

УДК 541.64:539.2

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИСКАЖЕНИЙ
В КРИСТАЛЛИТАХ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Дадобаев Г., Слуцкер А. И.

По угловой дифракционной ширине рентгеновских рефлексов 002, 200, 020, 110 для образцов ориентированного полиэтилена с крупными (до 100 нм) и мелкими (~15 нм) кристаллитами определяли размеры кристаллитов и искажений решетки в диапазоне температуры 5–350 К. Обсуждены возможные причины наблюдаемого возрастания уровня искажений в поперечном относительно осей молекул направлении с понижением температуры.

Рентгенодифракционное исследование кристаллических полимеров в широком диапазоне температуры дает детальную информацию о динамике распрямленных участков цепных молекул и о вызываемых этой динамикой явлениях теплового расширения, структурно-фазовых переходов и т. д. В настоящей работе рассматривается один из вопросов температурных процессов — вопрос об обратимых изменениях искажений в решетке ПЭ при варьировании температуры от самой низкой (гелиевой) до приближающейся к температуре плавления. Количественную оценку искажений проводили по дифракционной ширине рентгеновских рефлексов.

Рентгенодифракционные измерения выполняли на гoniометрах ГУР-4, ГУР-5 и ГУР-8. Для излучений $\text{Cu } K_{\alpha}$ и $\text{Mo } K_{\alpha}$ применяли щелевую коллимацию. Контуры рефлексов измеряли по точкам (с интервалом 0,5–2 мин) для исключения искажающего влияния записывающей системы. Собственный угловой размер первичного пучка на полувысоте составлял 3 мин. Угловые размеры приемной щели варьировали от 1 до 6 мин. Использовали образцы толщиной 200–500 мкм. Угловые размеры рефлексов на их полувысоте находились в диапазоне 5–50 мин. Условия измерения каждого рефлекса подбирали так, что вводимые для получения дифракционной ширины рефлекса инструментальные поправки (на ширину приемной щели, на толщину образцов и на ширину первичного пучка [1]) оказывались малыми.

Выделение из дифракционной ширины рефлекса фактора размера кристаллита и фактора искажений проводили по формуле гауссова смешивания [1]

$$(\Delta\varphi_d)^2 = \left(\frac{0,93\lambda}{L \cdot \cos \theta_m} \right)^2 + (4\beta \cdot \operatorname{tg} \theta_m)^2, \quad (1)$$

где $\Delta\varphi_d$ — дифракционная ширина рефлекса на полувысоте; θ_m — брэгговский угол (половина угла дифракции), отвечающий максимуму интенсивности соответствующего рефлекса; L — размер кристаллита в направлении, перпендикулярном данной системе плоскостей; β — показатель искажений решетки в этом же направлении ($\beta = \sqrt{\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2}$, d — межплоскостное расстояние) и λ — длина волны излучения.

Температурные измерения были разделены на две области: 5–100 и 100–350 К. В первой области измерения проводили на установке Института Физики твердого тела АН СССР.

Во второй области использовали вакуумный термокриостат, разработанный в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР¹.

Температуру измеряли и поддерживали с точностью до 1°. Специальные локальные измерения температуры показали, что по площади образца (6×3 мм² при толщине 0,2–0,5 мм) нет заметных (в пределах точности измерения) градиентов температуры. Переход от одной температуры измерения к другой шел достаточно медленно (~1 град/мин), и перед началом рентгенодифракционных измерений образец выдерживали для стабилизации температуры ~1 ч.

Использовали образцы ПЭ высокой плотности двух типов. 1. Образцы, получен-

¹ Сотрудникам Института физики твердого тела В. Ш. Шехтману, И. М. Шмытько и Н. П. Большакову, а также сотрудникам ФТИ им. А. Ф. Иоффе Л. М. Сорокину, Р. Н. Кютту авторы выражают глубокую признательность за предоставление возможности провести измерения, за передачу разработки термокриостата, за помощь и ценные советы.

