ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1998, том 40, № 3, с. 425–432

УДК 541.64:539.2

ПРОДОЛЬНОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ В МЕЗОМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

© 1998 г. Б. М. Тараканов

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна
191186 Санкт-Петербург, ул. Б. Морская, 18

Поступила в редакцию 17.03.97 г.
Принята в печать 03.11.97 г.

На основании кинематической теории дифракции рентгеновских лучей на полимерах с аксиальной текстурой показано, что разупорядочение решетки, заключающееся в продольном смещении участков макроцепей, включенных в кристаллиты, от "правильных" положений приводит как к уширению (размытию) внеэкваториальных рефлексов с индексами $0kl$ вдоль слоевых плоскостей, так и к уменьшению их интегральной интенсивности. На первом этапе разупорядочения, когда продольные сдвиги цепей носят скоррелированный характер и вызывают искривление плоскостей ($0kl$), в основном преобладает уширение рефлексов. На втором этапе разупорядочения, связанном с потерей согласованности продольного движения соседних цепей, наблюдается в основном уменьшение интегральной интенсивности рефлексов. Получено выражение для коэффициентов фурье-распределения интенсивности в обратном пространстве вдоль слоевых плоскостей для рефлексов типа $00l$, что дает возможность определения величины взаимных смещений соседних цепей в продольном направлении на первом этапе разупорядочения. Кроме того, получено выражение, позволяющее определить величину независимых смещений цепей от правильных положений на втором этапе разупорядочения. Разработан метод записи распределения интенсивности рентгеновских лучей вдоль слоевых плоскостей, метод ω-2θ-сканирования, позволяющий получить экспериментальные профили интенсивности для фурье-анализа. Обсуждены полученные ранее экспериментальные результаты, посвященные продольному разупорядочению в кристаллитах ПТФЭ и ПКА при переходе в мезоморфное состояние. Разработанные методы исследования структуры апробированы при изучении разупорядочения в кристаллитах сополимера тетрафторэтилена с этиленом эквимольного состава. Показано, что как и в случае ПТФЭ и ПКА, переход от первого этапа продольного разупорядочения ко второму в кристаллитах сополимера тетрафторэтилен–этилен наблюдается в области высокотемпературного α_c-перехода, когда происходит резкое ослабление межцепных взаимодействий.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1–3] сделано предположение о возможности термически активируемого продольного разупорядочения в кристаллитах ПТФЭ и ПКА. При этом на первой стадии разупорядочения наблюдается скоррелированное смещение цепей (в ПТФЭ) или молекулярных слоев (в ПКА) от "правильных" положений, схематически показанное на рис. 1. Вторая стадия разупорядочения характеризуется потерей согласованности смещений, т.е. появлением независимых, случайных смещений цепей в продольном направлении. Возникающие искажения кристаллической решетки на первой и второй стадиях имеют не статический, а динамический характер, связанный с активацией возвратно-поступательного движения участков макроцепей, включенных в кристаллиты. Скоррелированность смещений макроцепей или молекулярных слоев на первом этапе разупорядочения обусловлена определенным уровнем межмолекулярных взаимодействий, при ослаблении которых наблюдается переход ко второму этапу разупорядочения.

Первый этап разупорядочения в ПТФЭ при $T \sim 303$–306 K [2] связан с его переходом в мезоморфное состояние, который наблюдается в этой же температурной области [4, 5]. Второй этап разупорядочения связывается с α_c-переходом и активируется в области $T \sim 440$–445 K [2].

В ПКА первый этап начинается при $T \sim 365$–370 K, а второй – при переходе в мезоморфное состояние в области $T \sim 440$–445 K [3].

