

УДК 541.64:539.26

© 1991 г. С. Н. Чвалун

РАСЧЕТ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ НА СТРУКТУРЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Проведен расчет интенсивности рассеяния на системе кристаллитов и аморфной области между ними, моделирующей строение высокоориентированного полиэтилена. Наблюдаемый при ориентационной вытяжке ПЭ рост продольного размера кристаллита и интегральной интенсивности рефлекса 002 связан с образованием протяженных линейных систем из нескольких кристаллитов и выпрямленных проходных цепей между ними. Предложено объяснение существованию рентгеновского рассеяния на меридиане первой слоевой линии.

Обнаруженный в высокоориентированном ПЭ факт превышения продольным размером кристаллита величины большого периода привел к появлению различных моделей строения таких образцов. Это и модель возникновения в ориентированных полимерах фибрillлярных или игольчатых кристаллитов [1, 2], модель трехмерно упорядоченных кристаллических мостиков [3], образование линейных систем, включающих цепи в соседних кристаллатах и выпрямленные проходные цепи в аморфных областях [4]. В работе [5] этот факт объясняли когерентным расположением кристаллитов в микрофибрилле. Отдать предпочтение какой-либо из структурных моделей строения высокоориентированного высокомодульного ПЭ достаточно сложно. В связи с этим была поставлена задача расчета интенсивности рассеяния на различных структурных моделях и сравнение рассчитанных кривых рассеяния с экспериментальными.

Интенсивность рассеяния в общем виде в электронных единицах рассеяния

$$I = \psi(\theta) \sum_{hk'} f_h f_{hk'} \exp(2\pi i S R_{hk'}), \quad (1)$$

где f_h — атомный фактор, $S = 2 \sin \theta / \lambda$, $R_{hk'}$ — межатомный вектор, $\psi(\theta)$ — угловой фактор.

Расчет проводили на системе из двух идеально ориентированных кристаллитов и аморфной области между ними. Для расчета использовали межатомные расстояния и параметры решетки из работы [6]. Учитывали лишь атомы углерода. Расчет проводили на микро-ЭВМ «Электроника-60» на основании общей формулы (1). Размеры кристаллитов и аморфного участка задавали из экспериментальных данных [7], а именно поперечные размеры кристаллитов $l_{200} = l_{020} = 15$ нм, продольные — $l_{002} = 20$ нм, большой период $L = 25$ нм. Величина продольного размера кристаллита соответствовала максимуму на кривых распределения кристаллитов по размерам и была равна размеру истинного трехмерного кристаллита. Таким образом, в кристаллите вдоль оси a укладывается 20, вдоль оси b — 30, вдоль оси c — 80 элементарных ячеек. Расчет кривых рассеяния по координатам S_x , S_y и S_z проводили с шагом 0,01 и 0,001 \AA^{-1} .

Аморфную область моделирования выпрямленными проходными цепями, число, длину и расположение которых варьировали. Обычно полагали, что число проходных цепей составляет 50% от общего числа цепей в кристаллите, распределяли проходные цепи как равномерно по сечению фибрillы, так и концентрированно по периферии кристаллитов. Величины межатомных расстояний и координаты осей проходных цепей в аморфных областях соответствовали расстояниям и координатам цепей в кристаллатах.

В модельных расчетах использовали несколько вариантов взаимного расположения кристаллитов и проходных цепей в аморфной области: во-первых, кристаллиты располагали когерентно в направлении оси текстуры и неупорядоченно в двух других направлениях, т. е. координаты атомов углерода в кристаллатах были кратны

периоду s , а координаты X и Y отличались произвольным образом. В крайнем случае при взаимно перпендикулярном расположении кристаллитов предполагали, что координаты X и Y соседних атомов углерода в проходных цепях в аморфных областях изменялись дискретно с определенным шагом (каждое звено было повернуто относительно предыдущего на $4,5^\circ$) без смещения вдоль оси Z , обеспечивая таким образом поворот конечного звена в проходной цепи относительно первого на 90° . Во-вторых, рассматривали модель с когерентным расположением кристаллитов и проходных цепей в аморфном промежутке во всех трех направлениях (модель кристаллических мостиков).

