

УДК 541.64:539.26

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

**МЕРИДИОНАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
НА РАСТЯНУТОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ.
УЧЕТ СОГЛАСОВАННОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИТОВ
ВДОЛЬ ФИБРИЛЛЫ**

Экспериментально получена зависимость полуширин меридиональных рефлексов от порядка отражения, при которой размер кристаллитов, вычисленный по полуширине рефлекса 002, существенно превышает величину большого периода, а размеры кристаллитов, вычисленные по полуширинам рефлексов 004 и 006, меньше величины большого периода. Предложено объяснение этой зависимости с позиции когерентного рассеяния всей полимерной фибрillой. Проведен расчет дифракции на модели фибрillы, состоящей из чередующихся кристаллических и пара-кристаллических областей.

Известно [1–5], что при достаточно больших кратностях вытяжки некоторых полимеров размер кристаллита d_l вдоль оси цепи, вычисленный по полуширине меридионального рефлекса $00l$, превышает величину большого периода L . В дальнейшем этот эффект будем для краткости называть эффектом $d_l > L$. Объяснение данного эффекта имеет важное значение для понимания структуры ориентированных полимеров и их механических свойств [2, 4].

В работах [1–4] эффект $d_l > L$ наблюдали на примере ПЭ. В исследованиях применяли излучение $\text{Cu}K\alpha$, поэтому экспериментально мог наблюдаться только один меридиональный рефлекс 002. Возможность проявления данного эффекта на других порядках отражения не обсуждалась.

Между тем обнаружено [5], что для некоторых полимеров с величиной периода вдоль оси цепи $\sim 30 \text{ \AA}$ эффект $d_l > L$ проявляется только на самом ближнем порядке отражения l рефлексов $00l$, а с ростом l полуширины рефлексов β_l резко возрастают, и вычисленные по этим значениям β_l размеры кристаллитов оказываются уже существенно меньше L . Было показано, что такой характер изменения β_l с ростом l не может быть вызван только дефектами в кристаллатах и не объясняется в рамках моделей структур, предложенных в работах [1–4].

Авторы объяснили полученные результаты кооперативностью рассеяния кристаллитами фибрillы (определение размеров кристаллитов по полуширинам рефлексов предполагает, что кристаллиты рассеивают независимо). Кооперативность является следствием единой природы участков проходных цепей фибрillы в кристаллатах и в аморфных областях.

При больших кратностях вытяжки участки проходных цепей фибрillы в аморфных областях распрямляются и принимают конформацию, близкую к конформации этих же цепей в кристаллатах. Каждый такой почти периодический участок проходной цепи фибрillы в аморфной области непрерывно переходит в строго периодические участки той же проходной цепи в соседних кристаллатах фибрillы, поэтому волны, рассеянные этими кристаллитами, имеют близкие фазы и усиливают друг друга. Интенсивность в максимуме пика увеличивается (по сравнению с интенсивностью рассеяния независимыми кристаллитами), а полуширина вследствие сохранения интегральной интенсивности уменьшается.

Средний размер кристаллита, вычисленный по этой полуширине, пре-

вышает истинный размер кристаллита, а при достаточной распрямленности проходных цепей может превысить и L (в предельном случае полностью распрямленных участков проходных цепей в аморфных областях все кристаллиты фибриллы рассеивают строго в фазе и «размер кристаллита» равен длине всей фибриллы). С ростом порядка отражения l полуширины растут и эффект $d_l > L$ пропадает, даже если в кристаллатах нет дефектов. Это происходит потому, что с ростом l пропорционально ему растут разности фаз, а их распределение между пулем и 2π становится более равномерным. В связи с этим, если даже для самого ближнего порядка отражения рассеянные соседними кристаллами волны имеют в основном близкие фазы и наблюдается эффект $d_l > L$, то для достаточно большого l разности фаз будут равномерно распределены в интервале от нуля до 2π . Но это и значит, что кристаллиты рассеивают независимо и эффект $d_l > L$ пропадает.

