

УДК 541.64.539.26

ВОЗМОЖНЫЕ ОШИБКИ ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ОТ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1999 г. Б. М. Гинзбург

Институт проблем машиноведения Российской академии наук
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

Поступила в редакцию 04.06.98 г.
Принята в печать 19.11.98 г.

Дан краткий аналитический обзор возможных ошибок при интерпретации результатов измерений малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от высокоориентированных аморфно-кристаллических полимеров со структурой больших периодов. Особое внимание уделяется изменениям рентгенограмм при упругой деформации ориентированных полимерных систем вдоль оси ориентации. Обсуждены следующие вопросы: корректное отделение диффузного рассеяния, обусловленного микропорами; обработка рентгенограмм по методике Цванкина; применение приведенных координат для представления экспериментальных данных; сравнение деформации больших периодов и макроскопической деформации образца; влияние толщины фибрилл.

ВВЕДЕНИЕ

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей является одним из наиболее мощных методов изучения надмолекулярной структуры полимеров. В частности, он широко используется для изучения больших периодов в полимерах и сопоставления изменений больших периодов под действием внешних факторов (нагрузка, температура и т.п.) с макроскопическими изменениями образца. Роль таких исследований двоякая: с одной стороны, установление определенных закономерностей изменения структуры под действием указанных факторов; с другой стороны, наблюдаемые изменения малоуглового рассеяния могут служить инструментом исследования исходной структуры, поскольку, как правило, малоугловые рентгенограммы бедны рефлексами (чаще всего наблюдается один, реже – два рефлекса) и для их интерпретации применяется модельный подход. В связи с этим отклик системы на внешнее воздействие дает дополнительную информацию. Проще всего и наиболее однозначным образом подобные задачи решаются для высокоориентированных полимеров, подвергаемых упругой деформации вдоль направления ориентации. Однако даже в таком случае возможны значительные

ошибки при интерпретации экспериментальных данных. (Далее будем рассматривать наиболее распространенный случай существования только одного рефлекса при сканировании пространства рассеяния вдоль направления ориентации, или меридiana малоугловых рентгенограмм.)

Упругое деформирование высокоориентированных полимеров вдоль направления ориентации, как правило, приводит к увеличению интенсивности $I(S)$ меридионального рефлекса на малоугловых рентгенограммах (здесь $|S| = \phi/\lambda$, ϕ – угол рассеяния, λ – длина волны) и смещению его углового положения S_m (или Φ_m) в сторону малых углов рассеяния. Изменения интенсивности связывают обычно с изменениями $\Delta\rho = (\rho_c - \rho_a)$, где ρ_c и ρ_a – электронная плотность кристаллических и аморфных участков, составляющих в сумме большие периоды.

Однако следует подчеркнуть, что другие параметры надмолекулярной структуры (такие, как толщина фибрилл; параметры распределений кристаллических и аморфных областей $H_1(c_i)$ и $H_2(a_i)$ по продольным размерам; форма и длина t переходной зоны между этими областями) также могут оказывать влияние на $I(S)$.

¹ Работа посвящается памяти Даниэля Яковлевича Цванкина.

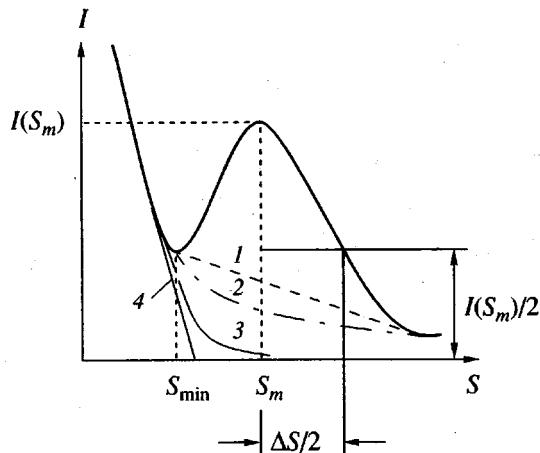


Рис. 1. Схема типичного распределения интенсивности рассеяния вдоль меридиана малоугловых рентгенограмм высокоориентированных аморфно-кристаллических полимеров и различных приемов отделения диффузного рассеяния (фона): 1 – по касательной линии; 2 – по плавной кривой под пиком интенсивности рассеяния; 3 – путем аппроксимации начального участка $I(S)$ частью гауссовой кривой; 4 – путем аппроксимации начального участка $I(S)$ прямой линией.

Изменения величины S_m обычно используют для определения деформации больших периодов ε_d и ее сравнения с макроскопической деформацией образца ε_0 . Заметим, что изменения S_m также зависят от изменений $H_1(c_i), H_2(a_i)$ и t .

