

УДК 541.64:539.26

ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ НА ЛИНЕЙНОЙ СИСТЕМЕ КОГЕРЕНТНО РАСПОЛОЖЕННЫХ КРИСТАЛЛИТОВ В ПОЛИМЕРНОЙ МИКРОФИБРИЛЛЕ

Азиэль А. Е., Васильев В. А., Казарян Л. Г.

Для трех ориентированных кристаллических полимеров обнаружено несоответствие между размерами кристаллитов вдоль оси цепи, полученным из данных дифракции рентгеновых лучей под малыми и большими углами — размеры кристаллитов больше большого периода. Это несоответствие, а также зависимость уширения меридиональных рефлексов от порядка отражения объясняется на основе предлагаемой особенности строения полимерной микрофибрillardы, заключающейся в наличии когерентности между соседними кристаллитами. Расчет дифракции показал возможность указанного механизма.

Известно [1, 2], что одноосное растяжение кристаллических полимеров при достаточно больших степенях вытяжки приводит к полной перестройке исходной структуры и возникновению микрофибрillardной организации. Микрофибрillardа — основное морфологическое образование ориентированных систем, во многом определяющее их механические свойства и в первую очередь продольную прочность. Поэтому на изучение внутреннего устройства микрофибрillardы были направлены усилия многих исследователей. Однако полного понимания в этом вопросе пока еще нет, в литературе можно встретить прямо противоположные взгляды как на устройство кристаллических областей микрофибрillard (кристаллы из складчатых или вытянутых цепей), так и на устройство межкристаллических аморфных прослоек (число проходных цепей). Наибольший интерес представляют менее упорядоченные межкристаллитные прослойки, структура которых должна определять прочность волокон или пленок.

Многие кристаллические полимеры, обладая высокой гибкостью цепей и способностью к ориентации, имеют большие величины периода повторяемости вдоль цепи, что определяет у них богатую дифракционную картину в меридиональном направлении; у таких полимеров можно зафиксировать до 10 и более порядков отражения $00l$. Изучение дифракции на подобных объектах может дать много новой информации о надмолекулярной структуре в ориентированном состоянии. В этом отношении такие полимеры выгодно отличаются от ПЭ, у которого при использовании, например, медного излучения в меридиональном направлении, отражающем распределение проекции электронной плотности на ось микрофибрillardы, экспериментально зафиксируется только один порядок отражения 002 . Это связано с тем, что у ПЭ небольшой период повторяемости вдоль оси цепи и имеются погасания нечетных отражений $00l$.

Настоящая работа посвящена изучению на некоторых ориентированных полимерах несоответствия величины большого периода и размера кристаллитов в этом же направлении, вычисленного по первому меридиональному рефлексу, — большой период d был меньше размера кристаллитов L . В работе дается объяснение указанному факту на основе предлагаемой особенности строения микрофибрillardы, а также объясняется зависимость величины уширения меридиональных рефлексов от порядка отражения. Подход, используемый нами, модельный: предлагается модель строения микрофибрillardы, делается расчет дифракции на ней и производится сопоставление с экспериментальными данными.

К статье Азриеля А. Е. и др. к стр. 810.