Для полимеров с $c \sim 30 \text{ \AA}$, когда длина аморфной области $D \sim 2 \text{ c}$ (как описано в работе [5]), такое объяснение кажется естественным. Однако для полимеров с $c \sim 2 \text{ \AA}$ и $D \sim 30 \text{ c}$ (как в случае ПЭ) необходимо особое рассмотрение, поскольку дефекты периодичности в каждом звене проходной цепи в аморфной области могут накапливаться на большом числе звеньев и привести к полной независимости рассеяния кристаллами. Решению данного вопроса на примере ПЭ посвящена настоящая работа.

Ориентированные образцы получали растяжением (при 65° и скорости движения зажима 21 мм/мин) лопаток, вырубленных из пластин, спрессованных при 150° из порошка ПЭ с $M_n = 4 \cdot 10^4$. Меридиональные рефлексы записывали на дифрактометре ДРОН-3 методом «на просвет». Используя излучение $\text{Mo}K_\alpha$ ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$), мощность трубы $2,4 \text{ кВт}$, фокус $1 \times 10 \text{ мм}$), удалось для образца с кратностью вытяжки 30 записать рефлексы 002 , 004 и 006 . Поправку на ширину первичного пучка и толщину образца вводили расчетным путем. Относительно большое расщепление дублета $K_{\alpha_1}K_{\alpha_2}$ на Mo позволило надежно разделить его на дифрактограмме методом Решингера [6]. Размеры кристаллитов вычисляли по формуле Шеррера. Малоугловые рефлексы записывали на дифрактометре КРМ-1 при щелевой коллимации (излучение $\text{Cu}K_\alpha$).

В исследованном диапазоне кратностей вытяжки K от 10 до 30 величина большого периода L не зависит от K и равна 200 \AA (рис. 1).

На рис. 2 (кривая 1) для образца с $K=30$ приведена зависимость полуширины β_l рефлексов $00l$ от порядка отражения l (β_l измеряется в единицах $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, где λ – длина волны, 2θ – угол рассеяния). Резкий рост

β_l при переходе от 002 к 004 и существенно меньшее изменение β_l при переходе от 004 к 006 нельзя объяснить дефектами кристаллитов, поскольку все известные виды дефектов (и их комбинация) приводят к совершенно другой зависимости – выпуклость кривой 1 (рис. 2) была бы направлена в другую сторону [7]. Вычисленные для этого образца «размеры кристаллитов» d_l равны 300 \AA , 175 \AA и 125 \AA для рефлексов 002 , 004 и 006 соответственно, т. е. $d_l > L$ для $l=2$ и $d_l < L$ для $l=4$ и $l=6$. Таким образом, для ПЭ на образце с $K=30$ проявляются закономерности, совершенно аналогичные полученным ранее для полимеров с $c \sim 30 \text{ \AA}$ [5].

На том же рис. 2 приведены зависимости β_l от l для образцов с $K=10$ и 15 . Изменение β_l при переходе от 002 к 004 на этих кривых не такое резкое, как на кривой 1, причем на кривой 3 это изменение слабее, чем на кривой 2. Из-за слабой интенсивности рефлекса 006 измерение его полуширины для образцов с $K=10$ и 15 не проводилось. Эффект $d_l > L$ на этих образцах не наблюдается.

Полученные экспериментальные данные согласуются с теоретическими представлениями, изложенными в начале статьи. Тем не менее эти соображения носят качественный характер; для более строгой количественной интерпретации экспериментальных данных необходима модель фибриллы, которая, с одной стороны, отражала бы основные, главные для обсуждаемого вопроса особенности строения фибриллы, а с другой – позволяла бы провести строгий расчет интенсивности рассеяния. По мнению авторов, причиной эффекта $d_l > L$ является близость конформаций

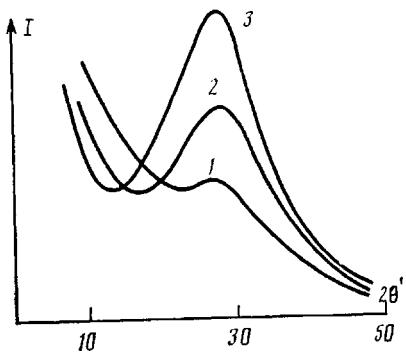


Рис. 1

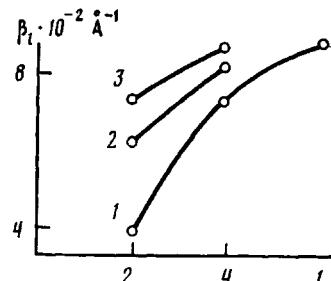


Рис. 2

Рис. 1. Меридиональные малоугловые рефлексы образцов ПЭ с различной кратностью вытяжки. Здесь и на рис. 2 $K=30$ (1), 15 (2), 10 (3)