Цванкин в работах [1–5] первым обратил внимание на третий параметр малоуглового рефлекса, а именно, его полуширину ΔS , и предложил использовать его для определения доли продольного размера кристаллита в длине большого периода, т.е. объемной степени кристалличности в структуре больших периодов.

Данная работа, не претендуя на исчерпывающую полноту, представляет собой краткий аналитический обзор некоторых возможных ошибок при интерпретации малоугловых рентгенограмм высокоориентированных аморфно-кристаллических полимеров, а именно, параметров $I(S), S_m, \Delta S$ и их изменений.

ВОЗМОЖНЫЕ ОШИБКИ, СВЯЗАННЫЕ С ОТДЕЛЕНИЕМ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ

При экспериментальном определении распределения интенсивности $I(S)$ вдоль меридиана малоугловых рентгенограмм ориентированных аморфно-кристаллических полимеров часто наблюдается так называемое диффузное рассеяние, обычно

связываемое с наличием в образцах микропор, микротрецин и других неупорядоченных неоднородностей. Возникает проблема корректного выделения диффузного рассеяния из общего распределения интенсивности для получения истинного распределения интенсивности $I(S)$ от структуры с большими периодами и последующего корректного определения упомянутых параметров.

Для выделения диффузного рассеяния в литературе предлагали ряд приемов. Простейший из них связан с проведением касательной линии к кривой $I(S)$ так, как это показано на рис. 1 (кривая 1). В других случаях проводят плавную кривую под пиком интенсивности рассеяния (кривая 2). На первый взгляд, второй прием более разумен, хотя и менее однозначен. Однако на самом деле оба приема могут привести к значительным ошибкам из-за отделения вместе с диффузным рассеянием значительной части рассеяния от системы больших периодов. Это можно видеть на многочисленных теоретических кривых, рассчитанных для одномерной паракристаллической модели фибрill [6, 7]. Некоторые примеры таких кривых в приведенных координатах представлены на рис. 2.

К обсуждению этих кривых мы вернемся несколько позже, а пока на рис. 3 представим в качестве иллюстрации другой пример, когда сильное “диффузное рассеяние”, появляющееся при одноосном растяжении ориентированных пленок из ПА-6 [8], может быть ошибочно отнесено к микропорам или микротрецинам. Приведенная серия кривых $I(S)$ для различных значений обратной деформации при растяжении пленок вдоль направления ориентации ясно показывает, что интенсивность рассеяния сильно увеличивается в угловой области, предшествующей максимуму интенсивности.

Однако рассеяние от микропор имеет штрихобразную форму на фоторентгенограммах, его максимум находится при $S = 0$, а интенсивность монотонно спадает с увеличением угла рассеяния. Все это не согласуется с реальными малоугловыми фоторентгенограммами от тех же объектов (рис. 4), на которых видно, что с ростом деформации появляется “хвост” от рефлекса со стороны малых углов рассеяния (так называемый парашютобразный рефлекс), обусловленный растяжением наиболее податливых аморфных участков в больших периодах с наименьшей электронной плотностью. В частности, при разрыве проходных цепей могут образоваться аморфные участки с плотностью $\rho_a = 0$. Такие участки эквивалентны микротрецинам, но они по существу входят в систему больших периодов. Лишь при дальнейшем растяжении размер этих участков