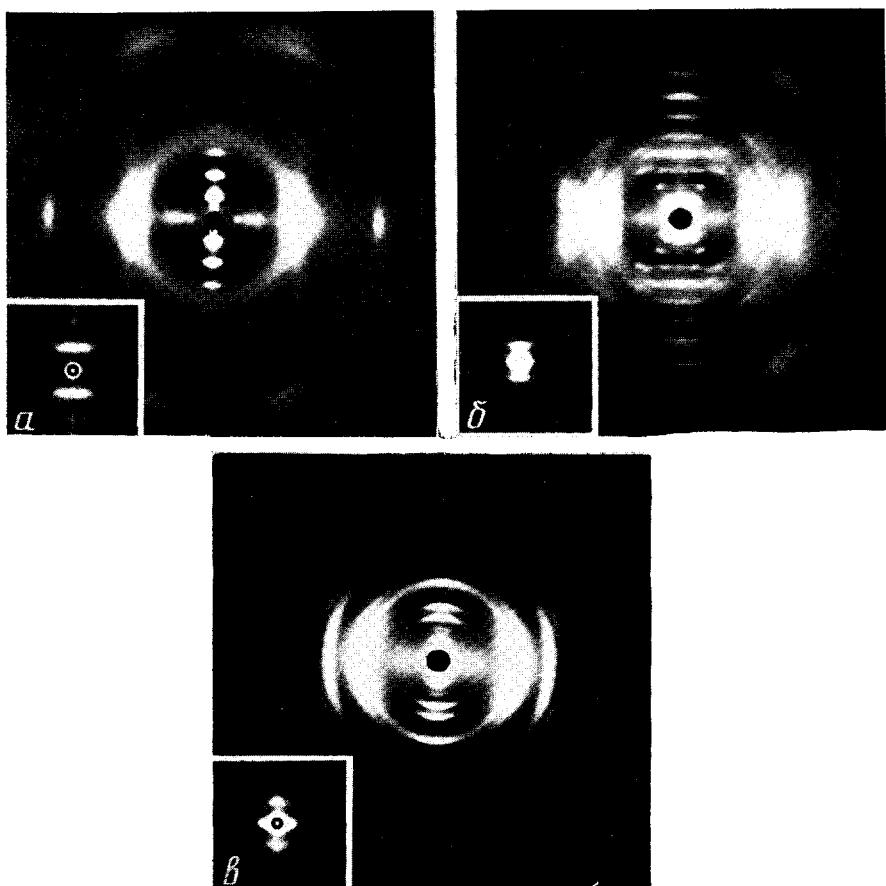
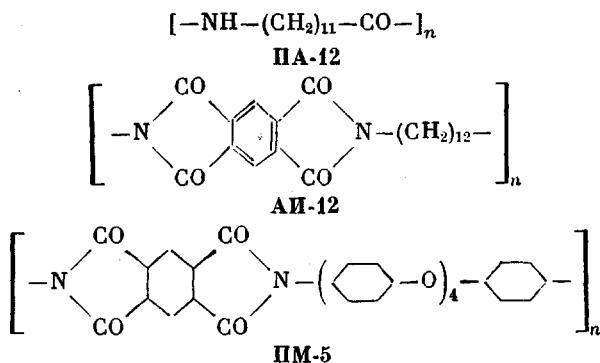


Рис. 1. Текстуррентгенограммы в больших и малых углах ориентированных образцов ПА-12 (α), АИ-12 (δ) и ИМ-5 (β)

Изучали следующие три полимера:



Полимеры были выбраны благодаря наличию у них большого количества сильных меридиональных рефлексов, что обусловлено высокими величинами трансляций вдоль оси цепи. Для ПА-12, АИ-12 и ПМ-5 значения трансляций s равны соответственно 32, 21,5 и $31 \cdot 10^{-10}$ м [3, 4, 5]. Наличие у первых двух полимеров больших алифатических фрагментов и присутствие четырех шарнирных атомов кислорода у третьего приводит к довольно высокой гибкости цепей. Возможность фиксировать у полимеров большое число отражений вдоль одного направления (в данном случае вдоль оси макромолекулы), включая и малоугловые рефлексы, делает их весьма удобными для изучения строения кристаллических областей и межкристаллитных прослоек.

Меридиональные рефлексы записывали на дифрактометре ДРОН-3 методом «на просвет»; полуширина первичного пучка при этом составляла $\sim 0,0027$. Физическое уширение β определяли по формуле $\beta^2 = B^2 - b^2$, где B — полная ширина линии, а b — инструментальное уширение. Дифракцию в малых углах регистрировали на фотопленку при точечной коллимации первичного пучка и малоугловым дифрактометром КРМ-1. Большие периоды d определяли по положению максимума на кривой дифракции, используя соотношение $2d\theta = \lambda$.