ные отжигом под высоким давлением предварительно ориентированного ПЭ [2] (изготовлены в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова), обладали высокой кристалличностью (аморфное гало практически не наблюдалось). Дисперсия текстуры по c -оси состояла из нескольких градусов; по другим осям дисперсия была больше. Образцы состояли из крупных кристаллитов с линейными размерами по различным осям от 100 до 50 нм (данные о размерах будут приведены ниже). 2. Ориентированные пленки, полученные одноосным растяжением в 15 раз при температуре 380 К. Толщина пленки составляла ~ 150 мкм. При дифракционных измерениях складывали пакеты из трех – четырех пленок. Дисперсия c -текстуры составляла $\sim 10^\circ$. По другим осям дисперсия составляла десятки градусов. Линейные размеры кристаллитов были значительно меньше, чем в образцах первого типа, и составляли 10–20 нм (см. ниже).

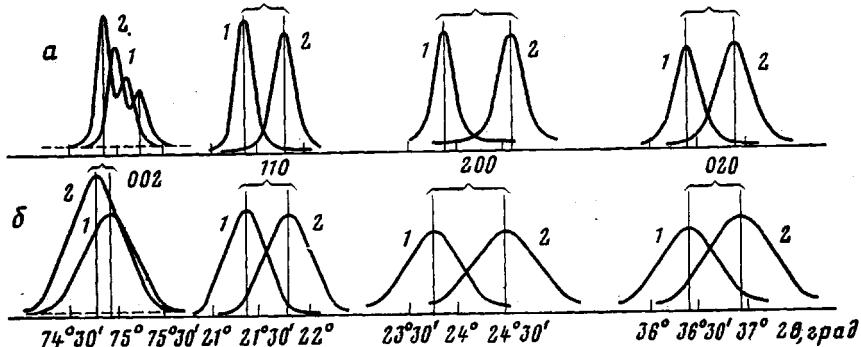


Рис. 1. Рентгеновские рефлексы для крупнокристаллических (а) и мелкокристаллических образцов ПЭ (б) при температурах 293 (1) и 100 К (2); излучение $\text{Cu} K_\alpha$

Поэтому в дальнейшем будем называть образцы первого типа крупнокристаллическими, а второго типа – мелкокристаллическими.

Контуры измеряли для следующих рефлексов: 002 (меридиональный рефлекс от плоскостей, проходящих перпендикулярно осям молекул через соседние (вдоль осей) атомы углерода); 200, 020 и 110 (экваториальные рефлексы от плоскостей, проходящих параллельно осям молекул, межплоскостные расстояния отвечают расстояниям между осями соседних молекул в разных направлениях [3]).

Для примера на рис. 1 показаны все названные рефлексы для излучения $\text{Cu} K_\alpha$, снятые при двух температурах: 293 (комнатная) и ~ 100 К. Приведены измеренные контуры рефлексов без внесения поправок. Видно, что температура в общем влияет на все три основные характеристики рефлексов: угловое положение центра рефлекса $2\theta_m$, интенсивность рефлекса и угловую ширину рефлекса $\Delta\phi_h$. Анализ изменения положения рефлекса с температурой (тепловое расширение) и изменения интенсивности (изменение амплитуды колебаний молекул) будет рассмотрен отдельно в других статьях. Видно также, что ширина контуров соответствующих рефлексов для крупнокристаллических образцов заметно меньше, чем для мелкокристаллических образцов. В частности, хорошо видно разрешение дублета $\text{Cu} K_\alpha$ на рефлексе 002 для крупнокристаллического образца.

Обратимся к изменению ширины рефлексов с температурой. Для определения ширины рефлексов на полувысоте требуется учитывать угловой фон рентгеновской дифракции. Отделение фона проводили по далеким участкам крыльев рефлексов, как это показано штриховыми линиями на рис. 1.