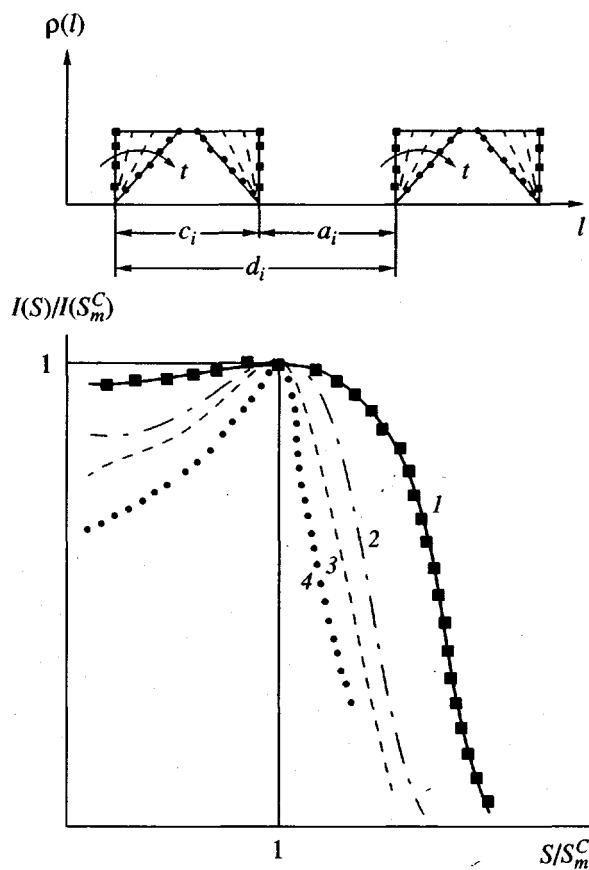


Рис. 2. Некоторые рассчитанные распределения $I(S)$ из работы [6] для общей паракристаллической модели фибрill с гауссовым распределением кристаллитов по длинам $H_1(c_i)$; экспоненциальным распределением аморфных участков по длинам $H_2(a_i)$; отношением среднечисленного размера кристаллита к большому периоду $\bar{c}/\bar{d} = 0.4$; среднеквадратичным отклонением длин кристаллитов $\Delta_c = 0$ и различными отношениями длин переходных зон к средней длине большого периода: $t/\bar{c} = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.45 (4). В верхней части рисунка показан профиль распределения плотности вдоль фибриллы. Кривые на верхней части рисунка соответствуют кривым с теми же значками на нижней части рисунка.

может возрасти настолько, что он превысит радиус взаимодействия в одномерной большепериодной решетке, а соответствующее рассеяние будет проявляться как специфическое рассеяние от микропор.

Интересная методика выделения диффузного рассеяния была предложена в работе [9]. Она основана на введении в аморфные участки "контрастирующих" веществ с высокой электронной плот-

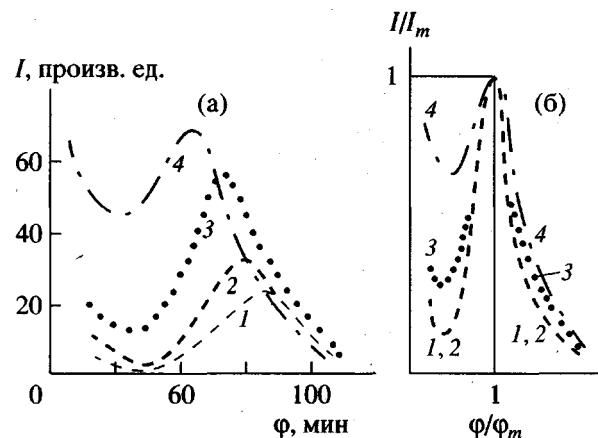


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы в обычных (а) и приведенных (б) координатах для упруго растянутых при 20°C пленок из ПА-6, предварительно отожженных при 200°C в свободном состоянии. Относительное удлинение при растяжении 0 (1), 10 (2), 20 (3) и 30% (4) [8].

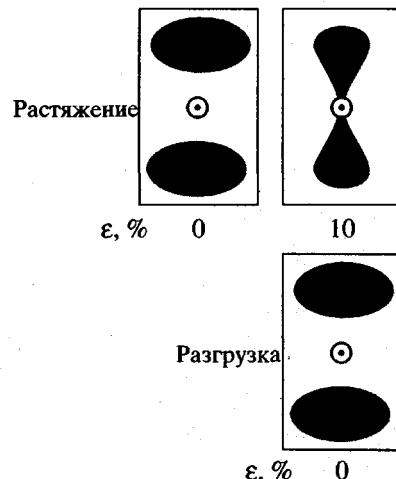


Рис. 4. Схема изменений малоугловых фоторентгенограмм тех же высокоориентированных пленок из ПА-6, что и на рис. 3, в процессе их одностороннего растяжения при комнатных условиях. Ось текстуры и направление растяжения вертикальны. Первичный пучок излучения направлен перпендикулярно плоскости образца.

ностью (иод, четырехокись осмия), что могло бы привести к уменьшению интенсивности малоуглового рефлекса вплоть до нуля. Однако в реальных объектах, как правило, имеется распределение аморфных участков по плотности, и интенсивность рефлекса до нуля не снижается [10].

