сообщения, касающиеся анализа разностных кривых радиального распределения для стеклообразного ПК. Вигнайлл и Лонгмен [18] определили, что размер упорядоченных областей не превышает  $10 \text{ \AA}$ . На кривой, описанной нами в работе [16], было обнаружено несколько максимумов при  $1,5; 2,5; 5,05; 6,5; 11,3; 17,4; 22,7$  и  $28,5 \text{ \AA}$  (рис. 7, б) (Вигнайлл и Лонгмен сообщили, что первый межмолекулярный максимум расположен при  $5,5 \text{ \AA}$ ). Однако мы провели анализ их разностных кривых радиального распределения и показали, что максимум лежит в области  $r \sim 6,5 \text{ \AA}$ ). Таким образом, основное различие наших кривых заключается в том, что мы наблюдаем межмолекулярные максимумы в области от  $6,5$  до  $28 \text{ \AA}$ , и периодичностью  $5,5 \text{ \AA}$ , обусловленной порядком в боковом расположении цепей. Размеры упорядоченных областей в ПК на  $11 \text{ \AA}$  больше, чем в ПЭТФ и значительно меньше размеров глобул, обнаруженных ранее в ПС методами малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии [1]. Как уже упоминалось, такая частица может состоять из нескольких упорядоченных доменов.

**Расплав натурального каучука.** Находясь в расплаве уже при комнатной температуре, НК является прекрасным объектом для исследования межмолекулярного порядка в расплавах полимеров. Действительно, еще в 1936 году Симард и Уоррен применили метод построения разностных кривых радиального распределения к полимерам, в частности к НК. Результаты этой работы упоминались в обзоре 1972 г. [1], однако в этой первой работе не было никакого обсуждения межмолекулярного порядка.

В 1972 г. Боян с соавторами [30] сообщили о новом анализе разностных кривых радиального распределения для НК, при котором было обнаружено три широких максимума при  $2,4,5-8$  и  $10-12 \text{ \AA}$  (рис. 8). Первый максимум приписали набору расстояний  $C_1-C_2$  и  $C_1$  и  $C_3$ , а остальным двум приписывалось в основном межмолекулярное происхождение. На основании обсуждения положения межмолекулярных максимумов и плотностей образцов авторы постулировали ортограммическую упаковку молекул НК в расплаве.

В 1978 г. мы сообщили [18] о значительно более совершенной разностной кривой радиального распределения для расплавов НК, которая для сравнения также приведена на рис. 8. Используя метод разделения, мы установили происхождение всех шести максимумов —  $1,5; 2,48; 3,98; 5,68; 10,65$  и  $15,24 \text{ \AA}$  (табл. 2). Первые два максимума практически на  $100\%$  внутримолекулярные, а третий — приблизительно на  $50\%$  имеет внутримолекулярное происхождение. Внутримолекулярный вклад в четвертый максимум может быть отнесен к комбинации  $C_1-C_6$  и  $C_1-C_7$  внутримолекулярных межатомных расстояний. Результатом этой комбинации является

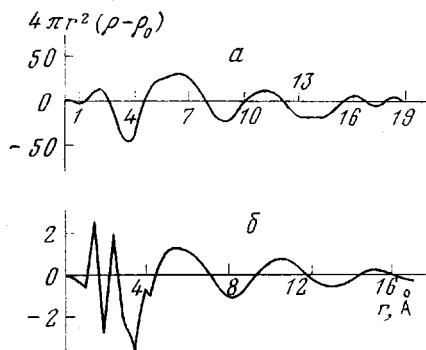


Рис. 8. Разностные кривые радиального распределения для НК, полученные в работах [30] (а) и [15] (б)

и периодичностью  $5,5 \text{ \AA}$ , обусловленной порядком в боковом расположении цепей. Размеры упорядоченных областей в ПК на  $11 \text{ \AA}$  больше, чем в ПЭТФ и значительно меньше размеров глобул, обнаруженных ранее в ПС методами малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии [1]. Как уже упоминалось, такая частица может состоять из нескольких упорядоченных доменов.