На рис. 1 приведены кривые интенсивности на нулевой слоевой линии для одного кристаллита и системы из двух кристаллитов и аморфной области, расположенных различными способами. Видно, что рассчитанные кривые рассеяния на одном кристаллите или на системе из двух кристаллитов, повернутых произвольным образом друг относительно друга, и аморфной области с 50% проходных цепей практически не отличаются. Отметим, что картина рассеяния не зависит от расположения проходных макромолекул по сечению микрофибриллы, при равномерном распределении проходных цепей и при плотном их распределении по периферии фибриллы кривые рассеяния были одинаковыми. Значительное изменение в распределении интенсивности наблюдали при рассмотрении модели, состоящей из двух кристаллитов и аморфного промежутка, которые когерентны между собой в трех направлениях. Добавление в этой модели к системе из двух когерентных кристаллитов аморфной области с 50% проходных цепей, расположенных когерентно с цепями в кристаллита, приводило к значительному росту (до 15%) интенсивности рефлекса 200 (рис. 1, кривые 2 и 3). В действительности в эксперименте [4, 7] в пределах точности измерений $\pm 5\%$ не наблюдали рост интегральной интенсивности экваториальных рефлексов по мере увеличения кратности растяжения λ . По этой причине, а также из-за постоянства поперечных размеров кристаллитов, величины большого периода и параметров кристаллической решетки [8] можно с уверенностью отвергнуть модели строения высокориентированного ПЭ, основанные на образовании в процессе ориентационной вытяжки кристаллических мостиков и фибрillлярных или игольчатых кристаллов.

Рассмотрим теперь результаты расчета кривых интенсивности на первой и второй слоевых линиях в меридиональной области. На рис. 2 представлены кривые интенсивности, рассчитанные для различных моделей. Видно, что при переходе от одного кристаллита к системе из двух кристаллитов, естественно, происходит сужение профиля рефлекса 002 и четырехкратный рост его интенсивности. Важно выделить, какой вклад вносят когерентно расположенные кристаллиты, а какой — выпрямленные проходные цепи в аморфных областях. Сопоставление профилей дефлексов 002, рассчитанных для системы из двух кристаллитов с добавлением проходных цепей, не показывает значительного различия в них. Этого и следовало ожидать, так как количество материала в аморфной области существенно меньше, чем в кристаллита.

Более показательным оказалось сравнение профилей рефлекса 002 для одного кристаллита и для системы одного кристаллита и выпрямленных проходных макромолекул, которые обладали азимутальным беспорядком. При расчете полагали, что число проходных цепей в аморфной области составляет 50% от числа цепей в кристаллите, однако увеличивается длина выпрямленных участков проходных цепей. Как видно из рис. 2, при увеличении длины выпрямленных цепей происходит монотонное увеличение интенсивности рефлекса 002 и его сужение. Аналогичное изменение с профилем рефлекса 002 наблюдается и при росте числа проходных цепей в аморфной области при сохранении их длины. Таким образом, для всех рассматриваемых моделей справедливо утверждение, что рост продольного размера кристаллита в процессе ориентационной вытяжки ПЭ связан, во-первых, с когерентным вдоль оси текстуры расположением кристаллитов в микрофибрилле и, во-вторых, с увеличением числа и длины выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях. Однако важно отметить, что эти два процесса определяются одним явлением,