Для увеличения точности при определении ширин первых порядков меридиональных рефлексов, записи их производили также и на установке КРМ-1 до $2\theta = 10^\circ$. Текстуррентгенограммы снимали на плоскую кассету в стандартной камере. Съемки проводили на медном излучении с никелевым фильтром.

Литьевые образцы ПА-12 в виде лопаток растягивали при 20° до полного перехода «в шейку» (степень вытяжки $k=3$) и затем отжигали изометрически при 140° в течение 30 мин. Литьевые прутки АИ-12 диаметром 1,5–2 мм растягивали «в шейку» при 20° и $k=3,2$, после чего растягивали дополнительно при 250° еще в ~ 2 раза. Полимер ПМ-5 использовали в виде ориентированных волокон.

На рис. 1 (см. вкл. к стр. 697) показаны текстуррентгенограммы в больших и малых углах трех полимеров: ПА-12, АИ-12 и ПМ-5. Оси ориентации на рисунках вертикальны. В области малых углов у полимеров наблюдается дискретный рефлекс штрихового типа, максимум интенсивности которого находится на меридиане. Наличие такого малоуглового рефлекса свидетельствует о вытянутой форме кристаллических областей в микрофибрилле, т. е. кристаллы имеют небольшое значение отношения t/L , где t и L — ширина и длина кристаллита соответственно [6].

Дифракция в широких углах показывает большое число отражений вдоль меридиана, что свидетельствует о высокой упорядоченности кристаллитов в этом направлении. Для ПА-12 на рентгенограмме присутствуют

Несоответствие продольного размера кристаллитов L , вычисленного по ширине первого отражения и величины большого периода d

Полимер	Индексы отражений	$d \cdot 10^{10}$ м	$L \cdot 10^{10}$ м	Полимер	Индексы отражений	$d \cdot 10^{10}$ м	$L \cdot 10^{10}$ м
ПА-12	002	110	260	ПМ-5	001	125	420
АИ-12	001	160	270				

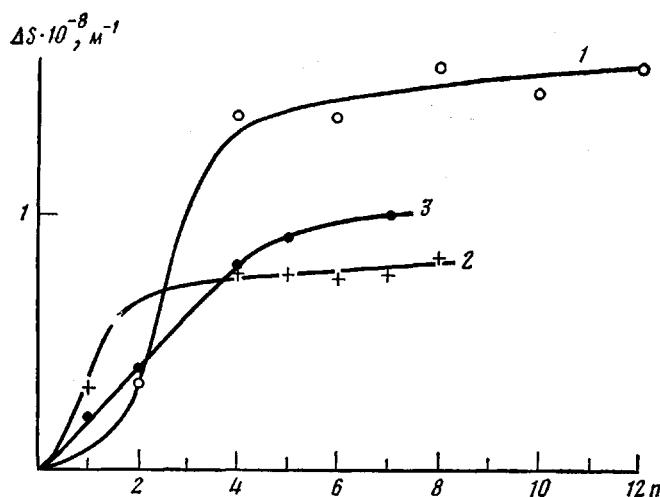


Рис. 2. Кривые зависимости ΔS от порядка отражения n для ПА-12 (1), АИ-12 (2), ПМ-5 (3)

только четные отражения $00l$ [3], а у АИ-12 из-за случайных погасаний отсутствуют рефлексы 002 и 003 .

Большое число отражений от одной системы межплоскостных расстояний позволяет строить зависимости уширения рефлексов ΔS от порядка их отражения n . Такие зависимости несут в себе информацию о многих параметрах микрофибриллы: размере кристаллов, их дефектности и взаимном расположении вдоль микрофибриллы.

В таблице приведены значения величины большого периода d и размера кристаллитов L в направлении оси c , вычисленного по полуширине первого меридионального рефлекса по формуле Дебая – Шеррера: $L = 0,9\lambda/\beta \cos \theta$, где β – физическое уширение.