Находясь в расплаве уже при комнатной температуре, НК является прекрасным объектом для исследования межмолекулярного порядка в расплавах полимеров. Действительно, еще в 1936 году Симард и Уоррен применили метод построения разностных кривых радиального распределения к полимерам, в частности к НК. Результаты этой работы упоминались в обзоре 1972 г. [1], однако в этой первой работе не было никакого обсуждения межмолекулярного порядка.

В 1972 г. Боян с соавторами [30] сообщили о новом анализе разностных кривых радиального распределения для НК, при котором было обнаружено три широких максимума при  $2,4,5-8$  и  $10-12 \text{ \AA}$  (рис. 8). Первый максимум приписали набору расстояний  $C_1-C_2$  и  $C_1$  и  $C_3$ , а остальным двум приписывалось в основном межмолекулярное происхождение. На основании обсуждения положения межмолекулярных максимумов и плотностей образцов авторы постулировали ортограммическую упаковку молекул НК в расплаве.

В 1978 г. мы сообщили [18] о значительно более совершенной разностной кривой радиального распределения для расплавов НК, которая для

среднее межатомное расстояние 5,89 Å, что хорошо согласуется с экспериментально полученным значением 5,68 Å. Площадь под кривой, соответствующей внутримолекулярному вкладу в четвертый максимум, резко спадает до 10%, что указывает на преимущественно межмолекулярную природу этого пика. На основании аналогичных оценок можно заключить, что остальные максимумы также имеют межмолекулярную природу, так как с ростом  $r$  экспериментальные значения площадей под этими пиками увеличиваются значительно быстрее, чем площади под теоретическими кривыми, рассчитанными из предположения о внутримолекулярном происхождении. Межмолекулярные максимумы при 5,68; 10,65 и 15,25 Å имеют периодичность, равную 5,26 Å, которая, по нашему мнению, соответствует расстоянию между соседними параллельными сегментами цепей,

Таблица 2

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений площадей внутримолекулярных пиков на кривых радиального распределения НК

Эксперимент		Расчет а		
$r$ , Å	площадь пика (выраженная числом атомов)	$r$ , Å	площадь пика (выраженная числом атомов)	отношение расчетной и экспериментальной площадей пиков
1,51	1,88	1,47 б	2,0	1,06
2,48	2,52 в	2,49 г	2,4	0,95
3,98	9,01 в	3,97 д	4,8	0,53
5,68	54,52 е	5,89 ж	5,2	0,10

а Расчет сделан в предположении о том, что конформация цепей соответствует конформации цепей кристаллического НК.

б Средние значения внутримолекулярных расстояний  $C_1-C_2$ .

в Пики выделяли в соответствии со средним наклоном кривой радиального распределения с левой стороны и при необходимости симметрично достраивали справа.

г Среднее значение внутримолекулярного расстояния  $C_1-C_5$ .

д Среднее значение внутримолекулярных расстояний  $C_1-C_4$  и  $C_1-C_5$ .

е Площадь пиков получали суммированием площади пика на кривой и интеграла  $\int 4\pi r^2 p_0 dr$ , взятого в пределах, соответствующих границам пика.

ж Среднее значение внутримолекулярных расстояний  $C_1-C_6$  и  $C_1-C_7$ .

упакованными в глобулы размерами 130 Å [31]. В настоящее время в нашей лаборатории для анализа разностных кривых радиального распределения применяют модель паракристалла. Имеющиеся данные позволяют предполагать, что в расплаве НК сохраняется сильно искаженная орторомбическая ячейка [32].

Расплав полиэтилена и аморфизованный полиэтилен. Метод построения кривых радиального распределения применяли для анализа данных по рассеянию электронов в больших углах для ПЭ в расплаве [33]. Овчинников и др. [34] сообщили о наличии шести максимумов на кривой ПЭ, снятых при 145°. Первые три максимума являются внутримолекулярными, а остальные имеют межмолекулярную природу. При повышении температуры (до 211°) межмолекулярные максимумы становятся более диффузными. Для интерпретации межмолекулярных максимумов авторы предположили, что в упорядоченных областях сегменты цепей упакованы гексагонально. На основании проведенного анализа данных была предложена модель, в соответствии с которой расплав ПЭ состоит из упорядоченных областей диаметром 50 Å.