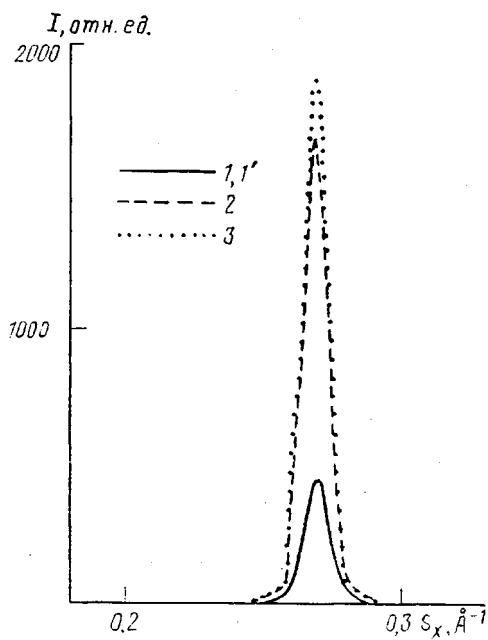


Рис. 1. Рассчитанный профиль рефлекса 200 ($S_y=0$, $S_z=0$) для одного кристаллита (1); системы произвольно повернутых двух кристаллитов и аморфной области (1'); когерентных в трех направлениях кристаллитов (2), а также когерентных кристаллитов и аморфной области с 50% плотно распределенных проходных цепей (3)

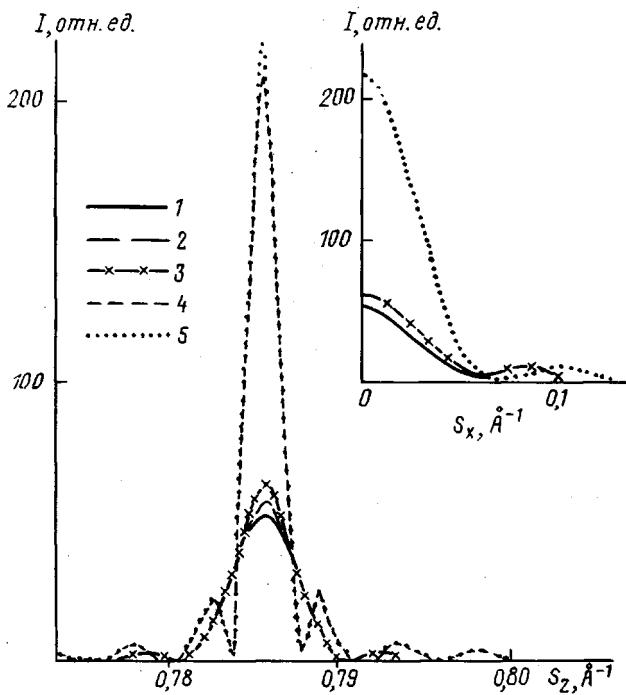


Рис. 2. Профиль рефлекса 002 ($S_x=0$, $S_y=0$) для одного кристаллита (1); для одного кристаллита с добавлением 50% проходных цепей, длиной 40 (2) и 80 звеньев (3); для двух кристаллитов (4) и для двух кристаллитов с добавлением аморфной области с 50% проходных цепей длиной 20 звеньев (5). Отдельно показано распределение интенсивности рефлекса 002 вдоль слоевой линии ($S_y=0$, $S_z=0,786 \text{ \AA}^{-1}$)

а именно образованием в процессе ориентационной вытяжки линейных систем, включающих в себя когерентные цепи в соседних кристаллитах и выпрямленные макромолекулы в аморфных областях. Образование таких линейных систем определяется выпрямлением цепей в аморфных областях, что и приводит к когерентному расположению кристаллитов в направлении оси макромолекул.