Рис. 2. Зависимости полуширины β_l рефлексов $00l$ от порядка отражения l для образцов ПЭ с различной кратностью вытяжки



Рис. 3. Фрагмент модели фибриллы ориентированного полимера. Чёрные и светлые точки – рассеивающие центры кристаллитов и аморфных участков соответственно

участков проходных цепей фибриллы в аморфных областях и кристалликах и непрерывный переход этих участков друг в друга.

В связи с этим в качестве модели фибриллы взята бесконечная линейная цепочка рассеивающих центров, в которой строго периодические участки (кристаллиты) чередуются с паракристаллическими (аморфными) участками (рис. 3). Рассеивающие силы центров в кристаллатах и в аморфных участках равны f_c и f_a соответственно. Расстояние между центрами в кристаллатах равно c . Плотность вероятности расстояний x между соседними центрами в аморфных участках равна $g(x)$; эта же функция описывает расстояние между кристаллитом и ближайшим к нему центром аморфного участка. Распределения вероятностей Q_m по числу m центров в кристаллатах и P_n по числу n центров в аморфных участках – произвольные и не зависят друг от друга.

В Приложении показано, что отнесенная к одному кристаллиту фибриллы интенсивность меридионального рассеяния на такой модели

$$J(s) = J_c(s) + J_a(s) + 4 \operatorname{Re} \{ \langle F_c \rangle \langle F_a \rangle / (1 - \Phi) \} \quad (1)$$

Здесь $J_c(s)$ – интенсивность рассеяния только от совокупности кристаллитов фибриллы

$$J_c(s) = \langle |F_c|^2 \rangle + 2 \operatorname{Re} \{ \langle F_c \rangle^2 \Phi_a / (1 - \Phi) \},$$

$J_a(s)$ – интенсивность рассеяния только от совокупности аморфных участков фибриллы

$$J_a(s) = \langle |F_a|^2 \rangle + 2 \operatorname{Re} \{ \langle F_a \rangle^2 \Phi_c / (1 - \Phi) \},$$

$\langle F_c \rangle$ и $\langle |F_c|^2 \rangle$ ($\langle F_a \rangle$ и $\langle |F_a|^2 \rangle$) – средняя амплитуда и средний квадрат модуля амплитуды рассеяния кристаллита (аморфного участка); Φ_c – фурье-образ плотности вероятности $\phi_c(x)$ длин кристаллитов; Φ_a – фурье-образ плотности вероятности $\phi_a(x)$ длин аморфных участков; $\Phi = \Phi_c \Phi_a$; $\operatorname{Re}\{Z\}$ – действительная часть комплексной величины Z . Все эти величины являются функциями величины $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ и, как от параметров,

зависят от c, f_c, f_a, Q_m, P_n и $g(x)$.

Моделируя рассеяние на ПЭ, естественно, положили $c = 2,54 \text{ \AA}$. Для $g(x)$ выбрали треугольное распределение со средним расстоянием между соседними центрами в аморфных участках равным c и полушириной Δ

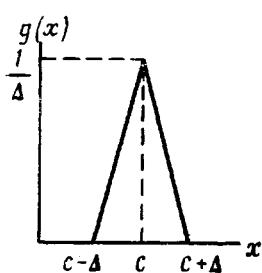


Рис. 4

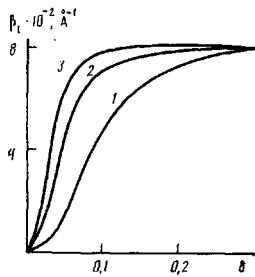


Рис. 5

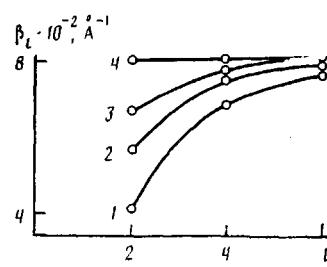


Рис. 6

Рис. 4. Плотность вероятности $g(x)$ расстояний x между соседними рассеивающими центрами в аморфных участках, использованная при моделировании рассеяния на ПЭ