Фойгт-Мартин и Миджелхоф [35] также исследовали разностные кривые радиального происхождения для расплава ПЭ. Они высказали сомнение относительно вывода о параллельной упаковке цепей в расплаве ПЭ, считая, что анализ ошибок в работе [34] был проведен некорректно. На кривой, полученной в работе [35], присутствуют три внутримолекулярных максимума, лежащих в области 1–3 Å, и один широкий пик при 4–6 Å, который был отнесен скорее к распределению межмолекулярных расстояний размерами около 5 Å, чем к любому из расстояний, связанных с парал-

лельной упаковкой сегментов. Мы не знаем, как авторам [35] удалось избежать тех осложнений, с которыми обычно сталкиваются при исследовании дифракции электронов в больших углах, а именно деструкции материала и проблемы учета неупругого рассеяния.

В свете этой дискуссии представляются более понятными результаты анализа данных рентгеновского рассеяния под большими углами, полученные Лонгменом и др. [36]. В дополнение к обычным внутримолекулярным максимумам (сплошная кривая на рис. 9) авторами обнаружены широкие межмолекулярные максимумы при 5, 10 и 15 Å, а также возможно и при

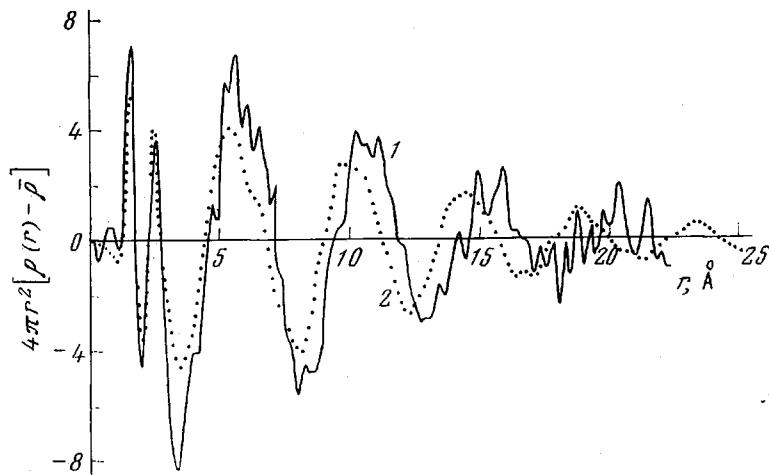


Рис. 9. Разностные кривые радиального распределения для расплава (1) и аморфизованного ПЭ (2) [21]

20 Å. На основании этих результатов был сделан вывод о наличии в расплатах ПЭ порядка в направлении, перпендикулярном основным цепям макромолекул.

Недавно мы применили метод построения разностных кривых радиального распределения к анализу дифрактограмм, снятых в больших углах, для кристаллического ПЭ, который был аморфизован в результате γ-облучения. Помимо использования метода разделения нам хотелось выяснить вопрос, можно ли применять модель паракристалла для таких, относительно простых полимерных систем, особенно с той точки зрения, что при облучении ПЭ до полной аморфизации происходит еще переход простой орторомбической ячейки в гексагональную.

Наша кривая также приведена на рис. 9. Из сопоставления ее с кривой, полученной Вигналлом и др., видно, что на обеих имеются два внутримолекулярных максимума при 1,5 и 2,5 Å. Однако если на кривой для расплава ПЭ существуют четыре межмолекулярных пика (5, 10, 15 и 20 Å), то на кривой аморфизованного образца появляется дополнительный пик (5, 10, 14, 18 и 23 Å). Кроме того, как и ожидалось, максимумы на кривой, соответствующей расплаву, более размыты и смешены в область больших значений  $r$ . Обе кривые подобны друг другу и дают значение периода, равное 5 Å. Метод разделения позволил практически полностью отнести максимумы при 5 Å и выше к межмолекулярным расстояниям. Применение же теории паракристалла указывает на то, что упорядоченные сегменты макромолекул действительно упакованы в решетку с нарушениями; параметры решетки и дефектов приведены в табл. 3. Как видно из данных таблицы, два наиболее значительных параметра нарушений равны 18% ( $g_{11}$ ) и 10% ( $g_{33}$ ). По-видимому, искажение  $g_{33}$  в направлении вдоль цепи меньше, чем искажение  $g_{11}$ , так как ковалентные силы, действующие вдоль цепей, более интенсивны, чем межмолекулярные.