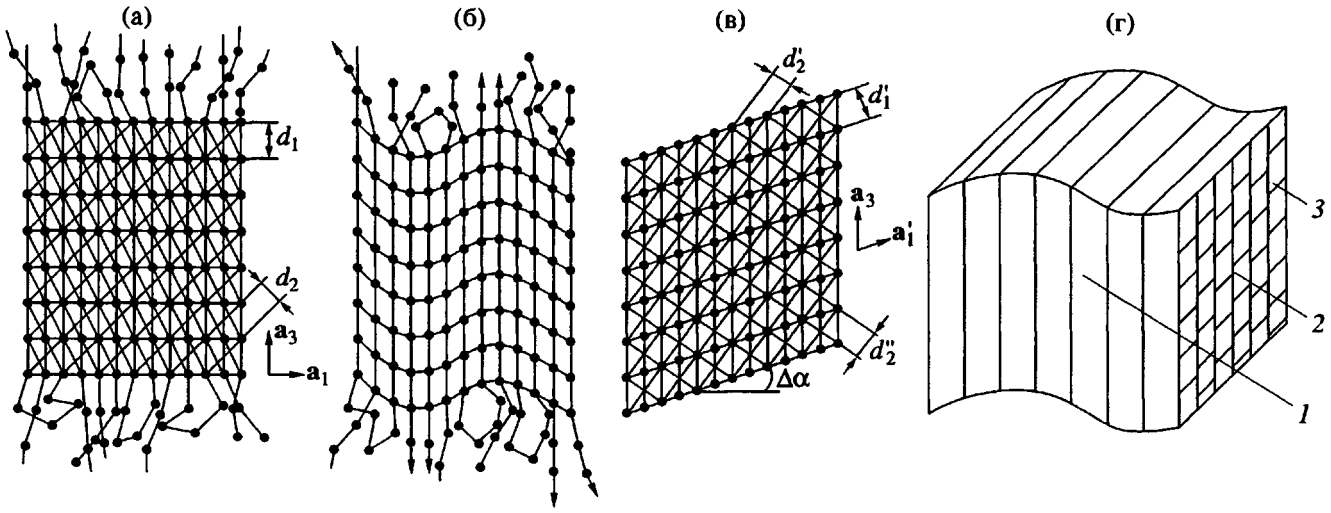

Рис. 1. Схема продольного скоррелированного разупорядочения в кристаллитах: а – кристаллит с идеальной структурой; б – структура кристаллитов ПТФЭ при появлении скоррелированных смещений цепей; в – влияние однородного перекоса кристаллита на параметры решетки; г – скоррелированное разупорядочение в кристаллитах ПКА при $T > 390$ К (*1* – плоскость (200), *2* – плоскость (002), *3* – водородные связи).

Информация о характере продольного разупорядочения в работах [1–3] получена из анализа изменения с температурой интегральной интенсивности и ширины рентгеновских дифракционных максимумов, записываемых по схеме 2θ- и ω-сканирования [6], на основании общих представлений о влиянии дефектов строения кристаллитов на дифракционную картину.

Для изучения особенностей продольного разупорядочения кристаллитов при переходе в мезоморфное состояние, играющее большую роль в формировании комплекса физико-механических свойств полимеров [7, 8], требуется разработка такого метода анализа структуры, который учитывал бы специфику разупорядочения и позволял корректно определять среднее значение величины взаимных смещений макроцепей в продольном направлении.

Разработка подобного метода, в основу которого легло рассмотрение влияния продольного разупорядочения на распределение интенсивности рентгеновских лучей в узлах обратной решетки, и является целью настоящей работы.

Картина искажения структуры кристаллитов, подобная изображенной на рис. 1, может возникать не только в определенных температурных интервалах при нагревании, как в ПТФЭ или ПКА, но и при пластическом деформировании полимеров в процессе, например, термоориентационной вытяжки [9]. В первом случае искажения структуры носят динамический характер и являются термически активируемыми, во втором – они статические и обусловлены внутренними напряжениями. Но независимо от причин, их порождающих, подобные дефекты структуры должны одинаковым образом отражаться на дифракционной картине, что связано с гораздо более высокой частотой рентгеновского излучения по сравнению с частотой молекулярного движения.

ТЕОРИЯ

Рассмотрим влияние скоррелированных сдвигов макроцепей в кристаллитах на распределение интенсивности рентгеновского излучения в узлах обратной решетки. Для наглядности воспользуемся двумерной моделью полимерного кристаллита (рис. 1а) с ромбическим базисом. В этом случае объем ячейки в бездефектном кристаллите равен

$$V_c = \mathbf{a}_3[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3.$$

При продольном смещении соседних цепей в одном и том же направлении может возникнуть ситуация, изображенная на рис. 1в. Это тоже своего рода идеальная структура, рассмотрение которой позволяет сделать некоторые заключения об изменении дифракционной картины при наличии в кристаллитах скоррелированных смещений цепей в продольном направлении. Итак, при наличии упорядоченных смещений цепей на величину, меньшую $\mathbf{a}_3$, появляется структура как бы с новым базисом: $\mathbf{a}_1'$, $\mathbf{a}_2'$, $\mathbf{a}_3' = \mathbf{a}_3$. До деформации межплоскостное расстояние (для плоскостей, перпендикулярных вектору $\mathbf{a}_3$) $d_1 = d_{001} = a_3$. При согласованном смещении цепей в одном

направлении происходит изменение ориентации отражающих плоскостей (001) на угол $\Delta\alpha$ (рис. 1в) по отношению к первоначальному и уменьшение межплоскостного расстояния. Новое значение d'_{001} равно $d_{001}\cos\Delta\alpha$. Так как при рассматриваемом продольном сдвиге цепей расстояния между ними не изменяются, очевидно, что $a'_1 = a_1/\cos\Delta\alpha$, $a'_2 = a_2/\cos\Delta\beta$ ($\Delta\beta$ – угол перекоса в направлении $\mathbf{a}_2$). При этом объем ячейки $V'_c = \mathbf{a}_3 \cdot [\mathbf{a}'_1 \times \mathbf{a}'_2] = V_c$ остается неизменным.

