

АКАДЕМИЯ НАУК
УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

КИЕВ
НАУКОВА ДУМКА
1982

Рентгенографические методы изучения полимерных систем /
Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Н. Е. Кругляк.—
Киев : Наук. думка, 1982.— 296 с.

В монографии освещены теоретические вопросы применения методов рентгенографии к изучению полимерных систем. Рассмотрены теоретические основы использования методов рентгенографии для изучения ближней упорядоченности и гетерогенной структуры жидких, аморфных, кристаллизующихся полимеров и систем на их основе. Описаны методика эксперимента, программы конформационных модельных расчетов и обработки данных широкоугловых и малоугловых исследований. Изложены результаты изучения различных полимерных систем.

Для научных работников, занимающихся структурными исследованиями полимеров, а также преподавателей, аспирантов и студентов химических факультетов.

Ил. 104. Табл. 16. Библиогр.: 607 назв.

Авторы: Ю. С. Липатов, В. В. Шилов,
Ю. П. Гомза, Н. Е. Кругляк

Ответственный редактор Ю. Ю. Керча

Рецензенты В. П. Соломко, А. Е. Нестеров

Редакция химической литературы

Р 1807000000-220 231-82
M221(04)-82

© Издательство «Наукова думка», 1982.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Структура полимеров и полимерных материалов является основным фактором, определяющим их физические и химические свойства. Этим объясняется широкий интерес к изучению структурных проблем и большое число оригинальных работ и монографий, появившихся с начала 60-х годов, которые, согласно Вундерлиху, можно считать годами истинного рождения физики твердого состояния полимеров. В монографиях Ф. Джейла «Полимерные монокристаллы» (Л., Химия, 1968), Б. Вундерлиха «Физика макромолекул» (М., Мир, 1976) и др. собран большой экспериментальный материал, касающийся, однако, преимущественно кристаллических полимеров.

Проблемы структуры аморфных полимеров до сих пор не нашли еще своего решения на уровне, сопоставимом с достигнутым для кристаллических полимеров. Это вполне понятно, так как существующие прямые структурные методы — рентгенография под большими и малыми углами и электронная микроскопия — рассчитаны прежде всего на тела с высокой степенью упорядоченности. Поэтому структура аморфных линейных полимеров, особенно аморфных трехмерных полимерных сеток и многокомпонентных систем исследована до настоящего времени мало. Между тем развитие физико-химии и технологии полимерных композиционных материалов, являющихся многокомпонентными системами и представляющих в большинстве случаев наполненные линейные и сетчатые полимеры, взаимопроникающие полимерные сетки, смеси полимеров и полимеры, наполненные полимерными наполнителями, требует уточнения наших представлений о характере их ближней упорядоченности и о надмолекулярном порядке. Под последним понимается характер упорядоченности макромолекул или их фрагментов, что включает в себя определение размеров областей упорядоченности, типа распределения по этим размерам и распределение в объеме вещества.

Ряд общих вопросов структуры аморфных сетчатых полимеров был рассмотрен в монографиях Т. Э. Липатовой «Катализи-

ческая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток» (Киев : Наукова думка, 1974) и В. И. Иржака, Б. А. Розенберга и Н. С. Ениколопова «Сетчатые полимеры» (М., Наука, 1979).

Собственно структурные подходы к исследованию полимеров и теории дифракции рентгеновских лучей на полимерных молекулах последний раз были обобщены в монографии Б. И. Вайнштейна «Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах» (М., Изд-во АН СССР, 1963). С тех пор в рентгеновских методах исследования полимеров достигнут значительный прогресс, что сделало возможным их использование для решения новых структурных задач применительно к системам, малодоступным для изучения ранее — аморфным сеткам, многокомпонентным системам и т. п.

Основная задача монографии — попытка изложить современную теорию дифракции рентгеновских лучей на низко- и высокомолекулярных телах с особым акцентом на количественные методы описания рассеяния и получения количественных характеристик параметров структуры слабоупорядоченных систем. Поэтому в монографии большое внимание уделено как рассмотрению теоретических вопросов, так и экспериментальному приложению теории для конкретных структурных исследований.

Реализация новых структурных подходов, базирующихся в основном на паракристаллической модели Хоземанна, позволила на количественном уровне рассмотреть проблемы, связанные со структурой гетерогенных полимерных систем, какими являются многокомпонентные полимерные материалы — смеси аморфных и кристаллических полимеров, аморфные сетки, взаимопроникающие полимерные сетки, жидкие полимерные и олигомерные системы. Все эти системы, как показывают результаты экспериментальных исследований, являются гетерогенными. В монографии впервые описаны методы количественной характеристики этой гетерогенности, что, по нашему мнению, имеет очень важное значение для понимания механических свойств полимерных материалов.