Рис. 5. Зависимости вычисленных с использованием формулы (1) полуширины β_l рефлексов $00l$ от параметра δ при $l=2$ (1), 4 (2), 6 (3)

Рис. 6. Зависимости вычисленных с использованием формулы (1) полуширины β_l рефлексов $00l$ от порядка отражения l при значениях параметра δ : 0,09 (1); 0,12 (2); 0,15 (3) и 0,3 (4)

(рис. 4). Остальные параметры выбирали исходя из требованияния, чтобы величина большого периода модели (т. е. сумма средней длины кристаллита D и средней длины аморфного участка \bar{D}) совпадала с экспериментально определенной величиной $L=200 \text{ \AA}$.

Учитывая обычное соотношение $D \sim 2L/3$, приняли, что все кристаллиты имеют одинаковую длину $D=137 \text{ \AA}$, т. е. содержат по 55 центров, откуда $Q_{55}=1$ и $Q_m=0$ для $m \neq 55$. Для P_n выбрано равномерное распределение: $P_n=1/41$ для $4 \leq n \leq 44$ и $P_n=0$ для остальных n . При таком выборе среднее число центров в аморфном участке равно 24 и $\bar{D}=63 \text{ \AA}$, следовательно, $D+\bar{D}=L$. Заметим, что формула (1) описывает и малоугловой рефлекс. Расчет подтверждает, что $2\theta_m=L/\lambda$, где $2\theta_m$ — положение максимума пика малоуглового рефлекса. Значения $f_c=1$ и $f_a=0,8$ выбраны исходя из соотношения плотностей кристаллитов и аморфных областей в ПЭ. Впрочем, как показали расчеты, варьирование f_a в широких пределах (от 0,1 до 0,9) влияет только на высоту пиков и незначительно скаживается на их полуширинах.

Величина $\delta=D/c$ может служить мерой дефектности аморфных участков, так как чем меньше δ , тем меньше расстояния между соседними центрами в этих участках отличаются от величины периода в кристаллите. Поскольку предполагается связь между кратностью вытяжки K и распрямленностью участков проходных цепей фибрillы в аморфных областях, изменение кратности вытяжки моделируется варьированием δ — малым значениям δ отвечают большие значения K (и наоборот).

На рис. 5 приведены рассчитанные по формуле (1) зависимости полуширины β_l рефлексов $00l$ от величины δ . При $\delta \geq 0,3$ полуширины всех рефлексов равны постоянной величине β . Вычисленный по такой полуширине (по формуле Шеррера) размер кристаллита совпадает с заложенной в модель величиной 137 \AA , т. е. при $\delta \geq 0,3$ кристаллиты рассеивают независимо. При уменьшении δ (увеличении K) прежде всего и сильнее всего уменьшается полуширина рефлекса 002.

На рис. 6 приведены рассчитанные по формуле (1) зависимости полуширины β_l рефлексов $00l$ от порядка отражения l при различных значениях δ . В полном соответствии с экспериментальными данными при $\delta=0,09$ (кривая 1) происходит резкое увеличение β_l при переходе от 002 к 004 и значительно меньшее увеличение β_l при переходе от 004 к 006. С увеличением δ (уменьшением K) эта зависимость становится слабее и при $\delta=-0,3$ пропадает. Если по вычисленным при $\delta=0,09$ полуширинам оценить (по формуле Шеррера) «размеры кристаллитов» d_l , то получим 270 , 164 и 147 \AA для 002, 004 и 006 соответственно, т. е. $d_l > L$ для $l=2$ и $d_l < L$ для $l=4$ и 6. С увеличением δ (уменьшением K) эффект $d_l > L$ постепенно

пропадает (хотя остается зависимость β_l от l) и при $\delta=0,3$ величина β_l не зависит от l (кристаллиты рассеивают независимо).