Важным экспериментальным фактом, свидетельствующим о значительном вкладе в интенсивность рефлекса 002 выпрямленных проходных цепей в аморфных областях, является монотонный рост интегральной интенсивности этого рефлекса в процессе ориентационной вытяжки, обнаруженный при изучении матов монокристаллов [7]. Эта закономерность позволяет заключить, что ориентационная вытяжка приводит не просто к когерентному расположению кристаллитов, но и к увеличению числа выпрямленных проходных цепей в аморфных областях, так как в первом случае, несмотря на значительные изменения в профиле рефлекса 002, его интегральная интенсивность должна оставаться неизменной. Увеличение же количества выпрямленных цепей в аморфных областях, естественно, должно приводить к росту интегральной интенсивности рефлекса 002, которая пропорциональна числу ячеек, участвующих в дифракции. Сделанный вывод подтверждается результатами модельного расчета кривых распределения интенсивности рефлекса 002 вдоль слоевой линии на системе из одного кристаллита и кристаллита с добавлением аморфной области (рис. 2, б). Видно, что рассеяние на системе из кристаллита и проходных цепей характеризуется не только большей интенсивностью в максимуме, но и большей протяженностью рефлекса вдоль слоевой линии и соответственно большей интегральной интенсивностью рефлекса 002.

Неясным вопросом строения ориентированных полимеров оставался также вопрос о взаимном азимутальном расположении кристаллитов в микрофибрилле. Является ли наблюдаемая, как правило, в ориентированных полимерах осевая текстура следствием беспорядочного азимутального расположения кристаллитов в отдельной микрофибрилле, или это следствие беспорядочного расположения микрофибрилл друг относительно друга?

Как показали модельные расчеты кривых рассеяния на меридиане второй слоевой линии, профиль рефлекса 002 зависит лишь от когерентности кристаллитов вдоль оси текстуры и практически не изменяется при нарушениях в азимутальном расположении кристаллитов. Однако при рассмотрении немеридиональных рефлексов на второй слоевой линии различия этих моделей проявляются достаточно четко. Ответ на поставленный вопрос можно легко получить из модельного расчета профиля рефлекса 112 для системы из двух кристаллитов и аморфной области, которые когерентны лишь в направлении оси текстуры, либо когерентны во всех трех направлениях. Результаты расчета, представленные на рис. 3, показывают, что полуширина рефлекса 112 во втором случае практически та же, как и у рефлекса 002, в случае когерентности кристаллитов лишь вдоль оси текстуры полуширина рефлекса 112 существенно больше. Экспериментально измеренный размер кристаллита в высокоориентированных матах монокристаллов ПЭ [7] $\lambda=100$ в направлении, перпендикулярном плоскости (112), составил 21 нм, что существенно меньше продольного размера кристаллита, определенного из полуширины рефлекса 002 (45 нм). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что кристаллиты в микрофибрилле характеризуются беспорядочным расположением в азимутальном направлении.

В работах [9, 10] в ориентированных образцах ПЭ было обнаружено рассеяние в меридиональной области на первой слоевой линии, которое интерпретировали как наличие двух компонент дифракции. Первая компонента — узкая в радиальном направлении имела полуширину вдоль слоевой линии несколько градусов, а вторая — широкая в радиальном направлении была непрерывно распределена вдоль слоевой линии. Полученные результаты позволили предположить, что в ориентированном ПЭ имеется два типа протяженных агрегатов из выпрямленных макромолекул.