Рассмотрим изменения в обратном пространстве, которые относятся к перекосам кристаллитов в пространстве объекта. Дифракционный вектор $\mathbf{H}_{001}$ расположен перпендикулярно плоскости (001), его модуль равен $1/a_3$. Новому положению отражающих плоскостей (001) соответствуют $\mathbf{H}'_{001}$ -вектор, длина которого равна $1/d'_{001} = 1/d_{001}\cos\Delta\alpha$ (если $\Delta\beta = 0$), т.е. $H'_{001} = H_{001}/\cos\Delta\alpha$. Представив $\mathbf{H}'_{001}$ в виде суммы $\mathbf{H}_{001} + \Delta\mathbf{H}$, можно заключить, что вектор $\Delta\mathbf{H}$ перпендикулярен $\mathbf{H}_{001}$. Таким образом, при появлении в кристаллитах согласованных смещений макроцепей в продольном направлении соответствующий $\mathbf{H}$-вектор обратной решетки поворачивается и изменяет свою длину таким образом, что конец вектора упирается в соответствующую слоевую плоскость, т.е. приращение $\mathbf{H}$-вектора лежит в этой плоскости.

Если предположить, что в отражающем объеме имеются кристаллиты с непрерывным набором углов перекоса плоскостей (001), то в обратном пространстве это отразится в виде размытия узлов типа $00l$ обратной решетки вдоль соответствующих слоевых плоскостей.

Нетрудно убедиться, что для отражающих плоскостей (hkl) при появлении перекосов характерно как уменьшение, так и увеличение межплоскостных расстояний (рис. 1в). При этом $\mathbf{H}_{hkl}$ получает приращение $\Delta\mathbf{H}_{hkl}$, лежащее также в слоевой плоскости. При вариации углов перекосов размытие узлов hkl обратной решетки, как и в случае рефлексов типа $00l$, происходит вдоль слоевой плоскости.

Наконец, межплоскостные расстояния для отражающих плоскостей типа $hk0$ не изменяются при появлении рассматриваемых перекосов. Соответственно узлы $hk0$ обратной решетки не получают дополнительного размытия.

Под размытием узлов обратной решетки будем понимать увеличение интегральной ширины узлов в данном случае вдоль слоевой плоскости. Ниже будет показано, что подобный эффект имеет место лишь тогда, когда смещения цепей в продольном направлении имеют взаимосвязанный (скоррелированный) характер.

Если же продольные смещения цепей носят случайный, не согласованный характер, то должно наблюдаться уменьшение интегральной интенсивности с ростом величины смещений от правильных положений без изменения ширины рефлекса. При этом часть интенсивности будет "перекачиваться" в интенсивность одномерной дифракции, как это показано для статических дефектов в целлюлозе [10].

Учет влияния продольного разупорядочения кристаллитов на распределение интенсивности в узлах обратной решетки проведен на основе кинематической теории дифракции рентгеновских лучей [11]. Положение ячейки в кристаллите, имеющем дефекты в виде скоррелированных продольных смещений цепей, зададим вектором $\mathbf{R}_m$

$$\mathbf{R}_m(m_1, m_2, m_3) = \\ = \mathbf{R}^*_m(m_1, m_2, m_3) + \Delta\mathbf{R}(m_1, m_2, m_3), \quad (1)$$

где $\mathbf{R}^*_m = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$ и задает положение ячейки в идеально упорядоченном кристаллите, а $\Delta\mathbf{R}(m_1, m_2, m_3)$ описывает смещение ячейки из "правильного" положения за счет скоррелированных смещений цепей.

Так как ячейки в деформированном кристаллите смещены в рассматриваемом случае только вдоль вектора $\mathbf{a}_3$

$$\Delta\mathbf{R}(m_1, m_2, m_3) = Z_m\mathbf{a}_3 \quad (2)$$

($Z_m = Z(m_1, m_2)$), что обусловлено смещениями цепей как единого целого.