Результаты измерения ширины рефлексов при одном излучении ($\text{Cu} K_\alpha$) и одном (первом) порядке отражения во всем температурном диапазоне (5–350 К) с интервалами от 5 до $\sim 50^\circ$ представлены на рис. 2. Температурные изменения ширины рефлексов полностью обратимы; они одинаковы при изменении температуры от высокой к низкой и от низкой к высокой и повторяются при многократных циклах.

Видно, что поведение ширины разных рефлексов с температурой носит различный характер. Ширина меридионального рефлекса 002 в образцах обоих типов практически с температурой не меняется. Ширина же всех экваториальных рефлексов с той или иной крутизной, но с понижением температуры возрастает, причем возрастание достигает десятков процент-

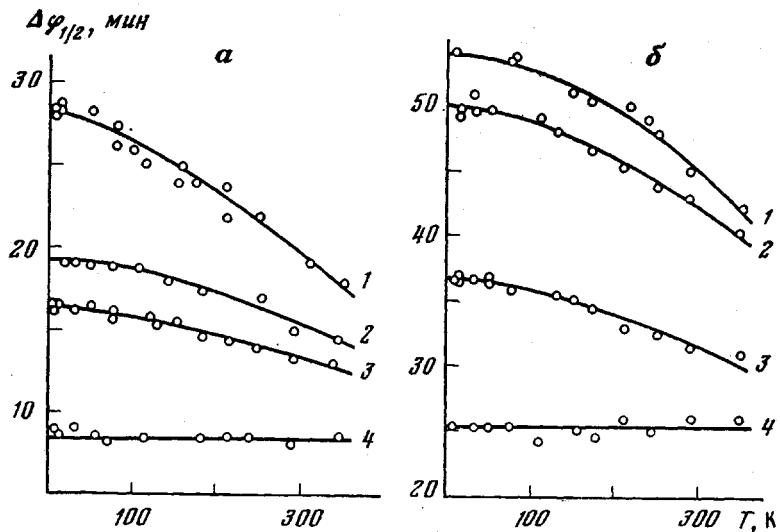


Рис. 2. Температурная зависимость угловой ширины рефлексов 020 (1), 200 (2), 110 (3) и 002 (4) для крупнокристаллических (а) и мелкокристаллических образцов ПЭ (б). Для рефлекса 002 K_α – компонента дублета; излучение CuK_α

тов. Такое аномальное, в общем-то, поведение ширины рефлекса (поскольку распространенным и привычным является уменьшение ширины рефлексов при понижении температуры) обнаружено для крупных кристаллов ПЭ в работе [4]. Там же высказано соображение о связи данного эффекта с дефектами структуры.

Выясним, с каким из факторов, размерами кристаллитов или искажениями их решетки, связано наблюдаемое изменение ширины экваториальных рефлексов с температурой.

С этой целью были проведены температурные измерения второго порядка отражения на излучении CuK_α для экваториального рефлекса 110. Для остальных экваториальных рефлексов интенсивность отражения во втором порядке оказалась слабой и неконтрастной.

На рис. 3 показаны вторые порядки отражения рефлекса 110 при температурах 293 и 100 К. Отметим, что на контурах рефлексов не проявляется расщепление дублета CuK_α . Это естественно, так как угловое разделение CuK_{α_1} и CuK_{α_2} , компонент на угле дифракции $2\theta \approx 44^\circ$ составляет 6,8 мин и при сравнительно большой угловой ширине рефлексов (~ 20 мин даже для крупнокристаллических образцов) с учетом соотношения интенсивностей компонент для CuK_α 100 : 46 [1] не может заметно расширить контур рефлекса (что было проверено