При отделении "диффузного рассеяния" может быть принят во внимание тот факт, что реальные полимерные волокна, не обладающие

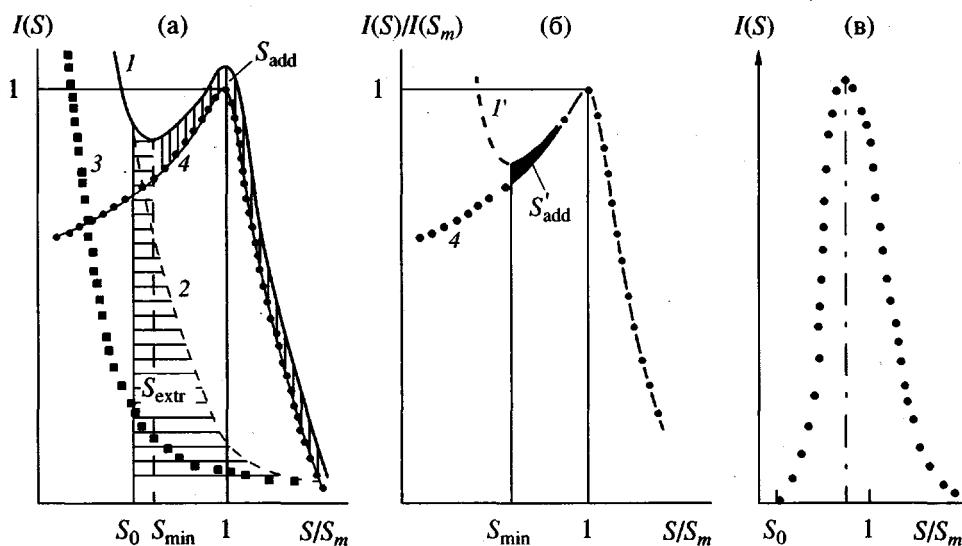


Рис. 5. Схематическое сравнение ошибок, совершаемых при отделении диффузного рассеяния (фона). а: 1 – “реальная” кривая рассеяния, представляющая собой сумму кривых 3 и 4; 2 – плавная кривая, используемая для отделения диффузного рассеяния; 3 – часть одной из возможных гауссовых кривых, аппроксимирующих начальный участок кривой рассеяния; 4 – теоретическая кривая с тем же номером, что и на рис. 2; кривые 1 и 3 масштабированы таким образом, что кривая 4 построена в приведенных координатах; б: сравнение рассчитанной кривой 4 и реальной кривой I' в приведенных координатах; в: перестроенная “реальная” кривая 1 после отделения диффузного фона плавной кривой 2 под пиком интенсивности на рис. 5а.

большепериодной структурой (например, волокна из ПАН, аморфизованных ПВС или ПЭТФ, некоторых полиимидов) дают на малоугловых рентгенограммах “диффузное рассеяние”, резко убывающее по интенсивности с ростом угла рассеяния и хорошо аппроксимируемое гауссовой функцией. Тогда при сочетании рефлекса с “диффузным рассеянием” последнее можно выделить, также используя для аппроксимации гауссову функцию (рис. 1, кривая 3). В этом случае “диффузное рассеяние” оказывает незначительное влияние на характер кривой рассеяния, следующей после угла, соответствующего минимуму S_{\min} . Для упрощения процедуры отделения можно использовать прямолинейную экстраполяцию начального участка кривой рассеяния (рис. 1, кривая 4).

Если нет никаких данных о природе наблюдаемого “диффузного рассеяния” можно рекомендовать не проводить никакого разделения, а использовать при рассмотрении и интерпретации только ту часть кривой $I(S)$, которая следует за минимумом S_{\min} .

Сравним ошибки, возникающие при этом, с ошибками, совершамыми при отделении “диффузного рассеяния” плавной кривой под пиком интенсивности. Такое сравнение схематически показано на рис. 5. Используя только часть “реальной” кривой после S_{\min} без какой-либо ее до-

полнительной обработки, мы фактически добавляем “ошибочную интенсивность” S_{add} , которая очень мала (соответствующая площадь под кривой рассеяния заштрихована вертикальными линиями). Она еще более уменьшается (рис. 5б) после перестройки реальной кривой в приведенных координатах ($I(S)/I(S_m)$) в зависимости от S/S_m [8]. Однако, что еще более важно, в результате указанного перестройки “реальная” кривая совсем не изменяет свою форму или меняет ее очень незначительно. Это позволяет при выборе адекватной модели фибриллы использовать ту же модель, что и при расчете теоретической кривой.

В случае отделения “диффузного рассеяния” плавной кривой (кривая 2 на рис. 5) ошибочно удаляется гораздо большая площадь S_{extr} (соответствующая область под кривой рассеяния заштрихована горизонтальными линиями), характеризующая истинное рассеяние от фибрилл. Кроме того, резко изменяется форма кривой рассеяния (рис. 5в): она становится более асимметричной, интенсивность при угле S_0 неоправданно становится равной нулю, а максимум интенсивности также неоправданно смещается к малым углам. Таким образом, по нашему мнению, отделение “диффузного рассеяния” касательной линией или даже плавной кривой под пиком интенсивности

сильнейшим образом искажают реальную кривую рассеяния от фибриллярной структуры с большими периодами.