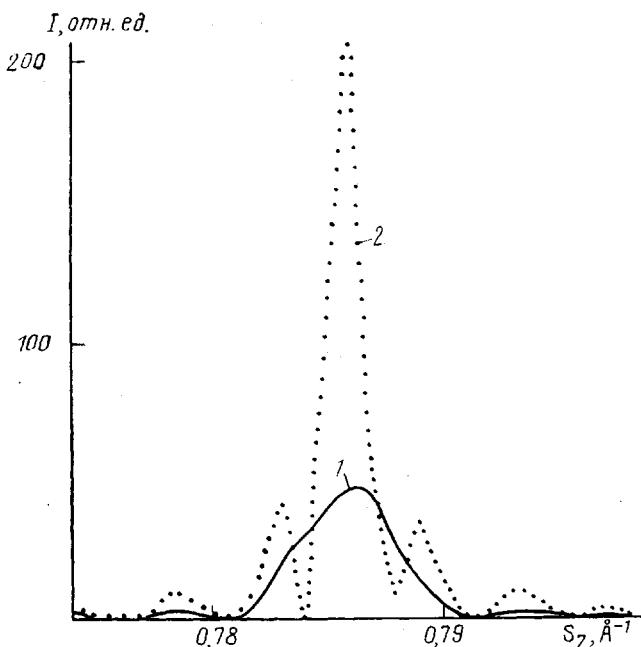


Рис. 3. Проекция рефлекса 112 на ось Z ($S_x=0,137 \text{ \AA}^{-1}$, $S_y=0,202 \text{ \AA}^{-1}$) для системы из двух кристаллитов и аморфной области, когда кристаллиты когерентны вдоль оси текстуры (1) или кристаллиты когерентны в трех направлениях (2)

Это, во-первых, достаточно упорядоченные протяженные линейные системы, описанные выше, и, во-вторых, это агрегаты выпрямленных макромолекул в аморфных областях со значительными сдвиговыми нарушениями вдоль оси текстуры, с нарушениями межцепных расстояний и с изгибами цепей. Интенсивность рассеяния на меридиане первой слоевой линии составляла примерно 0,2% от интенсивности рефлекса 002.

Проведенные модельные расчеты на описанных выше системах показали, что во всех случаях рассеяние на меридиане первой слоевой линии отсутствует. Появление рассеяния в этой области можно, на наш взгляд, объяснить двумя причинами: неравномерным искажением кристаллической решетки в направлении [001] и наличием локальных дефектов в ячейке ПЭ. Такими локальными дефектами могут быть либо включенные в кристаллическую решетку концевые группы CH_3 , либо кинк-дефекты [11]. И в том и в другом случае при расчете кривых рассеяния можно исключить из элементарной ячейки один атом углерода, так как атомный фактор рассеяния водорода, который замещает в ячейке атом углерода, существенно меньше, чем фактор рассеяния углерода.

Рассмотрим сначала неравномерное искажение макромолекулярной цепи вдоль ее оси. Важно подчеркнуть, что имеется в виду беспорядок смещения, изменяющийся как внутри ячейки, так и от ячейки к ячейке, в противном случае симметрия ячейки не изменялась бы, и рефлекс 001 оставался бы запрещенным. При этом искажения должны затрагивать всю систему, т. е. оба кристаллита и аморфный промежуток между ними, потому что искажения в каждой отдельной области будут приводить к появлению рассеяния на меридиане первой слоевой, однако полуширина дифракционного максимума будет соответствовать размеру искаженной области.

В расчетах на системе двух кристаллитов и аморфной области беспорядок задавали таким образом, что расстояние между двумя соседними плоскостями не оставалось постоянной величиной, а изменялось либо по линейному закону, возрастаю от c до $c(1+\epsilon)$ и затем уменьшаясь до c , либо по синусоидальному закону с той же амплитудой и периодом Λ , рав-

ным длине всей системы. Величину ϵ варьировали. Такой беспорядок смещения может возникать при неравномерном распределении запасенного в процессе растяжения механического напряжения с концентрацией его в аморфной области или при возбуждении в цепи поперечных колебаний, амплитуда которых монотонно увеличивается при переходе от кристаллитов к аморфной области.

Результаты расчета для смещения по синусоидальному закону представлены на рис. 4. Видно, что при величине деформации 1% на первой слоевой линии появляется достаточно узкий интенсивный максимум. Однако при этом значительно изменяется и профиль рефлекса 002: интенсивность максимума уменьшается и около основного максимума возникают два симметричных сателлита на расстоянии $\pm 1/\Lambda$. Отношение интенсивности рефлекса 001 и 002 с учетом лоренц-фактора составляет $5 \cdot 10^{-4}$. В действительности профиль рефлекса 002 в ориентированном ПЭ не имеет такого сложного вида, что можно было бы объяснить малым количеством искаженных систем в образце, но тогда отношение интенсивности рефлекса 001 к интенсивности рефлекса 002 должна быть еще меньше, что не соответствует экспериментально наблюдаемой величине.