Из таблицы видно, что для всех трех полимеров наблюдается резкое несоответствие величины большого периода и размеров кристаллитов в том же направлении – размеры кристаллитов больше большого периода. Следует отметить, что при вычислении все физическое уширение приписывали только размеру кристаллита без учета его несовершенства (учет дефектности привел бы к увеличению вычисленного размера).

Понять причину таких расхождений можно, рассмотрев всю картину дифракции вдоль меридиана. На рис. 2 приведены зависимости уширений $\Delta S = \frac{2}{\lambda} \cos \theta \delta\theta$ (где $\delta\theta$ – угловая ширина рефлекса) от порядка отражения n для исследованных полимеров. На графиках видны резкие изменения уширений при переходе от первых порядков отражений к последующим; для более высоких порядков отражений зависимость уширения от порядка делается слабой. Наиболее показателен в этом отношении ПА-12. Уширение ΔS рефлекса 004 более чем в 4 раза больше, чем рефлекса 002 , а при переходе от отражения 004 к отражению 0012 уширение растет всего на 15 %. Аналогичные изменения наблюдаются и для АИ-12, но у него отсутствуют рефлексы 002 и 003 . У ПМ-5 также имеется тенденция к уменьшению скорости роста ΔS с порядком отражения, но выражена она слабее.

Необходимо отметить, что приведенное в таблице несоответствие размеров кристаллитов и большого периода характерно только для первых порядков отражений. Вычисление размеров кристаллитов по дальним рефлексам с использованием различных моделей дефектности приводит к «нормальным» значениям L , согласующимся с величиной большого периода d и степенью кристалличности.

Несоответствие размеров кристаллитов вдоль оси текстуры и величи-

ны большого периода наблюдалось ранее на некоторых сильно ориентированных образцах ПЭ (так называемое волокно Портера) [7, 8]. В работе [8] такое несоответствие объяснялось наличием в структуре двух типов кристаллитов: кристаллов со сложенными и выпрямленными цепями (КСЦ и КВЦ). КСЦ, чередуясь с менее упорядоченными областями, вызывают дискретную малоугловую дифракцию, а КВЦ, имеющие очень большой продольный размер, увеличивают средний размер кристаллитов в системе, определяемый из данных по дифракции в больших углах. Такому представлению соответствуют, например, структуры типа шишкебаб.

Попытка на основе аналогичных соображений объяснить несоответствие между d и L , приведенное в таблице, встречает определенные трудности. Во-первых, использованные нами степени вытяжки k при изготовлении образцов довольно небольшие (для ПА-12 $k=3$), хотя и наблюдается усиление эффекта несоответствия с ростом k . Во-вторых, степень несоответствия в нашем случае значительно больше. В-третьих, и это главное, если в структуре имеет место топоморфизм, т. е. существуют два типа кристаллов, то почему это сказывается только на первом порядке отражения.

При анализе уширений рентгеновских рефлексов обычно рассматривают три причины таких уширений: конечный размер кристалла L , искажения решетки, возникающие в результате микродеформации ε , и нарушения решетки паракристаллического типа с параметром g [2]. Уширения ΔS , вызываемые указанными причинами, по-разному зависят от порядка отражения n . Конечный размер кристалла вызывает не зависящее от n уширение ΔS , микродеформация решетки дает уширение, пропорциональное n и, наконец, нарушения второго рода, т. е. паракристаллический порядок приводит к росту уширения пропорционально n^2 . Если все три причины действуют одновременно, а вызываемые ими размытия имеют форму гауссовой кривой, то суммарное уширение можно определить из соотношения

$$(\Delta S)^2 = (1/L)^2 + (2\varepsilon n/c)^2 + (\pi^2 g^2 n^2/c)^2,$$

где ε и g — параметры микродеформации и паракристалличности, а c — период повторяемости.