Тогда

$$\mathbf{R}_m(m_1, m_2, m_3) = \\ = \mathbf{R}^*_m(m_1, m_2, m_3) + Z(m_1, m_2)\mathbf{a}_3 \quad (3)$$

При соблюдении условия дифракции

$$\mathbf{S} - \mathbf{S}_0/\lambda = \mathbf{H} \quad (4)$$

($\mathbf{S}_0$ – единичный вектор падающей, $\mathbf{S}$ – единичный вектор отраженной волны, λ – длина волны рентгеновского излучения) интенсивность рентгеновских лучей, рассеиваемых кристаллитом в направлении $\mathbf{S}$, может быть представлена в виде [12]

$$I(\mathbf{S}) = I(h_1, h_2, h_3) = \\ = I_e F^2 \sum_{m_1}^{(2)} \sum_{m_2}^{(2)} \sum_{m_3}^{(2)} \exp\left[-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})\right] \quad (5)$$

В выражении (5) I_e – интенсивность волны, рассеиваемая одним электроном, F – структурный фактор.

Подставив уравнение (3) в выражение (5) и учтя, что при соответствующем базисе, в котором рефлекс описывается индексом $00h_3^0$ $(00l)$,

$$(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0/\lambda)(\Delta\mathbf{R}_m - \Delta\mathbf{R}_{m'}) \simeq h_3^0(Z_m - Z_{m'}), \quad (6)$$

для интенсивности $I(h_1, h_2, h_3)$ получим

$$I(h_1, h_2, h_3) = I_e F^2 \sum_{m_1}^{(2)} \sum_{m_2}^{(2)} \sum_{m_3}^{(2)} \exp\{-2\pi i \times \\ \times [(m_1 - m_1')h_1 + (m_2 - m_2')h_2 + (m_3 - m_3')h_3 + \\ + h_3^0(Z_m - Z_{m'})]\} \quad (7)$$

Выражение для общей энергии, рассеиваемой за время эффективного вращения образца с аксиальной текстурой относительно оси гониометра с угловой скоростью ω, может быть получено таким же образом, как и в работе [12]. Следует лишь участь, что в отражающем объеме находится M кристаллитов, а $|G|^2$-функцию следует заменить $|G'|^2$-функцией, т.е.

$$|G'(h_1, h_2, h_3)|^2 = \sum_{m_1}^{(2)} \sum_{m_2}^{(2)} \sum_{m_3}^{(2)} \exp\{-2\pi i \times \\ \times [(m_1 - m_1')h_1 + (m_2 - m_2')h_2 + (m_3 - m_3')h_3 + \\ + h_3^0(Z_m - Z_{m'})]\} \quad (8)$$

Тогда общая энергия, рассеиваемая образцом, может быть представлена в виде

$$E_1 = \frac{MJ_e F^2 \lambda^3}{\omega \sin 2\theta V_c} \iint_{(L)} |G'(h_1, h_2, h_3)|^2 dh_1 dh_2 dh_3, \quad (9)$$

где L – область существования функции $|G'(h_1, h_2, h_3)|^2$; V_c – объем ячейки кристаллической решетки; θ – угол отражения, равный половине угла дифракции.

Так как $|G'|^2$ отлична от нуля только вблизи узлов обратной решетки, пределы интегрирования в выражении (9) могут быть взяты от –1/2 до +1/2. В этом случае

$$E_1 = \frac{MI_e F^2 \lambda^3}{\omega \sin 2\theta V_c} \times \\ \times \int_{-1/2}^{+1/2} dh_1 \int_{-1/2}^{+1/2} dh_2 \int_{-1/2}^{+1/2} |G'(h_1, h_2, h_3)|^2 dh_3 \quad (10)$$

Как мы установили, при выбранном базисе (рис. 1а) узел обратной решетки с индексом $00h_3^0$ вследствие скоррелированных смещений цепей и возникающих перекосов кристаллитов претерпевает размытие в направлении вектора обратной решетки $\mathbf{b}_1$. Распределение энергии в этом направлении обозначим $E(h_1)$, которое связано с E_1 соотношением

$$E_1 = \int_{-1/2}^{+1/2} E(h_1) dh_1 \quad (11)$$

Сравнивая выражения (11) и (10), для $E(h_1)$ получим

$$E(h_1) = \frac{MI_e F^2 \lambda^3}{\omega \sin 2\theta V_c} \int_{-1/2}^{+1/2} dh_2 \int_{-1/2}^{+1/2} |G'(h_1, h_2, h_3)|^2 dh_3 \quad (12)$$

Подставив в уравнение (12) выражение для $|G'(h_1, h_2, h_3)|^2$ и произведя интегрирование, нетрудно получить для распределения $E(h_1)$ выражение в виде ряда Фурье [13]

$$E(h_1) = B(\theta) N \sum_{-\infty}^{+\infty} A(n_1) \cos 2\pi n_1 h_1, \quad (13)$$