На основании проведенного исследования мы можем сказать, что в аморфизованном ПЭ сохраняется искаженная гексагональная решетка. В искаженной трехмерной структуре распределение плотности атомов неодинаково по всем направлениям — она выше в направлении ближайших соседей. Сходство кривых на рис. 10 позволяет высказать предположение, что в расплавленном ПЭ возможно также существует искаженная гексагональная решетка. В такой дефектной паракристаллической решетке на больших расстояниях дальний порядок, по-видимому, теряется. Упорядоченные области в аморфизованном ПЭ имеют размеры порядка 25 Å,

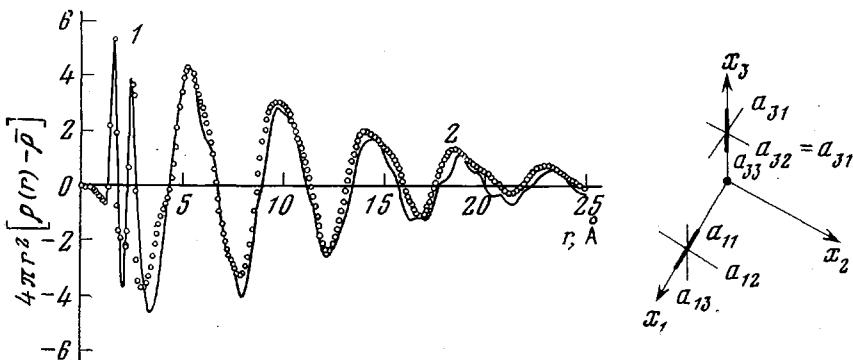


Рис. 10. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) разностные кривые радиального распределения для аморфизированного ПЭ [21]

в расплаве — ПЭ 20 Å. Сшивание, так же как и изменение температуры, служит источником появления локальных искажений.

**Заключение.** Сейчас еще слишком рано оценить значение результатов, получаемых методом построения разностных кривых радиального распределения. Как и в случае с первыми электронно-микроскопическими наблюдениями, необходимо провести еще много исследований, прежде чем удастся в полной мере осмыслить значимость получаемой структурной информации. Тем не менее данный доклад следует рассматривать как при-

### Таблица 3

#### Параметры нарушений и их чувствительность к «сумме»

Параметры	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{31}$	$a_{33}$
Величина, Å	0,90	0,83	0,15	0,25	0,24
$g^*$ , %	1	20	6	6	10
$\Delta g$ , %	1	2	2	2	2
Увеличение «суммы» %	50	10	3	5	10

\* Относительно гексагональной решетки с параметрами  $a=4,94$  и  $c=2,54$ .

зыв использовать этот сравнительно новый структурный подход в попытках разобраться в свойствах очень важного класса аморфных материалов, и не столько из-за существования «аморфного мифа», сколько из-за того, что современные подходы, основанные на статистических расчетах, измерении среднего свободного объема и т. д., не в состоянии объяснить такие свойства, как неильтоновская вязкость, эффекты памяти, текучесть, холодное течение, кристаллизация и сшивание и др.

Автор выражает признательность за финансовую поддержку Национальному научному фонду (Полимерная программа. Факультет исследова-

ния материалов) и благодарит проф. Р. Хоземанна за полезное обсуждение вопросов, касающихся применения теории паракристалла к анализу разностных кривых радиального распределения.