Довольно слабая зависимость ΔS от n для дальних отражений у ПА-12 и АИ-12 свидетельствует о сравнительно небольших нарушениях решетки паракристаллического типа g и микродеформаций ε кристаллических областей. Этот факт, а также большое число отражений свидетельствует о том, что кристаллиты в микрофибрилле представляют собой небольшие образования, высокоупорядоченные в направлении оси цепи.

Объяснить ход всей зависимости ΔS от n (рис. 2) в предположении о существовании какого-то одного типа кристаллов и трех причин уширения L , ε и g не удается. Анализ приведенного выражения для ΔS показывает, что при любых соотношениях между L , ε и g должна наблюдаться непрерывно увеличивающаяся с изменением n скорость роста ΔS , что не соответствует экспериментальным данным. Объяснить аномально низкую величину уширения первого порядка отражения можно, если предположить, что для этого отражения отдельные соседние кристаллиты в микрофибрилле начинают рассеивать в фазе друг с другом. Обычно анализ причин уширения линий проводят, считая, что отдельные кристаллиты рассеивают независимо, т. е. что между рассеянными от различных кристаллитов лучами нет определенных фазовых соотношений [9]. Это предположение, верное для низкомолекулярных поликристаллических веществ, может не выполняться в случае полимерного тела. В полимерах кристаллические области связаны друг с другом проходными молекулами, которые сами имеют периодичность. Периодичность самой макромолекулы близка к величине межплоскостного расстояния c в кристалле. Это может являться причиной того, что между волнами, рассеянными соседними кристаллитами внутри микрофибриллы, могут появиться определенные фазовые соотношения.

Рассмотрим Фибриллярную модель и проведем расчет дифракции на такой модели. В качестве исходной принимаем фибриллярную модель строения ориентированного полимера с чередованием упорядоченных и неупорядоченных областей вдоль микрофибриллы. Анализ литературных данных и полученных результатов приводит к мысли о том, что, по-видимому, наиболее реальна модифицированная модель Гесса – Херла, в которой большинство молекул, образующих кристаллиты, проходят через аморфную область и входят в следующий кристаллит. Согласно этой модели, отличие неупорядоченных областей от упорядоченных состоит в основном в более хаотическом расположении соседних молекул, в небольшой разнодлининости проходных цепей, наличии дефектов и т. п. Это означает также, что соседние кристаллиты в микрофибрилле с некоторой точностью являются как бы продолжением друг друга, прерванные аморфной прослойкой. В данном случае между волнами, рассеянными соседними кристаллитами, могут появиться определенные фазовые соотношения, приводящие к их усилению и к сужению дифракционной линии. Для дальних порядков отражения существующая небольшая разность фаз волн соседних кристаллитов будет умножаться на порядок отражения, что должно приводить к исчезновению этого эффекта. Такая ситуация, видимо, менее вероятна для цепей с малой величиной c (ПЭ), так как небольшое изменение длины аморфной прослойки влечет за собой сильное изменение разности фаз волн соседних кристаллитов, однако она может иметь место, когда c велико и количество трансляций как в самом кристалле, так и в аморфной прослойке небольшое.

Таким образом, наша модель микрофибриллы представляет собой одномерную паракристаллическую решетку из кристаллитов, в которой функция распределения ближайших соседей оказывается привязанной к величине трансляции c .

Известно, что интенсивность рассеяния от одномерной линейной цепочки из N одинаковых кристаллитов, расположенных вдоль оси x (оси x и c совпадают) можно представить в виде произведения двух членов

$$I(s) = I_0(s) \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{is(x_j - x_k)}, \quad (1)$$

где $I_0(s)$ — интенсивность рассеяния отдельным кристаллитом, $\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{is(x_j - x_k)} = NZ(s)$ — интенсивность рассеяния одномерной линейной цепочки из N точечных центров. В выражении (1) $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, а x_i — координаты центров кристаллитов. Для предельного случая $N \rightarrow \infty$ имеем [6]

$$Z(s) = \frac{1 - |\Phi(s)|^2}{1 - 2 \operatorname{Re} \Phi(s) + |\Phi(s)|^2}, \quad (2)$$