где $B(\theta) = \dfrac{MI_e F^2 \lambda^3}{\omega \sin 2\theta V_c}$, $n_1 = m_1 - m_1'$, $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ – среднее число ячеек в области когерентного

рассеяния, а коэффициенты ряда могут быть представлены в виде

$$A(n_1) = A^P(n_1)A^\alpha(n_1) = \frac{N_{n_1}}{N_1}\langle \cos 2\pi h_3^0 Z(n_1)\rangle \quad (14)$$

Здесь N_{n_1} – число пар ячеек, разделенных расстоянием $n_1 a_1$, в одном и том же ряду; N_1 – среднее число ячеек в кристаллите, расположенных вдоль $\mathbf{a}_1$, $Z(n_1) = Z(m_1) - Z(m_1')$.

Таким образом, из выражений (13) и (14) следует, что размытие узлов обратной решетки в направлении $\mathbf{b}_1$, т.е. вдоль слоевой линии, определяется мелкодисперсностью размеров кристаллитов в направлении $\mathbf{a}_1$ и описываемому коэффициентом $A^P(n_1)$, а также согласованными смещениями цепей в продольном направлении, определяемыми коэффициентом $A^\alpha(n_1)$. Таким образом, получили доказательство правильности предположения о размытии узлов обратной решетки вдоль слоевой плоскости при появлении скоррелированных смещений макроцепей.

Следовательно, определив коэффициенты ряда Фурье функции $E(h_1)$, можно раздельно найти соответствующие параметры структуры кристаллитов. Для этого следует воспользоваться зависимостью $A^\alpha(n_1)$ от порядка дифракции, т.е. от h_3^0, как это сделано в работе [13].

Нетрудно убедиться, что несогласованные случайные смещения цепей в продольном направлении не вносят вклад в расширение узлов обратной решетки вдоль слоевой плоскости. Действительно, в этом случае $\langle Z(m_1)\rangle = \langle Z(m_1')\rangle = 0$, $\langle Z^2(m_1)\rangle = \langle Z^2(m_1')\rangle = \langle Z^2\rangle$, $\langle Z(m_1)Z(m_1')\rangle = 0$ и при небольших h_3^0

$$A^\alpha(n_1) = \langle \cos 2\pi h_3^0 Z(n_1)\rangle \approx \exp[-4\pi^2(h_3^0)^2\langle Z^2\rangle],$$

т.е. не зависит от n_1 и может быть вынесен за знак суммы в выражении (13). Следовательно, случайные продольные смещения цепей на будут давать дополнительный вклад в размытие рефлексов вдоль слоевых плоскостей, а будут являться причиной уменьшения интегральной интенсивности в $\exp[4\pi^2(h_3^0)^2\langle Z^2\rangle]$ раз. Подобный эффект наблюдался в ПТФЭ при переходе ко второму этапу продольного разупорядочения [2].

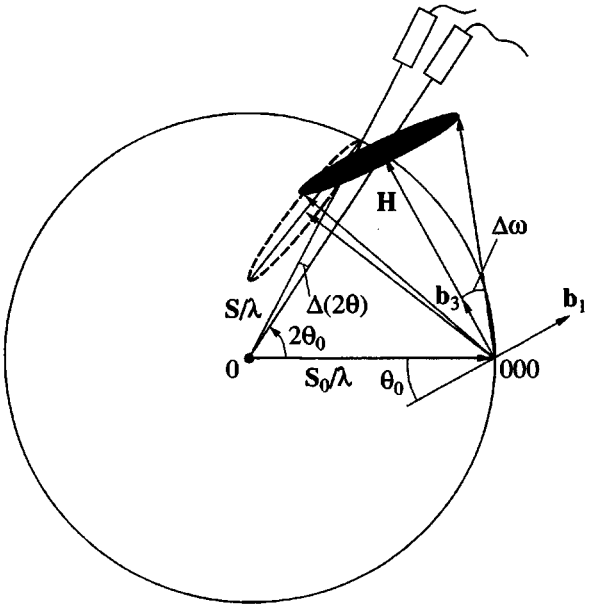

Рис. 2. Построение Эвальда, поясняющее схему ω-2θ-сканирования.

Для регистрации распределения энергии (мощности) вдоль слоевой линии в образцах с аксиальной текстурой, например волокнах, уже не годится метод 2θ- или ω-сканирования. Действительно, при записи вдоль слоевой плоскости в любом направлении, в частности вдоль $\mathbf{b}_1$, надо учесть не только поворот **H**-вектора, но и одновременное изменение его длины (модуля), что невозможно зафиксировать ни при 2θ-, ни при ω-сканировании рефлексов с индексом $00h_3^0$ [6].