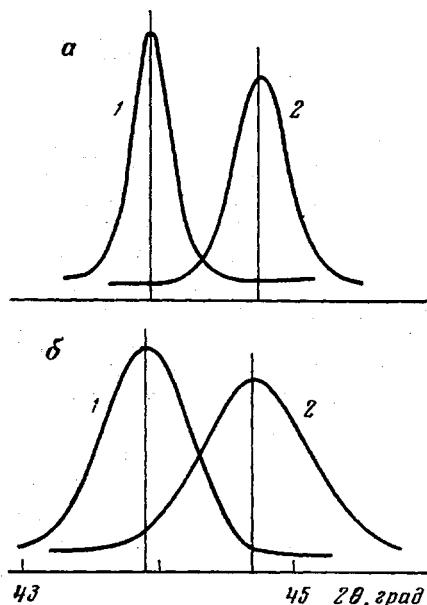


Рис. 3. Рефлексы 110 (второй порядок отражения) ПЭ при 293 (1) и 100 К (2) для крупнокристаллических (а) и мелкокристаллических образцов (б); излучение CuK_α

расчетным наложением компонент).

Данные по изменению дифракционной ширины с температурой для рефлекса 110 в первом и втором порядках отражения для разных образцов приведены на рис. 4. Здесь зависимости для первого и второго порядков

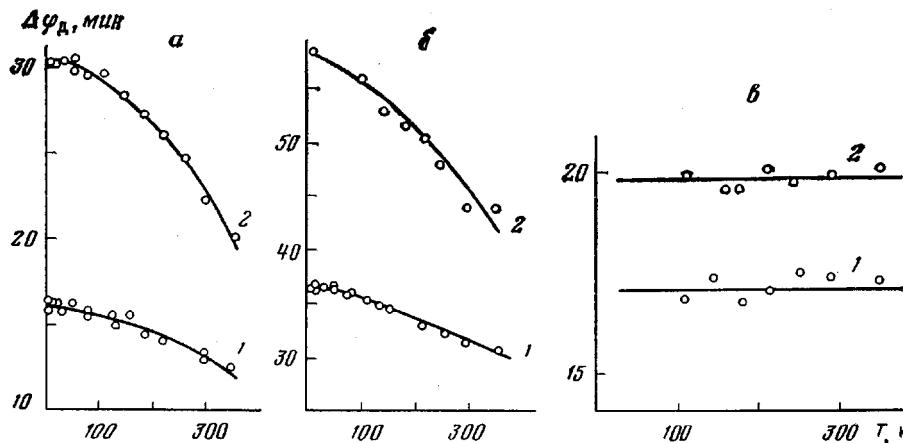


Рис. 4. Дифракционная ширина рефлексов при разных температурах для крупнокристаллических (а) и мелкокристаллических образцов ПЭ (б) для первого (1) и второго (2) порядков отражения. а, б – экваториальный рефлекс 110 (излучение $\text{Cu } K_{\alpha}$); в – K_{α} – компонента меридионального рефлекса 002 для мелкокристаллических образцов; излучение $\text{Mo } K_{\alpha}$

отражения, сохраняя единобразный характер нарастания ширины при понижении температуры, значительно различаются по величине ширины и крутизне нарастания ширины для первого и второго порядков. По данным рис. 4 и выражению (1) найдены значения поперечных размеров L_{110} и искажений β_{110} для крупных и мелких кристаллитов при разных температурах.

Оказалось, что размеры кристаллитов с температурой практически не изменяются. Значения размеров составляют для крупнокристаллических образцов $L_{110}=55 \pm 3$ нм и для мелкокристаллических – $L_{110}=18 \pm 2$ нм.

Таким образом, наблюдаемые изменения ширины рефлексов с температурой связаны с искажениями решетки. Вычисленные значения искажений решетки в поперечном относительно оси макромолекул направлении (перпендикулярно плоскостям 110) в зависимости от температуры представлены на рис. 5.