ВОЗМОЖНЫЕ ОШИБКИ, СВЯЗАННЫЕ С ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФИБРИЛЛАРНОЙ МОДЕЛИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЯНИЯ

Когда интенсивность малоуглового рефлекса возрастает при упругой деформации ориентированных полимеров, обычно это интерпретируют как рост разности электронной плотности $\Delta\rho$ кристаллических и аморфных областей в больших периодах. Однако и другие параметры фибриллярной модели могут оказывать существенное влияние на интенсивность малоуглового рефлекса, его положение и форму [1–8, 11–14].

Известно, что одномерное квазипериодическое чередование кристаллических и аморфных областей в фибриллярной модели с большими периодами может быть описано с помощью представлений о "статистике одномерной решетки" [11]. В случае так называемой "обобщенной паракристаллической модели" вводятся независимые распределения $H_1(c_i)$ и $H_2(a_i)$, из которых по определенным правилам строится фибрилла [12]. Цванкин впервые ввел в рассмотрение также переходные зоны между кристаллическими и аморфными областями [1–5]. Изменения параметров распределений $H_1(c_i)$ и $H_2(a_i)$ или изменения относительной длины переходных зон t/\bar{c} , где \bar{c} – средний размер кристаллита, могут привести к значительным изменениям интенсивности, положения и формы малоуглового рефлекса. Что касается положения малоуглового рефлекса, анализ его возможных изменений провел Crist [12].

В работе [13] были сделаны расчеты $I(S)$ для обобщенной паракристаллической модели фибрилл. При этом распределение $H_1(c_i)$ описывали гауссовой функцией, а $H_2(a_i)$ – гамма-распределением

$$H_2(a_i) = \frac{(va_i)^m}{a_i \Gamma(m)} \exp(-va_i), \quad (1)$$

где $\Gamma(m)$ – гамма-функция; m и v – параметры, связанные со среднечисленной длиной аморфного участка соотношением $\bar{a} = m/v$, причем m – это целое положительное число.

Выбор такого вида $H_2(a_i)$ был обусловлен тем, что путем изменения m можно получить большинство распределений, использовавшихся в литературе. Для численных расчетов $I(S)$ были выбраны значения $m = 1, 2, 5$ и 35 [6, 7]. При $m = 1$ для описания $H_2(a_i)$ получается простое экспоненциальное распределение, применявшееся в работах Цванкина [1–5]; при $m = 2$ имеем распределение, близкое к использованному Рейнхольдом и др. [14]; при $m = 35$ возникает распределение, практически не отличающееся от гауссова [4–7, 12], а при $m = 5$ реализуется распределение, имеющее промежуточный характер между "рейнхольдовским" и гауссовым.

Кроме того, варьировали следующие параметры фибрилл: долю среднего кристаллита в среднем большом периоде \bar{c}/\bar{d} ; долю линейной переходной зоны в кристаллите t/\bar{c} и стандартное отклонение Δc_i гауссова распределения $H_1(c_i)$. Детальный анализ полученных результатов будет опубликован в дальнейшем. В данной работе для иллюстрации обсуждаемых вопросов на рис. 2 показано, как может влиять величина переходной зоны на кривые рассеяния, в частности, на "диффузное рассеяние"; на рис. 6 продемонстрировано влияние $H_2(a_i)$ на положение малоуглового рефлекса S_m^C (или Z_m в символах Цванкина, где $S_m^C = Z_m = d/d_B$, d – средний большой период, используемый при расчетах интенсивности от фибриллярной модели, а d_B – большой период, определяемый по положению максимума и закону Брэгга $d_B \Phi_m = \lambda$) и его относительную полуширину $\Delta S/2S_m^C$ [6, 7]. При этом следует заметить, что кривые 1 и 4 на рис. 2 относятся к самой нижней ($S_m^C = 0.8$) и самой верхней ($S_m^C = 1.55$) точкам на кривой 1 на рис. 6 соответственно. Это означает, что изменения величины переходной зоны при постоянных прочих параметрах фибриллы могут привести к изменению углового положения рефлекса в 2 раза. В свою очередь, это ведет к тому, что если имеются экспериментальные кривые, подобные, например, кривым 1 и 4 на рис. 2, и для вычисления величины большого периода d_B используется закон Брэгга $d_B \Phi_m = \lambda$, то ошибка может составлять соответственно +20% и -55%. Изменения дисперсии гауссова распределения $H_1(c_i)$ (при постоянной величине \bar{c}/\bar{d}) также может приводить к значительным изменениям положения рефлекса, вплоть до изменений на 55% [6, 7].