Распределение энергии вдоль слоевой линии может быть записано, если установить новое соответствие между углом поворота образца Δω вокруг оси гониометра и углом поворота детектора Δ(2θ) с целью сохранения условия дифракции. Такое соответствие легко установить, если воспользоваться уравнением дифракции $2\sin\theta/\lambda = |\mathbf{H}|$, а также рис. 2, откуда для малых Δω следует

$$\Delta(2\theta) \approx 2(\Delta\omega)^2 \mathrm{tg}\,\theta \quad (15)$$

Таким образом, для записи распределения энергии вдоль слоевой линии при повороте образца на угол Δω детектор надо повернуть на угол Δ(2θ), определяемый соотношением (15) (рис. 2). Такую схему записи распределения интенсивности вдоль слоевой линии будем называть далее методом ω-2θ-сканирования.

Записав распределение энергии $E(h_1)$ по методу ω-2θ-сканирования и определив коэффициенты Фурье "физического" профиля, можно найти величину взаимных смещений цепей в продольном

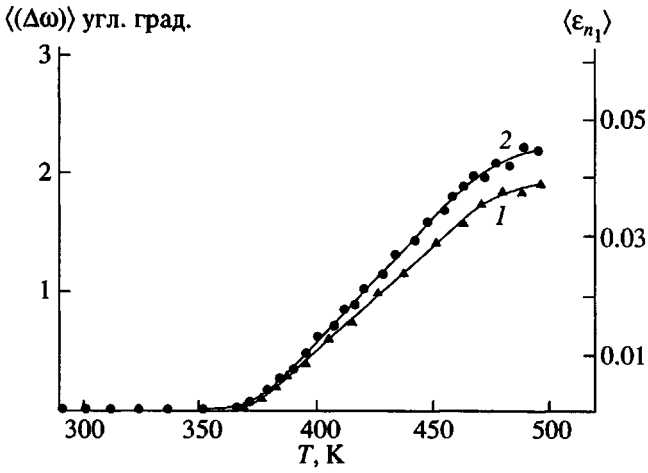

Рис. 3. Зависимости $\langle\varepsilon_{n_1}\rangle$ (*1*) и $\langle\Delta\omega\rangle$ (*2*) от *T*. $\langle\varepsilon_{n_1}\rangle$ при данной *T* получено усреднением всех значений с n_1 от 1 до 15.

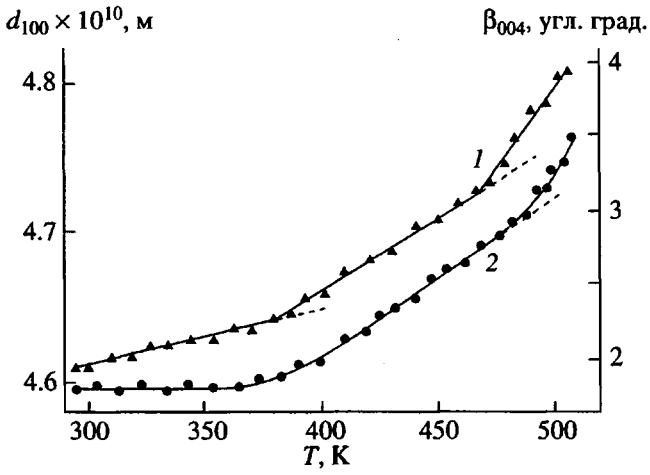

Рис. 4. Зависимости d_{100} (*1*) и β_{004} (*2*) от *T*.

направлении, используя выражение (13) и (14). Задача нахождения величины смещений значительно упрощается в рассматриваемом нами случае, т.е. в случае появления скоррелированных смещений при достижении некоторой определенной температуры – температуры перехода. Действительно, если взять в качестве "эталонного" распределение $E_э(h_1)$, записанное от отожженного образца того же полимера ниже температуры перехода и выделить "физический" профиль $E_ф(h_1)$, то можно утверждать, что коэффициентами Фурье этого профиля являются величины $A^\alpha(n_1)$. "Геометрия" съемки и мелкодисперсность размеров кристаллитов в данном случае не вносят вклад в распределение $E_ф(h_1)$.