Видно, во-первых, что в поперечном направлении искажения имеют заметную величину (несколько единиц 10^{-3}). Видно также, что в мелких кристаллитах искажения имеют большую величину, чем в крупных (в ~2 раза). И, наконец, в обоих случаях искажения нарастают с понижением температуры. Следовательно, это и есть причина увеличения ширины рефлексов.

После рассмотрения поведения экваториальных рефлексов кратко остановимся на меридиональном рефлексе, связанном с характеристиками кристаллитов вдоль осей молекул. Как отмечалось выше, угловая ширина этого рефлекса с температурой практически не меняется (рис. 2).

Уже из факта расщепления рефлекса 002 на $\text{Cu } K_{\alpha_1}$ и $\text{Cu } K_{\alpha_2}$, компоненты для крупнокристаллических образцов (рис. 1) следует, что продольная длина кристаллитов в этих образцах велика [2]. По угловой ширине каждой компоненты, составляющей после внесения поправок ~7 мин, находим нижнее значение (так как искажения не учитываем) продольного размера кристаллитов в крупнокристаллических образцах $L_{002} \approx 90 - 100$ нм, что согласуется с данными работы [2].

Для получения двух порядков отражения рефлекса 002 потребовалось

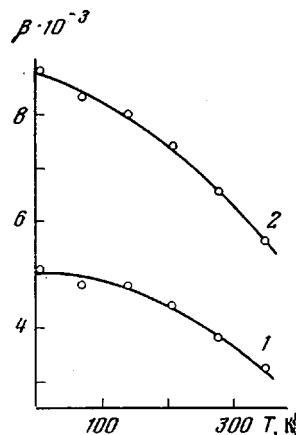


Рис. 5. Температурная зависимость искажений второго рода в кристалликах крупнокристаллических (1) и мелкокристаллических образцов ПЭ (2)

излучение $\text{Mo } K_{\alpha}$ (так как на излучении $\text{Cu } K_{\alpha}$ в силу малой величины межплоскостного расстояния d_{002} второй порядок отражения отсутствует).

Для крупнокристаллических образцов дифракционная ширина рефлекса 002 на излучении $\text{Mo } K_{\alpha}$ оказывается столь малой (~ 3 мин), что при описанных выше инструментальных условиях анализ ширины рефлекса по двум порядкам отражения не представляется надежным. Можно лишь отметить, что с температурой ширина рефлекса 002 во втором порядке отражения также практически не меняется (как и для первого порядка).

В мелкокристаллических образцах, где ширина рефлекса 002 значительно больше (рис. 1), влияние инструментальных условий слабое и анализ ширины рефлекса достаточно надежен. Значения дифракционной ширины $\text{Mo } K_{\alpha}$, компоненты рефлекса 002 в двух порядках отражения при различных температурах для мелкокристаллических образцов представлены на рис. 4, в. Видно, что для второго порядка отражения, так же как и для первого, ширина рефлекса во всем температурном диапазоне практически не меняется.

Пользуясь выражением (1) для мелкокристаллических образцов, по двум порядкам отражения были найдены значения L_{002} и β_{002}

$$L_{002} = 13 \pm 1 \text{ нм} \quad \beta_{002} \approx 0 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, искажения решетки кристаллитов вдоль осей макромолекул оказались весьма малыми (β не более $0,1 \cdot 10^{-3}$) даже для мелкокристаллических образцов. Это позволяет предположить, что и для крупнокристаллических образцов, где упорядоченность кристаллической структуры как по общим соображениям, так и по данным для поперечных направлений (рис. 5) может быть только выше, чем в мелкокристаллических образцах, искажения в продольном направлении очень малы. Поэтому оценка продольных размеров кристаллитов в крупнокристаллических образцах уже по одному порядку отражения дает достаточно правильные результаты.

Таким образом, практическое постоянство ширины меридиональных рефлексов по температуре обусловлено температурной стабильностью продольных размеров кристаллитов при низком уровне продольных искажений в них.