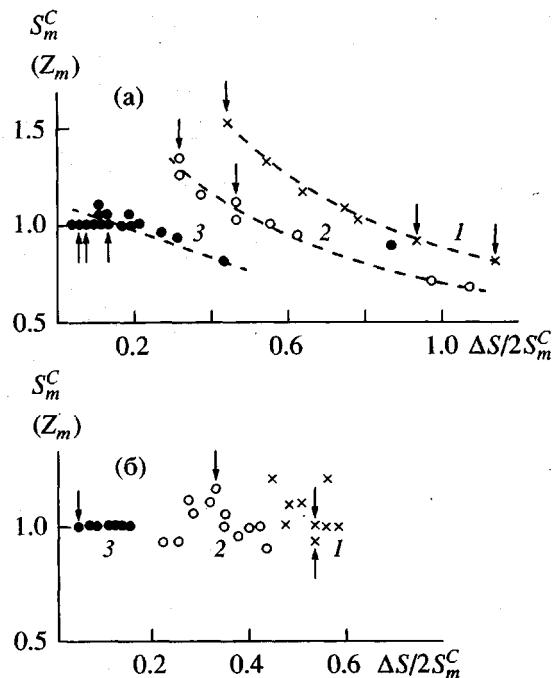


Рис. 6. Корреляция между фактором Z_m (в обозначениях Цванкина) и относительной полуширины распределения интенсивности $\Delta S/2S_m^C$ (или, что то же самое, $\Delta\phi/2\Phi_m$). Данные получены из рассчитанных кривых $I(S)$ [6, 7] для общей паракристаллической модели фибрилл с гауссовым распределением $H_1(c_i)$ и обобщенным экспоненциальным распределением $H_2(a_i)$ с $m = 1$ (а) и 2 (б) для разных значений доли кристаллитов в большом периоде $\bar{c}/\bar{d} = 0.4$ (1); 0.5 (2); 0.75 и 0.9 (3). Стрелками указаны места наложения двух и более точек, соответствующих кривым, рассчитанным для различных параметров фибриллярной модели. Определение $\Delta S/2S_m^C$ (или $\Delta\phi/2\Phi_m$) ясно из рис. 1.

Для индикации наличия или отсутствия изменений структуры больших периодов под действием самых различных внешних факторов (механических, термических, радиационных и т.д.) все кривые $I(S)$ должны быть перестроены и сопоставлены в приведенных координатах $I(S)/I(S_m)$, S/S_m [8]. Такое перестроение исключает из рассмотрения изменения интенсивности и положения рефлекса, но однозначно диагностирует изменения в "статистике решетки" или в величине переходной зоны.

Следовательно, не только изменения $\Delta\phi$ и величины большого периода могут приводить к изменениям соответственно интенсивности и положения малоуглового рефлекса. Если это не принимать во внимание, то можно совершить

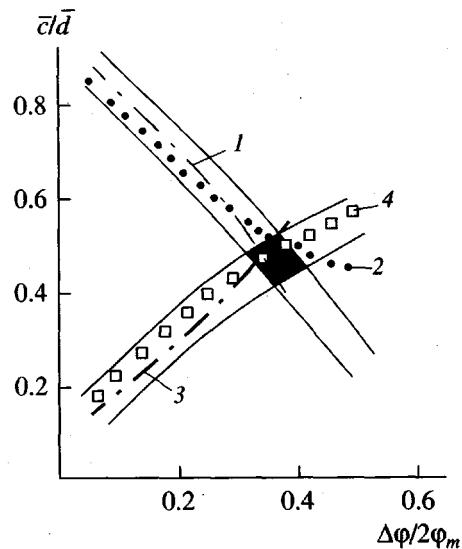


Рис. 7. Перестроенные градуировочные кривые Цванкина для зависимости доли кристаллита в большом периоде от полуширины малоуглового рефлекса $\Delta\phi/2\Phi_m$ для простого экспоненциального (1, 3) и гауссова (2, 4) распределений $H_2(a_i)$. Кривые 3 и 4 добавлены симметрично, соответственно кривым 1 и 2, в согласии с принципом Бабине. Каждая кривая расплывается в полосу, вызванную разбросом результатов измерений. Затенена область наибольшей неопределенности.

большие ошибки при определении основных параметров фибриллярной модели и сделать ошибочные выводы при интерпретации экспериментальных данных.

