

9. Шубашвили А. С. Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1980.
10. Тугуши Д. С. Дис. ... канд. хим. наук: ИНЭОС АН СССР, 1973.
11. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. // Успехи химии. 1981. № 12. С. 2251.
12. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
13. Коршак В. В., Вагин В. В., Изынцев А. А., Бекасова Н. Й. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1894.
14. Бекасова Н. Й., Коршак В. В., Сурикова М. А., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1723.
15. Станко В. И., Овсянников Н. И., Климова А. И., Храпов В. В., Штырков Л. Г., Гарипов Р. Э. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 46. № 4. С. 871.
16. Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1873.
17. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 127.
18. Гельман Н. Э., Терентьева Е. А., Шанина Т. М., Кипаренко Л. М., Резл В. Методы количественного органического микроанализа. М., 1987. С. 187.
19. Vogel H., Marvel C. S. J. Polymer Sci. A-1. 1963. № 5. Р. 1531.
20. Grafstein D., Dvorak J. // Inorgan. Chem. 1963. V. 2. Р. 1128.

Научно-исследовательский институт
стабильных изотопов

Поступила в редакцию
31.05.1989

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. В. И. Поддубный, В. К. Лаврентьев

О ФОРМЕ АМОРФНОГО ГАЛО НА ДИФРАКТОГРАММЕ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Аморфное гало на дифрактограммах аморфно-кристаллических полимеров, как правило, определяется по крайней мере двумя характерными расстояниями, меж- и вдольцепным. Это соответствует сложной форме гало. Оно может быть удачно аппроксимировано суперпозицией двух или более гауссовых кривых с максимумами, положение которых может быть предсказано на основе анализа рентгенограмм кристаллов этого полимера.

Дифракционная картина рассеяния рентгеновского излучения в широких углах на кристаллических полимерных объектах определяется наличием в них в первом приближении двух фаз, кристаллической и аморфной, что проявляется на рентгенограмме в виде суперпозиции дискретных рефлексов и аморфного гало. Практически все работы по исследованию структуры полимеров методом рентгеновской дифракции посвящены только соотнесению параметров рефлексов дискретного рассеяния и структуры кристаллического компонента. Аморфная составляющая рассеяния используется лишь при расчете степени кристалличности. При этом неизбежно теряется информация о структуре аморфных областей [1–3]. Кроме того, представление о строении аморфного компонента позволяет корректно выделить гало на рентгенограмме, что может существенно повлиять на точность измерения характеристик кристаллического компонента.

Хорошо известно, что плотность полимерного материала в аморфной части мало отличается от плотности кристаллов. Это свидетельствует о сравнительно плотной укладке макромолекул, что в сочетании с их линейной формой приводит к тому, что межмолекулярное расстояние в аморфных областях имеет относительно малый разброс. Среднее значение этого расстояния обычно определяет положение максимума аморфного гало. Часто, однако, аморфное гало на рентгенограммах имеет асимметричную форму, что позволяет считать его суперпозицией двух или более

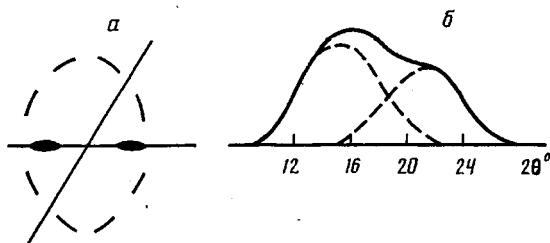
широких рефлексов. В этом случае анализ формы аморфного гало для различных полимерных образцов дает возможность сделать вывод о строении аморфной фазы.

Согласно общим принципам [4] и расчетам, приведенным в работе [5], макромолекулам в аморфном состоянии свойственна конформация, идентичная или близкая к возникающей в кристаллическом состоянии. Аморфизация полимерного материала сопровождается возникновением частых нарушений этой конформации. Так, для макромолекул ПП в аморфном состоянии при комнатной температуре характерно изменение направления спирали через три-четыре мономерных звена, что несколько превышает один виток спирали и соответствует наличию ближнего порядка во вдольцепном направлении.