Полученные теоретические (рис. 5, 6) и экспериментальные зависимости для ПЭ (рис. 4) имеют схожий вид. Аналогичные зависимости наблюдались [5] на полимерах с величиной периода вдоль оси цепи ~ 30 Å. Это позволяет сделать вывод о справедливости предложенного механизма эффекта $d_l > L$ и о единой его природе для всех полимеров.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод формулы (1). Ось X декартовой системы координат совместим с осью фибриллы (положительное направление оси X – вправо).

Участок фибриллы, содержащий центры кристаллита и соседнего с ним справа аморфного участка, назовем звеном. Произвольному звулу присвоим номер 0; звеньям справа и слева от нулевого присвоим по порядку номера $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ и т. д.

Центры t_i от i -го центра аморфного участка до кристаллита того же звена назовем координатой этого центра в звене (очевидно, что $t_{i+1} > t_i$). Для аморфных участков, содержащих n центров, плотность вероятности координат этих центров в звене равна

$$v_n(t_1, t_2, \dots, t_n) = g(t_1)g(t_2 - t_1)\dots g(t_n - t_{n-1}) \quad (2)$$

Совокупность всех n таких координат в звене удобно обозначать одной буквой, например, $t = (t_1, t_2, \dots, t_n)$. Аналогично $dt = (dt_1, \dots, dt_n)$ и

$$\int f(t) dt = \int_0^\infty dt_1 \int_{t_1}^\infty dt_2 \dots \int_{t_{n-1}}^\infty dt_n f(t_1, t_2, \dots, t_n)$$

Если звено содержит кристаллит с m центрами и аморфный участок с n центрами, координаты в звене которых лежат в $(t, t+dt)$, то будем говорить, что это звено принадлежит классу (m, n, t) .

Интенсивность I меридионального рассеяния на фибрилле можно представить [8] в виде суммы двух членов $I = I_1 + I_2$, где

$$I_1 = \sum_j |F_j|^2, \quad I_2 = 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_j \sum_{k=1}^{\infty} F_j \bar{F}_{j+k} e^{is(x_{j+k} - x_j)} \right\}$$

Здесь F_j – амплитуда рассеяния j -го звена, вычисленная при условии, что его левый конец совмещен с началом координат; x_j – координата левого конца j -го звена; \bar{F}_j комплексно сопряжена с F_j .

Вычислим сначала

$$I_2(N) = 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{j=j_1}^{j_N} \sum_{k=1}^{\infty} \bar{F}_j F_{j+k} e^{is(x_{j+k} - x_j)} \right\},$$

где N – большое, но конечное число звеньев с номерами j_1, j_2, \dots, j_N . Пусть x_j^{j+k} – расстояние между левыми концами j -го звена из класса (m, n, t) и $(j+k)$ -го звена, а $\varphi_k(m, n, t, x)$ – вероятность того, что $x_j^{j+k} \in (x, x+dx)$. Тогда среди N выбранных звеньев найдется

$$N Q_m P_n v_n(t) dt Q_\mu P_\nu v_\nu(\tau) d\tau \varphi_k(m, n, t, x) dx$$

звеньев из класса (m, n, t) с номерами $j \in (j_1, j_2, \dots, j_N)$ таких, что звенья с номерами $j+k$ принадлежат классу (μ, ν, τ) и $x_j^{j+k} \in (x, x+dx)$. Заменив в $I_2(N)$ суммирование по j суммированием по m, n, μ, ν и интегрированием (так как N – очень большое!) по t, τ, x , получим

$$\frac{I_2(N)}{2N} = \operatorname{Re} \left\{ \langle F \rangle \sum_{m,n} Q_m P_n \int v_n(t) \bar{F}(m, n, t) dt \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^\infty \varphi_k(m, n, t, x) e^{isx} dx \right\}, \quad (3)$$

где $\langle F \rangle = \sum_{m,n} Q_m P_n \int v_n(t) F(m, n, t) dt$ – среднее величины F .