Мичиганский университет, Энн Арбор  
США

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Y. Yeh, J. Pure Appl. Chem., 31, 65, 1972.
2. G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., B6, 451, 1972.
3. G. S. Y. Yeh, S. L. Lambert, J. Macromolec. Sci., B6, 599, 1972.
4. D. G. H. Ballard, J. Schelten, G. D. Wignall, Europ. Polymer J., 9, 965, 1973.
5. J. Schelten, G. D. Wignall, D. G. H. Ballard, Polymer, 15, 682, 1974.
6. J. Schelten, G. D. Wignall, D. G. H. Ballard, G. W. Longman, Polymer, 18, 1111, 1977.
7. G. Lieger, E. W. Fischer, K. Ibel, J. Polymer Sci., 13, 39, 1975.
8. G. Allen, T. Tanaka, Polymer, 19, 271, 1978.
9. G. S. Y. Yeh, Kyoto Polymer Colloquium, 1977, p. 71.
10. C. Clement, P. Bothorel, J. Chem. Phys., 61, 878, 1964; P. Bothorel, J. Colloid Interface Sci., 27, 529, 1968.
11. M. Dettenmaier, E. W. Fischer, Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 251, 922, 1973.
12. G. D. Patterson, P. J. Flory, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 2, 68, 1098, 1972.
13. A. E. Tonelli, J. Chem. Phys., 53, 4339, 1970.
14. R. Genannt, W. Pechhold, H. P. Grosmann, Colloid and Polymer Sci., 255, 285, 1977.
15. C. S. Wang, G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., B15, 107, 1978.
16. M. Gupta, G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., B15, 119, 1978.
17. A. Bjornhaug, O. Ellefsen, B. A. Tonnesen, J. Polymer Sci., 12, 621, 1954.
18. G. D. Wignall, G. W. Longman, J. Matls. Sci., 8, 1439, 1973.
19. S. M. Wecker, T. M. Davidson, J. B. Cohen, J. Matls. Sci., 7, 1249, 1970.
20. R. Hosemann, G. Willmann, B. Roessler, Phys. Rev., A6, 2243, 1972; B. Steffen, R. Hosemann, ibid, B13, 3232, 1976.
21. M. Gupta, G. S. Y. Yeh, Submitted to J. Macromolec. Sci. (to be published).
22. P. Harget, S. M. Aharoni, J. Macromolec. Sci., B12, 209, 1976.
23. J. R. Katz, Z. Phys. Chem., A125, 321, 1927; Trans. Faraday Soc., 32, 77, 1936.
24. G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., B6, 465, 1972.
25. G. S. Y. Yeh, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B1, 235, 1967.
26. G. W. Longman, R. P. Sheldon, G. D. Wignall, J. Matls. Sci., 11, 1339, 1976.
27. C. S. Wang, G. S. Y. Yeh, Polymer, 18, 1085, 1977.
28. W. J. Jackson, Jr., H. F. Kuhfuss, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 2043, 1976.
29. T. E. Brady, G. S. Y. Yeh, Polymer Letters, 10, 731, 1972.
30. Е. Б. Боян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A13, 2026, 1971.
31. D. Luch, G. S. Y. Yeh, J. Appl. Phys., 43, 4326, 1972.
32. C. S. Wang, G. S. Y. Yeh. (to be published).
33. G. S. Y. Yeh, Critical reviews in Macromolec. Sci., 1, 173, 1972.
34. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B11, 329, 1969.
35. I. Voigt-Martin, F. C. J. Mijlhoff, J. Appl. Phys., 46, 1165, 1975.
36. G. W. Longman, G. D. Wignall, R. P. Sheldon, Polymer, 17, 486, 1976.

#### CURRENT CONCEPTS OF MORPHOLOGY OF AMORPHOUS POLYMERS

*Yeh G. S.*

##### Summary

After a brief discussion on our earlier electron microscopy results and our generalized structural model for amorphous polymers, as well as on the results obtained by others in recent years from small angle neutron scattering and optical anisotropy measurements, it is concluded that there appears to be general agreement concerning the presence of local and the overall statistical behavior of macromolecules. The remainder of the discussion is on the most recent DRDF studies of a wide variety of amorphous polymers including noncrystallizable aPs, crystallizable PET and its liquid crystalline copolymer 40 PET/60 PHB, PC, NR melt, PE melt and amorphotized PE. It is shown that DRDFs, when analyzed properly and in detail, e.g. by means of application of the paracrystalline lattice theory, can provide information about (1) the origin of the DRDF peaks, (2) the extent of lateral correlation, and (3) the effects of additional ordering by crystallization, chain stiffening and intermolecular crosslinking.