Второй возможной причиной существования заметного рассеяния на меридиане на первой слоевой линии и на наш взгляд более вероятной является наличие в кристаллических областях ориентированного ПЭ локальных дефектов типа кинков и концов цепей. В изучаемых образцах высокомолекулярного линейного ПЭ ($M_w = 10^6$) число концевых групп невелико и составляет две группы на 10^5 звеньев CH_2 , а именно столько звеньев содержится в используемой для расчета системе из двух кристаллитов и аморфной области. В работе [11] показано, что в кристаллических областях ориентированного ПЭ может содержаться 1–2% кинк-дефектов.

В проведенных расчетах из рассматриваемой системы различными способами удаляли до 1% звеньев CH_2 . При случайному распределении дефектов их координаты задавали с помощью генератора случайных чисел. Оказалось, что в этом случае кривые рассеяния на первой и второй слоевых линиях не претерпевали значительных изменений. При согласованном распределении дефектов в плоскостях $00l$ профиль рефлекса 002 практически не изменялся, слегка уменьшаясь в интенсивности, а на меридиане первой слоевой появлялся интенсивный узкий максимум (рис. 4). Отношение интенсивности рефлекса 001 и 002 составляло $\sim 10^{-3}$, что близко к экспериментально наблюдаемому отношению. Небольшое расхождение между наблюдаемым и рассчитанным соотношением может быть связано с тем, что определяли интенсивность узкой составляющей рассеяния, в то же время, как было указано выше, в рассеяние на меридиане первой слоевой линии значительный вклад вносит и широкая компонента одномерной дифракции.

На рис. 5 представлено изменение интегральной интенсивности узкой составляющей рассеяния на первой слоевой линии для разных образцов ПЭ. Это ориентированные блочные образцы линейного ПЭ средней молекулярной массы [4] и ориентированные маты высокомолекулярного ПЭ [7], обладающие различными механическими свойствами, в частности модулем упругости E . Значения E представлены на этом же рисунке. Как видно, несмотря на значительную разницу в величинах E , интегральная интенсивность узкой составляющей рассеяния на меридиане первой слоевой линии практически не изменялась, хотя профиль дифракционного максимума в этих образцах изменился значительно: увеличивалась его интенсивность и уменьшалась радиальная полуширина максимума. Постоянство интегральной интенсивности рассеяния узкой компоненты свидетельствует о том, что число линейных систем, содержащих дефекты, и, следовательно, число дефектов практически не изменяется, увеличивается лишь длина этих линейных систем. Из близости интегральной интенсивности узкой составляющей для образцов ПЭ с различной молекулярной массой можно заключить также, что основной вклад вносят кинк-дефекты, а не концы цепей. Об этом свидетельствует также уменьшение интенсивности узкой составляющей при повышении температуры [9] и после от-