где $\Phi(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{isx} dx$, $f(x)$ — плотность распределения вероятностей расстояния x между центрами соседних кристаллитов. Интенсивность рассеяния, рассчитанная на один кристаллит, равна

$$I(s) = I_0(s) Z(s) \quad (3)$$

В соответствии с идеей о когерентности соседних кристаллитов в микрофибрилле примем, что размеры кристаллитов и аморфных прослоек близки к кратному числу трансляций в кристалле c . Тогда функция распределения центров соседних кристаллитов должна иметь ярко выраженные максимумы вблизи значений x , равных целому числу трансляций. Представим ее в виде суммы членов, каждый из которых описывал бы $f(x)$ вблизи вероятных длин аморфных прослоек. $f(x) = \sum_m P_m f_m(x, a_m, \Delta_m)$, где a_m и Δ_m — центр и полуширина f_m ; P_m — вероятность того, что длина аморфного промежутка будет близка к m трансляциям.

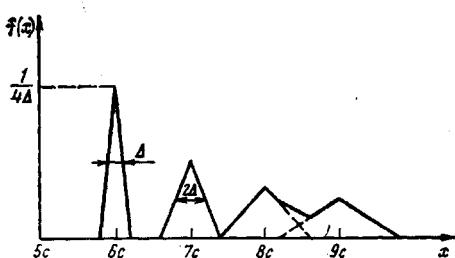


Рис. 3

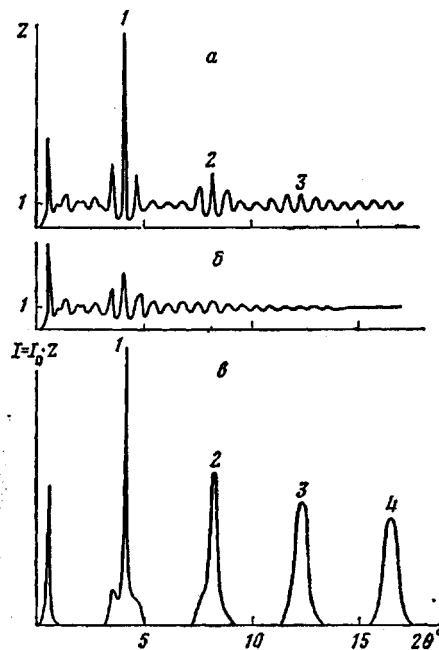


Рис. 4

Рис. 3. Вид функции $f(x)$ при $\delta=0,2$ Рис. 4. Результаты вычисления $Z(s)$ при $\delta=0,1$ (а); $0,2$ (б) и интенсивности $I(s)$ (в)Рис. 5. Зависимость уширения ΔS от порядка отражения n , построенная по рис. 4, в

Расчет проведен на примере АИ-12. Учитывая экспериментальные структурные параметры для АИ-12 (а именно: величина большого периода равна $160 \cdot 10^{-10}$ м, размеры кристаллитов вдоль оси цепи, оцененные по рефлексам дальних порядков, равны $100-110 \cdot 10^{-10}$ м, а период вдоль оси цепи равен $21,5 \cdot 10^{-10}$ м), для расчетов примем, что размеры кристаллитов равны $5c$ и равновероятно встречаются аморфные промежутки с размером, близким к c , $2c$, $3c$ и $4c$, т. е. $m=1, 2, 3, 4$ и $P_m=1/4$. В этом случае средняя величина большого периода составит $7,5c$. Если все кристаллиты одинаковы и их длина равна nc , то $a_m=c(n+m)$ есть положение максимумов на кривой $f(x)$. В нашем случае $n=5$. Функцию f_m выберем в виде равнобедренных треугольников с центрами в a_m и полуширинаами $\Delta_m=m \cdot \Delta$ и высотой $\frac{1}{\Delta_m}$. Степень близости длины аморфной прослойки к целому числу трансляций определяет параметр Δ или относительная величина $\delta = \frac{\Delta}{c}$. На рис. 3 показан вид функции $f(x)$ для $\delta=0,2$. Для выбранной $f(x)$ $\Phi(s)$ легко вычисляется и равна

$$\Phi(s) = \frac{1}{4} \sum_{m=1}^4 \left[\frac{\sin(msc\delta/2)}{msc\delta/2} \right]^2 e^{isa_m}$$