ВОЗМОЖНЫЕ ОШИБКИ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДИКИ ЦВАНКИНА

В своих пионерских работах [2, 4] Цванкин рассматривал долю кристаллита в большом периоде (или объемную степень кристалличности) как однозначную функцию относительной полуширины $\Delta\phi/2\Phi_m$ распределения интенсивности $I(S)$. Однако в соответствии с принципом Бабине такая зависимость должна быть двузначной (рис. 7): одинаковая полуширина должна быть для степеней кристалличности \bar{c}/\bar{d} и $(1 - \bar{c}/\bar{d})$ (переходными зонами в первом приближении можно пренебречь). Кроме того, следует отметить, что точки на градуировочных кривых Цванкина имеют некоторое рассеяние и, строго говоря, градуировочные кривые в виде линий должны быть (с учетом

разброса точек) заменены на полосы. Пересечение этих полос происходит в области значений степени кристалличности от 0.4 до 0.6, т.е. как раз при наиболее распространенных значениях степени кристалличности полимеров. Таким образом, данная область на градуировочных кривых Цванкина имеет наибольшую неопределенность.

Однако хотелось бы подчеркнуть, что при широкой вариации параметров фибриллярной модели вообще не получается тех однозначных (или даже двузначных) корреляций между параметрами модели и параметрами кривых рассеяния, предложенных Цванкиным в его ранних работах [2, 4]. Позднее Цванкин показал, что для различных типов распределения $H_2(a_i)$, гауссова и экспоненциального, получаются разные зависимости между фактором Z_m и полушириной малоуглового рефлекса (рис. 8).

В дальнейшем, в развитие работ Цванкина, при широкой вариации параметров фибриллярной модели мы получили широкий разброс значений Z_m в зависимости от относительной ширины рефлекса даже при соблюдении постоянства функций $H_1(c_i)$ и $H_2(a_i)$ (рис. 6).

ВОЗМОЖНЫЕ ОШИБКИ, СВЯЗАННЫЕ С НЕОДНОРОДНОСТЬЮ АМОРФНЫХ УЧАСТКОВ И МЕЖФИБРИЛЛЯРНЫМ СКОЛЬЖЕНИЕМ

Этот тип возможных ошибок был недавно проанализирован в работе [8]. Было показано, что сочетание неоднородной (неодинаковой) деформации различных аморфных участков и межфибриллярного скольжения может объяснить все возможные соотношения между деформацией больших периодов ε_d и макроскопической деформацией образца ε_0 . В частности, подчеркивалось, что равенство $\varepsilon_d = \varepsilon_0$ вовсе не означает отсутствия межфибриллярного скольжения, а с другой стороны, межфибриллярное скольжение может отсутствовать, а равенство $\varepsilon_d = \varepsilon_0$ не выполняется. Отсюда следует, что простое сравнение значений ε_d и ε_0 не дает возможности определить механизмы микродеформационного поведения ориентированных аморфно-кристаллических полимеров. Только более детальный анализ изменений распределения интенсивности малоуглового рефлекса в меридиональном направлении и в направлении слоевых линий с учетом соотноше-

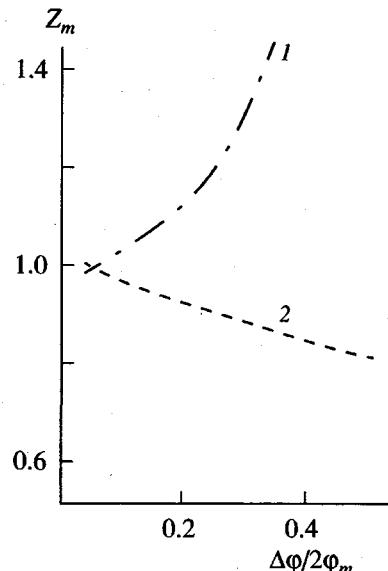


Рис. 8. Зависимость (по Цванкину) фактора Z_m от относительной полуширины $\Delta\phi/2\phi_m$ малоуглового рефлекса для экспоненциального (1) и гауссова (2) распределения $H_2(a_i)$.

ний между ε_d и ε_0 делает возможным получение более однозначной информации о деформационных процессах на надмолекулярном уровне [8].

ВОЗМОЖНЫЕ ОШИБКИ, СВЯЗАННЫЕ С РАЗМЕРОМ ФИБРИЛЛ ВДОЛЬ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРВИЧНОГО ПУЧКА

В работе [15] был проведен анализ влияния толщины фибрилл (или размера фибрилл вдоль направления первичного пучка) на $I(S)$ от одномерной фибриллярной модели с большими периодами. Упрощенный случай фибрилл квадратного сечения вполне достаточен для приближенных оценок. Если первичный пучок направлен перпендикулярно продольной оси фибриллы и вдоль толщины фибриллы D_2 , тогда множитель, отражающий влияние D_2 на общее трехмерное распределение интенсивности в обратном пространстве $I(S) = I_1(X_1)I_2(X_2)I_3(X_3)$ (S – вектор [15]) может быть представлен в виде известной функции

$$I_2(X_2) = \sin^2(\pi D_2 X_2) / (\pi D_2 X_2)^2, \quad (2)$$

где X_2 – одна из декартовых координат обратного пространства, направленная перпендикулярно продольной оси фибриллы, причем $X_2 = -\phi^2/2\lambda$. Две других координаты обратного пространства