Отметим здесь, что для продольного направления (в отличие от поперечного) характерен весьма малый и отрицательный по знаку коэффициент теплового расширения (рис. 1, [5, 6]).

Возвращаясь к температурному ходу искажений в поперечном направлении, подчеркнем, что речь идет об искажениях второго рода [7], поскольку они вызывают уширение экваториальных рефлексов. Такие искажения заключаются в отклонении от среднего значений межплоскостных расстояний в разных участках кристаллита и в разных кристаллитах. Чем же вызывается температурное изменение величины искажений? Здесь можно назвать два варианта причины.

1. Как известно [5, 6], в поперечном направлении у кристаллов ПЭ очень велико температурное расширение. Так, в диапазоне температур от азотной до комнатной изменение межплоскостных расстояний достигает нескольких процентов (рис. 1, [5, 6]). Можно предположить, что температурное расширение происходит неравномерно по объему кристаллита из-за его дефектности, и это вызывает температурное изменение искажений [4].

2. При понижении температуры резко снижается число коротковолновых фононов и возрастает относительная доля длинноволновых. Речь идет о фононах как о плоских акустических волнах, распространяющихся в поперечных осях молекул направлениях. Подобные волны в продольном направлении выражены много слабее вследствие высокой дебаевской температуры для продольных колебаний (большой продольной жесткости молекулы ПЭ) [5, 8]. В этих условиях в зависимости от фазы акустических волн большой длины возможны появления в данный момент «сжатых» и «растянутых» кристаллитов, что и вызовет увеличение ширины рефлекса. С ростом температуры увеличение числа коротковолновых фо-

ионов нивелирует изменение межплоскостных расстояний в разных кристаллитах (при общем возрастании амплитуды тепловых колебаний) и за счет этого средних межплоскостных расстояний.

Таким образом, имеется по крайней мере гипотетическая возможность говорить об искажениях не только структурно-статической, но и температурно-динамической природы. Во всяком случае, именно в объекте типа ПЭ со слабыми межмолекулярными связями в решетке (и с сильными поэтому поперечными колебаниями) можно ожидать подобные явления.

Отметим, что при всех вариантах объяснения причины возрастания искажений при понижении температуры то обстоятельство, что крутизна нарастания ширины рефлекса (рис. 2, 4) и искажений (рис. 5) при приближении к $T=0$ уменьшается, несомненно связано с квантовым характером колебаний решетки в области низких температур, вызывающим аналогичный затухающий температурный ход расширения и изменение теплоемкости [5, 8].

Таким образом, изучение температурной зависимости характеристик рентгеновских рефлексов для кристаллической решетки полимеров ведет к углублению и детализации представлений о специфике молекулярной динамики в полимерных телах.

Авторы выражают большую искреннюю благодарность Ю. А. Зубову за предоставление крупнокристаллических объектов, ценные советы и помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физ.-мат. гос. изд-во, 1961, с. 604.
2. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Коробко А. П., Белов Г. П. Высокомолек. соед. Б, т. 12, № 3, с. 570.
3. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 552.
4. Зубов Ю. А., Сухов Ф. Ф., Селихова В. И., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 2, с. 384.
5. Вундерлих Б., Баур Б. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 238.
6. Kavesh S., Schultz J. M. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 6, p. 243.
7. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 372.
8. Лишинц И. М. Ж. эксперим. и техн. физики, 1952, т. 22, № 4, с. 475.

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

Поступила в редакцию
21.VII.1980

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF DISTORTIONS IN POLYETHYLENE CRYSTALLITES

Dadošaev G., Slutsker A. I.

Summary

The dimensions of crystallites and lattice distortions in samples of oriented polyethylene with large (up to 100 nm) and small (~ 15 nm) crystallites have been determined by the angle diffraction width of 002, 200, 020, 110 X-ray reflexes in the 5-350K temperature range. The possible reasons of observed increase of the distortions level in diametrical direction to molecules axes with decreasing of temperature are discussed.