Для определения величины взаимных сдвигов следует воспользоваться тем, что при малых h_3^0

$$A^\alpha(n_1) = \langle\cos 2\pi h_3^0 Z(n_1)\rangle \simeq 1 - 2\pi^2(h_3^0)^2 \times$$
$$\times \langle Z^2(n_1)\rangle \simeq \exp[-2\pi^2(h_3^0)^2\langle Z^2(n_1)\rangle]$$

Тогда $\ln A^\alpha(n_1) = -2\pi^2(h_3^0)\langle Z^2(n_1)\rangle$, т.е. из эксперимента получаем величину $\langle Z^2(n_1)\rangle = \langle[Z(m_1) - Z(m_1')]^2\rangle$, по которой можно определить величину взаимных смещений цепей в продольном направлении $\langle Z^2(n_1)\rangle^{1/2}a_3$, а также величину сдвиговых деформаций $\langle\varepsilon(n_1)\rangle = \langle Z^2(n_1)\rangle^{1/2}a_3/n_1a_1$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанный метод анализа продольного разупорядочения кристаллитов был апробирован при изучении особенностей молекулярного движения в сополимере тетрафторэтилена с этиленом эквимольного состава, который, по данным работ [14, 15], характеризуется переходом в мезоморфное состояние.

В качестве образцов использовали предельно ориентированные волокна [16], предварительно термообработанные при $T \sim 495$ K в течение 0.5 ч.

Рентгеновские исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-2.0 с термической приставкой УВД-2000. Запись интенсивности в дифракционных максимумах по схеме ω-2θ-, 2θ- и ω-сканирования проводили по точкам при помощи блока регистрации БР-1.

Был изучен экваториальный рефлекс 100_{ph}, соответствующий псевдогексагональной структуре, которая при повышении температуры до ~375 K переходила в состояние с истинно гексагональной упаковкой. При этом уменьшалась интегральная ширина и увеличивалась интегральная интенсивность рефлекса, который обозначался теперь индексом 100_h. Такое поведение экваториального рефлекса связано со слиянием рефлекса 120 и 200 орторомбической решетки, не разделенных в исходном, даже отожженном, состоянии в силу дефектности структуры кристаллитов в волокнах сополимера тетрафторэтилен–этилен. Слияние рефлексов 120 и 200 при ~375 K, или что то же самое, уменьшение интегральной ширины рефлекса 100_{ph} при этой температуре, свидетельствует о динамическом характере гексагональной фазы при $T > 375$ K, который обусловлен торсионными колебаниями цепи относительно продольной оси. Подобное поведение решетки наблюдали в ПАН при переходе в мезоморфное состояние [17].

Было сделано предположение, что при $T > 375$ K в кристаллитах исследуемых образцов возможна активация продольного разупорядочения, характерного для ПТФЭ. Гармонический анализ распределения интенсивности в рефлексе 004, зафиксированном по схеме ω-2θ-сканирования, подтвердил факт активации скоррелированных смещений макроцепей при $T > 375$ K.

При проведении гармонического анализа применяли компьютер IBM-486. Экспериментальный интервал разложения разбивали на 30 частей. Переход от экспериментального интервала к теоретическому осуществляли таким же образом, как и в работе [6]. В качестве эталонного распределения $E_э(h_1)$ для выделения эффектов, не связанных с термически активируемым продольным разупорядочением, т.е. "геометрии" съемки, вклада статических дефектов и мелкодисперсности кристаллитов, использовали распределение, полученное при 293 K.

На рис. 3 приведена зависимость интегральной ширины $\langle\Delta\omega\rangle$ распределении $E_ф(h_1)$, полученного при различных температурах после выделения из экспериментального распределения $E(h_1)$ "вклада" $E_э(h_1)$. На этом же рисунке представлена зависимость $\langle\varepsilon(n_1)\rangle$ от T. Приведенные зависимости показывают, что скоррелированное разупорядочение в кристаллитах сополимера тетрафторэтилен–этилен активируется действительно при $T > 375$ K. Величина $\langle\varepsilon(n_1)\rangle$ сначала увеличивается с повышением температуры, а затем в области ~465 K рост $\langle\varepsilon(n_1)\rangle$, как и $\langle\Delta\omega\rangle$ приостанавливается. Одновременно с этим при $T > 465$ K обнаруживается уменьшение интегральной интенсивности ω-2θ-рефлекса 004 и 2θ-рефлекса 100_h. Кроме того, при $T \sim 465$ K наблюдается резкое увеличение межплоскостных расстояний d_{100} и интегральной ширины β_{004} 2θ-рефлекса 004 (рис. 4).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в сополимере тетрафторэтилен–этилен при $T > 375$ K активируется продольное скоррелированное разупорядочение решетки, на которое при $T > 465$ K накладывается несогласованное движение цепей, т.е. происходит переход ко второму этапу продольного разупорядочения; этот переход можно связать с ослаблением межмолекулярных взаимодействий при $T > 465$ K. На это указывает резкое увеличение линейного коэффициента термического расширения решетки в поперечном направлении, обнаруживаемое по излому на графике $d_{100}(T)$. В свою очередь уменьшение роли межмолекулярных взаимодействий обусловлено, по-видимому, активацией в области ~465 K колебаний поперечного типа в цепи полимера [17].