X_1 и X_3 в цитированной работе были направлены соответственно вдоль экватора и меридиана малоугловых рентгенограмм. Было показано, что линии изоинтенсивности $I_2(X_2)$ представляют собой концентрические окружности в плоскости фоторентгенограммы. Интенсивность $I_2(X_2)$ уменьшается с ростом угла рассеяния ϕ , причем тем более резко, чем больше D_2 . Соответственно тем сильнее будут отклонения экспериментально регистрируемого рассеяния вдоль меридиана малоугловых рентгенограмм (обозначаемое как $I_3(X_3)$ в работе [15]) от истинного рассеяния, характеризующего рассеяние от фибрилл с большими периодами. Условие, при котором влиянием толщины фибрилл можно пренебречь, выглядит следующим образом: $D_2 \leq d^2/4\pi\lambda$. Это условие, как правило, выполняется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен краткий аналитический обзор возможных ошибок при интерпретации результатов измерений малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от высокориентированных аморфно-кристаллических полимеров со структурой, характеризуемой большими периодами. Обсуждены следующие вопросы: корректное отделение диффузного рассеяния, обусловленного микропорами; обработка рентгенограмм по методике Цванкина; применение приведенных координат для представления экспериментальных данных; сравнение деформации больших периодов и макроскопической деформации образца; влияние толщины фибрилл. Практика показывает, что в современных исследованиях все еще распространены некорректные процедуры отделения диффузного рассеяния от экстремального рассеяния, обусловленного рассеянием от фибрилл с большими периодами. Кроме того, анализ изменений распределения интенсивности от фибрillлярных систем часто проводят без перестроения кривых в приведенных координатах. Оба этих фактора могут приводить к существенным ошибкам в интерпретации малоугловых рентгенограмм и их изменений под влиянием различных внешних воздействий. Влиянием толщины фибрилл, как правило, можно пренебречь.

Что касается методики обработки малоугловых распределений интенсивности, предложенной Цванкиным, то она может быть использована только для очень грубых оценок при условии независимого контроля другими методами. Тем не менее, надо отдать должное пионерским рабо-

там Цванкина в области малоуглового рассеяния рентгеновских лучей полимерами. Это касается не только вопросов, затронутых в настоящей статье, но и вопросов, связанных с влиянием формы кристаллитов на вид малоугловых фоторентгенограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2078.
2. Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2083.
3. Цванкин Д.Я. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 4. С. 555.
4. Tsvankin D.Ja., Zubov Ju.A., Kitaigorodskij A.I. // J. Polym. Sci. C. 1968. № 16. Р. 7. Р. 4081.
5. Цванкин Д.Я. // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 3. С. 431.
6. Гинзбург Б.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1980.
7. Ашеров Б.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1980.
8. Ginzburg B.M., Tuichiev Sh. // J. Macromol. Sci., Phys. 1992. V. 31. № 3. P. 291.
9. Марихин В.А., Слуцкер А.И., Ястребинский А.А. // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 2. С. 441.
10. Туйчиев Ш., Султанов Н., Гинзбург Б.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2025.
11. Hosemann R., Bagchi S.N. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: Publ. Co., N.-Holland, 1962.
12. Crist B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 4. P. 635.
13. Ашеров Б.А., Гинзбург Б.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1525.
14. Reinhold C.R., Fischer E.W., Peterlin A. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 1. P. 71.
15. Asherov B.A., Ginzburg B.M. // J. Macromol. Sci., Phys. 1997. V. 36. № 6. P. 689.

Possible Errors in Interpretation of the Small-Angle X-ray Scattering in Oriented Amorphous-Crystalline Polymers

B. M. Ginzburg

*Institute of Problems of Machine Science,
Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia*

Abstract—Possible errors in interpretation of the results of small-angle X-ray scattering measurements are reviewed with application to highly oriented amorphous-crystalline polymers having a structure with long periods. A special attention is paid to changes in the X-ray diffractograms caused by elastic deformation of the oriented polymer systems along the orientation axis. The problems considered include (i) correct separation of the diffuse scattering caused by micropores, (ii) X-ray diffraction pattern processing by the Tsvankin method, (iii) experimental data presentation using the reduced coordinates, (iv) comparison of the deformation of long periods to the macroscopic deformation of a sample, and (v) taking into account the effect of fibril thickness.