Так как $x_j^{j+k} = D_m + t_n + x + \sum_{r=1}^{k-1} \Delta_{j+r}$, где $D_m = (m-1)c$ и t_n – фиксированные длины

кристаллита и координата n -го центра аморфного участка в j -м звене из 2416

класса (m, n, t) , $x = x_j^{j+k} - t_n$, Δ_{j+r} — длина $(j+r)$ -го звена, то

$$\varphi_k(m, n, t, x) = \delta(x - D_m) * \delta(x - t_n) * g(x) * [(k-1) * \varphi(x)], \quad (4)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция, $*$ — символ свертки, $\varphi(x)$ — плотность вероятности длины звеньев, $[(k-1) * \varphi(x)] = \varphi(x) * \varphi(x) \dots * \varphi(x) - (k-1)$ раз.

Но $\varphi(x) = \varphi_c(x) * \varphi_a(x)$ [8], где $\varphi_c(x) = \sum_m Q_m \delta(x - D_m)$ [9], а $\varphi_a(x) = \sum_n P_n [(n+1) * g(x)]$, так как доля аморфных участков с n центрами равна P_n , а длина такого участка равна сумме $n+1$ случайных расстояний между центрами. Подставив $\varphi(x)$ в выражение (4), найдем $\varphi_k(m, n, t, x)$.

Легко показать, что

$$F(m, n, t) = F_c(m) + F_a(n) e^{isD_m}, \quad (5)$$

где $F_c(m) = f_c e^{\frac{i s D_m}{2}} \sin\left(\frac{s m c}{2}\right) / \sin\left(\frac{s c}{2}\right)$, $F_a(n) = f_a \sum_{r=1}^n e^{i s t_r}$ — амплитуды рассеяния

кристаллита и аморфного участка звена из класса (m, n, t) . Подставив формулы (2), (4) и (5) в выражение (3), получим

$$I_2(N)/N = 2 \operatorname{Re}\{[\langle F_c \rangle^2 \Phi_a + \langle F_a \rangle^2 \Phi_c + \langle F_c \rangle \langle F_a \rangle (1 + \Phi)] / (1 - \Phi)\} \quad (6)$$

Аналогично вычисляется

$$I_1(N)/N = \langle |F|^2 \rangle = \langle |F_c|^2 \rangle + \langle |F_a|^2 \rangle + 2 \operatorname{Re}\{\langle F_c \rangle \langle F_a \rangle\} \quad (7)$$

Очевидно, что

$$J(s) = \lim_{N \rightarrow \infty} \{I_1(N)/N + I_2(N)/N\} \quad (8)$$

Подставив в формулу (8) выражения (6) и (7), получим соотношение (1).

Приведем для справок выражения, используемые при вычислениях.

$$\begin{aligned} \langle F_c \rangle &= \sum_m Q_m F_c(m), \quad \langle |F_c|^2 \rangle = \sum_m Q_m |F_c(m)|^2, \\ G &= \int_0^\infty g(x) e^{isx} dx, \quad \langle G^n \rangle = \sum_n P_n G^n, \quad \langle n \rangle = \sum_n n P_n, \\ \langle F_a \rangle &= f_a G \frac{1 - \langle G^n \rangle}{1 - G}, \quad \langle |F_a|^2 \rangle = f_a \operatorname{Re} \left\{ \frac{f_a \langle n \rangle (1 + G) - 2 \langle F_a \rangle}{1 - G} \right\}, \\ \Phi_c &= \sum_m Q_m e^{isD_m}, \quad \Phi_a = G \langle G^n \rangle, \quad \Phi = \Phi_c \Phi_a. \end{aligned}$$

Авторы благодарят Д. Я. Цванкина за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Manrique L. A. Jr., Porter R. S.* // Polymer Preprints. 1975. V. 16. № 2. Р. 471.
2. *Gibson A. G., Davies G. R., Ward I. M.* // Polymer. 1978. V. 19. № 6. Р. 683.
3. *Озерин А. Н., Зубов Ю. А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 394.
4. *Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
5. *Азриэль А. Е., Васильев В. А., Казарян Л. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 810.
6. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М., 1961. С. 411.
7. *Вундерлик Б.* Физика макромолекул. М., 1976. С. 510.
8. *Цванкин Д. Я.* Дис... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970. 342 с.
9. *Агекян Т. А.* Теория вероятностей для астрономов и физиков. М., 1974. С. 74.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
26.05.88