Интересной особенностью ПП, закристаллизованного из предварительно закаленного состояния, является наличие областей с тремя степенями порядка: кристаллической фазы с дальним порядком, так называемой смектической фазы с промежуточным порядком и аморфной фазой с ближним порядком. Соответствующие межплоскостные расстояния в этих фазах близки и последовательно вырождаются друг в друга. При исследовании кристаллизации ПП из закаленного состояния мы рассчитывали степень кристалличности материала, исходя из трехфазной модели. Рефлексы, относящиеся к кристаллической, смектической и аморфной фазам, аппроксимировались гауссовыми кривыми, ширина которых последовательно увеличивалась. Расчет проводился на ЭВМ БЭСМ-6 методом итераций, исходя из принципа максимального заполнения кривой рассеяния. Устойчивость и однозначность разбиения кривой на отдельные рефлексы проверялась заданием различных начальных условий, шага и числа итераций. Результатом был вывод о том, что при отжиге происходил переход смектической фазы в кристаллическую при практически неизменной доле аморфной составляющей.

Существенно, что данный анализ оказался возможным только благодаря корректному выбору формы и положения аморфного гало. Непосредственное доказательство того факта, что аморфное гало в ПП является суперпозицией двух рефлексов, может быть получено при съемке дифрактограмм ориентированного ПП под различными азимутальными углами. На рисунке приведена дифрактограмма ПП в закаленной форме, снятая под углом $\alpha=30^\circ$ к оси вытяжки. Рефлексы, соответствующие межмолекулярному расстоянию и шагу спирали, четко разделяются. Это, кстати, позволяет также судить и об увеличении степени упорядоченности аморфных прослоек в ПП при растяжении. Аналогичную форму имеет гало и в закристаллизованных образцах.

Анализ литературных данных о рентгеновских исследованиях различных аморфно-кристаллических полимеров подтверждает вывод о необходимости учитывать форму аморфного гало при изучении полимеров. Так, в работе [3] при расчете степени кристалличности ПВДФ для аппроксимации аморфного гало рекомендуется использовать дифрактограмму расплава полимера, имеющую симметричную форму. ПВДФ существует в трех кристаллических модификациях. В то же время, как следует из данных, приведенных в работе [6], только для одной кристаллической модификации, α -формы, можно считать гало симметричным. Для β - и γ -форм, соответствующим спиральным конформациям, аморфное гало явно асимметрично. Этот пример интересен тем, что при возможности полиморфизма наблюдается непосредственная связь между строением кристаллического и аморфного компонента. Впрочем, в данном случае эта связь выражается лишь в преимущественной тенденции, поскольку для аморфного компонента в таком случае характерно наличие некоторой доли макромолекул в конформации, соответствующей другой кристаллической модификации [7]. Вообще же, по-видимому, бимодальная форма аморфного гало, выражющаяся в его асимметрии, является общим свойством поли-



Рентгенограмма ориентированного ПП (а) и его дифрактограмма, снятая под углом 30° к меридиану (б)

меров со спиральными молекулами. Характерную двугорбую форму имеет аморфное гало у таких полимеров, как, например, поли-4-метилпентен-1, изотактический ПС [3] и др.

Хорошо известно, что качественно форма аморфного гало характеризует наличие той или иной постоянной ближнего порядка, которая для кристаллов данных полимеров становится межплоскостным расстоянием, т. е. характеристикой уже дальнего порядка. Важно, что количество этих постоянных, т. е. сумма рефлексов, образующих аморфное гало, может быть как свойством материала, так и индивидуальной характеристикой образца, позволяющей судить о степени и характере упорядоченности аморфной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинье А. Рентгенография полимеров. М., 1961. С. 457.
2. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М., 1963. С. 372.
3. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. С. 96.
4. Bunn C., Holmes D. // Disc. Faraday Soc. 1958. № 25. P. 95.
5. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М., 1964. С. 391.
6. Гальперин Е. Л., Космынин Б. И., Смирнов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 10. С. 1880.
7. Халфин Р. Л., Безпрозванных А. В., Поддубный В. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 2003.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
05.06.89