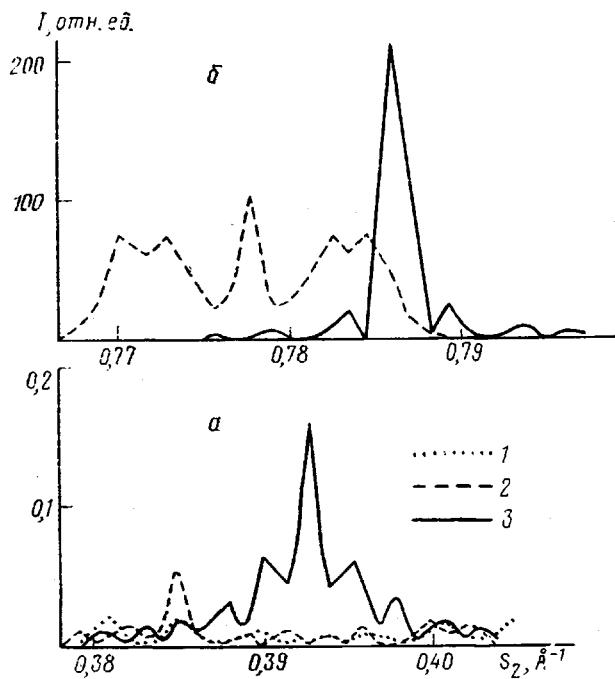


Рис. 4

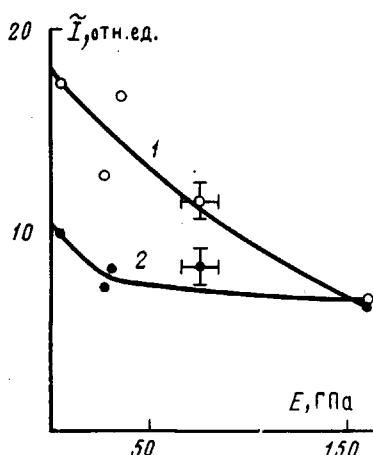


Рис. 5

Рис. 4. Рассчитанные профили рефлексов 001 (а) и 002 (б) для систем двух кристаллитов и аморфной области без искажений (1), с беспорядком смещения (синусоидальный закон, $\varepsilon = 1\%$) (2) и с 1,5% локальных дефектов (3)

Рис. 5. Изменение интегральной интенсивности рассеяния на меридиане первой слоевой линии (1) и ее узкой составляющей (2) для ориентированных образцов блочного ПЭ и матов монокристаллов, характеризуемых различными модулями упругости E

жига ориентированных образцов [10], которые должны сопровождаться залечиванием дефектов в кристаллических областях, появлением дефектов в аморфных областях и нарушением в когерентности линейных систем.

Наблюдаемое по мере увеличения кратности растяжения ПЭ уменьшение интенсивности широкой компоненты одномерной дифракции на первой слоевой линии (рис. 5) может быть связано с образованием новых протяженных линейных систем, что и определяет наблюдаемый рост интегральной интенсивности рефлекса 002.

Таким образом, проведенные модельные расчеты показали, что наблюдаемое по мере роста λ увеличение продольного размера кристаллита, интегральной интенсивности рефлекса 002 при постоянстве других структурных параметров можно объяснить выпрямлением проходных цепей между кристаллитами и соответствующим образованием протяженных линейных систем из двух или более когерентно расположенных (вдоль оси текстуры) кристаллитов и проходных цепей между ними. Наличие в этих

системах локальных дефектов приводит к появлению запрещенного рассеяния на меридиане первой слоевой линии, которое имеет сложный вид и соответствует рассеянию на линейных системах и искаженных цепях во внутрифибриллярных аморфных областях.

Автор благодарит Ю. А. Зубова за постановку задачи и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grubb D. T.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 1. P. 165.
2. *Fischer L., Haschberger R., Ziegeldorf A., Ruland W.* // Colloid and Polymer Sci. 1982. V. 260. № 1. P. 174.
3. *Capaccio G., Ward I. M.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 8. P. 1107.
4. *Зубов Ю. А., Чвальун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичалов 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. *Bunn C. W.* // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. P. 482.
7. *Чвальун С. Н., Синевич Е. А., Константинопольская М. Б., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1962.
8. *Зубов Ю. А., Чвальун С. Н., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Бакеев Н. Ф.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2829.
9. *Чвальун С. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 442.
10. *Чвальун С. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 18.
11. *Чвальун С. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2355.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25.12.89

S. N. Chvalun

CALCULATION OF THE X-RAY DIFFRACTION ON THE STRUCTURE OF HIGH-ORIENTED POLYETHYLENE

Summary

Intensity of scattering on the system of crystallites and amorphous region between them simulating the structure of high-oriented polyethylene has been calculated. An increase of the longitudinal size of a crystallite and the integral intensity of the 002 reflex observed for the orientational stretching of PE is related with the formation of long linear systems consisting of several crystallites and straightened communicating chains between them. The existence of the X-ray scattering on the meridian of the first layer line is explained.