На рис. 4 представлены результаты вычисления функции $Z(s)$ (2) при двух значениях δ . На кривой имеется сильный максимум в области малых углов, соответствующий большому периоду в $7,5c$ ($161 \cdot 10^{-10}$ м). Максимум практически не меняется при изменении δ , поскольку целиком определяется средней периодичностью вдоль микрофибриллы. В остальной своей части $Z(s)$ очень чувствительна к параметру δ и при $\delta=0,3$ почти перестает осциллировать. Но при $\delta=0,2$ уже хорошо чувствуется когерентность соседних кристаллитов, которая проявляется в том, что $Z(s)$ имеет четкий максимум на месте брэгговского отражения 001. С ростом угла 2θ пики на кривой $Z(s)$ становятся менее выраженным, т. е. $Z(s)$ быстро стремится к единице. Таким образом, функция $Z(s)$

может влиять на интенсивность $I(s)$ только для малых порядков отражения.

На рис. 4, в показана интенсивность рассеяния $I(s)$ (формула (3)), полученная умножением $Z(s)$ при $\delta=0,2$ (рис. 4, б) на I_0 , которую аппроксимировали гауссовой кривой с полушириной, соответствующей размеру в 5с. Для больших порядков отражения n , где $Z(s)$ мало отличается от единицы, I повторяет I_0 , для отражения 001 узкий пик функции Z приводит к резкому уменьшению ширины линии. На рис. 5 приведена расчетная зависимость ΔS от порядка отражения n , построенная по данным рис. 4, в. Вид этой кривой качественно повторяет наблюдаемую нами экспериментальную зависимость ΔS от n .

Выполненный расчет показал, что вполне возможно существование когерентности между кристаллитами в микрофибрилле и область когерентного рассеяния может меняться при изменении порядка отражения. Таким образом, несоответствие данных по размерам кристаллитов и большого периода, полученных из малоугловых и большеугловых рентгенограмм, объясняется чисто дифракционным эффектом — увеличением области когерентного рассеяния для малых порядков отражения, возникающего вследствие особенности построения полимерной микрофибриллы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. 624 с.
3. Cojazzi G., Fichera A., Garbuglio C., Malta V., Zannetti R. Makromolek. Chem., 1973, B. 168, № 3, S. 289. Inoue K., Hoshino S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 6, p. 1077.
4. Казарян Л. Г., Азриэль А. Е., Васильев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 644.
5. Маддалёв Е. Т., Гинзбург Б. М., Волосатов В. Н., Мартынов М. А., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 306.
6. Цванкин Д. Я. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970. 342 с.
7. Manrique L. A. Jr, Porter R. S. Polymer Preprints, 1975, v. 16, № 2, p. 471.
8. Мартынов М. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1979. 42 с.
9. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Гостехиздат, 1952. 588 с.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
30.VII.1984

DIFFRACTION OF X-RAYS ON THE LINEAR SYSTEM OF COHERENTLY DISPOSED CRYSTALLITES IN THE POLYMER MICROFIBRIL

Azriel' A. Ye., Vasil'ev V. A., Kazaryan L. G.

Summary

For three oriented crystalline polymers the discrepancy between dimensions of crystallites along the chain axis obtained from the data of small and wide angle X-ray diffraction has been found — the dimensions of crystallites being more than large period. This discrepancy and the dependence of the widening of the meridional reflexes on the order of reflection is explained basing on proposed feature of the structure of the polymer microfibril — an existence of coherence between neighboring crystallites. The calculation of diffraction confirms the possibility of this mechanism.