Гармонический анализ позволяет не только определить величину взаимных смещений цепей от "правильных" положений $\langle Z^2(n_1)\rangle^{1/2}a_3$ и величину деформации $\langle\varepsilon(n_1)\rangle$, но и распределение $\langle\varepsilon(n_1)\rangle$ по $L_{n_1} = n_1a_1$ (рис. 5).

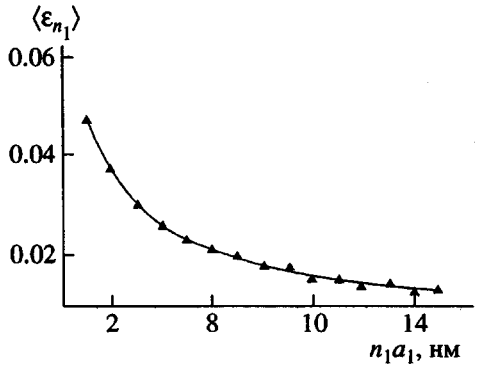

Рис. 5. Зависимость $\langle\varepsilon_{n_1}\rangle$ от n_1a_1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тараканов Б.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 753.
2. *Тараканов Б.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 134.
3. *Тараканов Б.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 196.
4. *Clark E.S., Muus L.T.* // Zeit. Kristall. 1962. B. 117. S. 108.
5. *Weeks J.J., Saucher I.C., Eby R.K.* // Polymer. 1980. V. 21. P. 325.
6. *Васильев Д.М., Иванов С.А., Тараканов Б.М.* // Завод. лаб. 1974. Т. 40. № 6. С. 685.
7. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
8. *Платэ Н.А., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Задорин А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 57.
9. *Кронфельд А.М., Тараканов Б.М., Безпрозванных А.В., Логинова Н.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 441.
10. *Китайгородский А.И., Цванкин Д.Я.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 269.
11. *Джеймс З.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / Пер. с англ. под ред. Ивероновой В.И. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
12. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Гос. изд-во физ-мат. лит., 1961.
13. *Уоррен Б.И.* // Успехи физики металлов. 1963. Т. 5. С. 172.

14. *Starkweather H.W.* // J. Polym. Phys., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 1. P. 73.
15. *Tanigami T., Yamaura K., Matsuzawa S., Ishika M., Mizoguchi K., Miyasaka K.* // Polymer. 1986. V. 27. P. 1521.
16. *Кронфельд А.М., Подлесская Н.К., Кроликова Е.Н., Тараканов Б.М., Безпрозванных А.В., Вольф Л.А.* //Хим. волокна. 1982. № 2. С. 23.
17. *Тараканов Б.М., Андреева О.А.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2405.

Longitudinal Disordering of Crystal Lattice upon Transition to Mesomorphous State

B. M. Tarakanov

State University of Technology and Design, ul. Bol'shaya Morskaya 18, St. Petersburg, 191186 Russia

Abstract—Disordering of the crystal lattice of polymers with axial texture, which consists in longitudinal displacement of the macrochain segments incorporated into crystallites with respect to their "regular" positions, was studied within the framework of the kinematic theory of X-ray diffraction. It was established that the disorder is manifested by broadening (smearing) of the nonequatorial reflections having $0kl$ indices and a decrease in their integral intensity. The smearing of reflections is most pronounced in the first stage of disordering, where the longitudinal shifts of the chain segments possess a correlated character and lead to deviations of the $(0kl)$ planes. The second stage of disordering, related to the loss of correlation in the longitudinal motions of neighboring chains, is accompanied predominantly by a loss of the reflection intensity. An expression is obtained for the Fourier coefficients of the $00l$ type reflection intensity distribution along the layer planes in the reciprocal space, which allows the mutual displacements of the neighboring chains in the longitudinal direction to be determined in the first stage of disordering. In addition, a relation is derived that determines the magnitude of independent chain displacements in the second stage of disordering, A method, called the ω-2θ scanning, is proposed for recording the X-ray diffraction intensity distribution along the layer planes, which provides convenient experimental intensity profiles for the Fourier analysis. The experimental results reported previously for the longitudinal disorder in PTFE and polycarbonate crystallites during a transition to the mesomorphous state are analyzed from the standpoint of new concepts. The structural methods proposed are applied to the study of disordering in crystallites of an equimolar copolymer of tetrafluoroethylene and ethylene. It is demonstrated that, similarly to the case of PTFE and polycarbonate, the passage from the first to second stage of longitudinal disordering in the copolymer crystallites is observed in the region of a high- temperature α_0 transition featuring a sharp decrease in the strength of interchain interactions.