Таким образом, монография содержит обобщение большого экспериментального материала в мало исследованной до настоящего времени области. Этот материал явился результатом работ, проведенных авторами в отделе физико-химии полимеров Института химии высокомолекулярных соединений АН УССР, и является развитием общего направления исследований, связанных с физической химией наполненных полимеров и полимерных композиционных материалов. Основы последней были изложены ранее в монографиях Ю. С. Липатова «Физическая химия наполненных полимеров» (М., Химия, 1977), Ю. С. Липатова и Л. М. Сергеевой «Взаимопроникающие полимерные сетки» (Киев, Наукова думка, 1979), Ю. С. Липатова «Межфазные явления в полимерах» (Киев, Наукова думка, 1979). Настоящую работу можно рассматривать как недостающее звено в серии монографий, посвященных проблемам полимерных композиционных материалов.

СВЯЗЬ КАРТИНЫ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ СО СТРОЕНИЕМ ВЕЩЕСТВА

Вскоре после открытия в 1895 г. рентгеновских лучей удалось опытным путем доказать, что они являются электромагнитными колебаниями с очень малой длиной волны, сопоставимой с межатомными расстояниями. Это обусловило возможность использования рентгеновского излучения для дифракционных исследований структуры вещества.

Схема простейшего дифракционного эксперимента представлена на рис. 1. Параллельный пучок рентгеновских лучей падает на пластинку вещества. При этом часть излучения после прохождения через пластинку сохраняет первоначальное направление и оставляет на фотопленке след первичного пучка. В то же время некоторые лучи отклоняются от первичного пучка на тот или иной угол. Это излучение называется рассеянным и может быть зафиксировано в виде почернения на пленке.

После первых экспериментов подобного рода [1] были предприняты попытки интерпретации картин рассеяния. В результате этого была установлена связь «узоров» картины рассеяния со структурой вещества на атомном уровне [2, 3]. В дальнейшем, на протяжении более чем полувековой истории рентгенографии, наличие такой связи получило полное подтверждение, теория рассеяния рентгеновских лучей была развита в достаточной мере и на ее основе было сделано много важных открытий нашего времени.

Поскольку рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны, процессы его взаимодействия с веществом могут быть описаны в рамках классической электродинамики. Учитывая это обстоятельство и

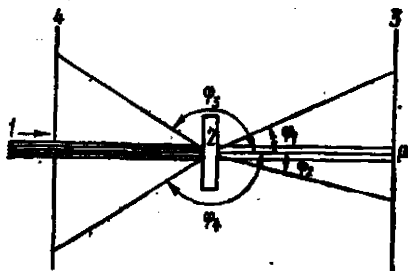


Рис. 1. Принцип получения рентгенограмм:

1 — рентгеновский пучок; 2 — пластинка исследуемого вещества; 3, 4 — фотопленка (P — след первичного пучка, φ — угол рассеяния).

следуя фундаментальному труду Хоземанна и Багчи [4] (перевод которого на русский язык, к сожалению, отсутствует), рассмотрим соответствующие закономерности.

1.1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ВЕЩЕСТВОМ

Рассеяние единичным электроном

Пусть плоская, линейно поляризованная первичная волна, распространяющаяся в направлении единичного вектора s_0 , падает на электрон (рис. 2); она описывается соотношением

$$E_p(y, t) = as_s \exp \{i[k(ys_0) - 2\pi\nu t]\}, \quad (1.1)$$

здесь E_p — вектор напряженности электрического поля волны; a — амплитуда волны; y — вектор в системе координат, связанной с положением покоящегося электрона; s_s — единичный вектор в направлении E_p ; $k = 2\pi/\lambda$ (λ — длина волны); ν — частота; t — время.

В результате на электрон действует сила K , величина которой равна:

$$K = eE_p = m_0 \frac{dV}{dt}, \quad (1.2)$$

где e — заряд электрона; m_0 — масса электрона; V — скорость электрона.

Под действием силы K электрон начинает колебаться с частотой ν и амплитудой β около его среднего положения $y = 0$ в направлении s_s . При этом, мгновенное положение электрона y определяется выражением

$$y = \text{Re}(\beta \exp(-2\pi i \nu t) s_s) = \beta \cos(2\pi \nu t) s_s, \quad (1.3)$$

где Re — действительная часть выражений (1.3) и (1.4). Отсюда, для скорости колеблющегося электрона справедливо соотношение:

$$V(y, t) = \text{Re}(-2\pi i \nu \beta \exp(-2\pi i \nu t) s_s) = -2\pi \nu \beta \sin(2\pi \nu t) s_s. \quad (1.4)$$

Находящийся в колебательном движении электрон становится источником вторичных сферических волн

$$v(r) = \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (1.5)$$

(r — радиальное расстояние от излучающего электрона). Частота вторичных волн совпадает с частотой падающей на электрон волны.

Определим напряженность электрического и магнитного полей вторичной волны в точке x , расположенной в направлении s_0 на расстоянии $r(y)$ от электрона. При этом будем считать, что выполняются условия дифракции Фраунгофера:

$$r = |x - y| \gg |y|. \quad (1.6)$$

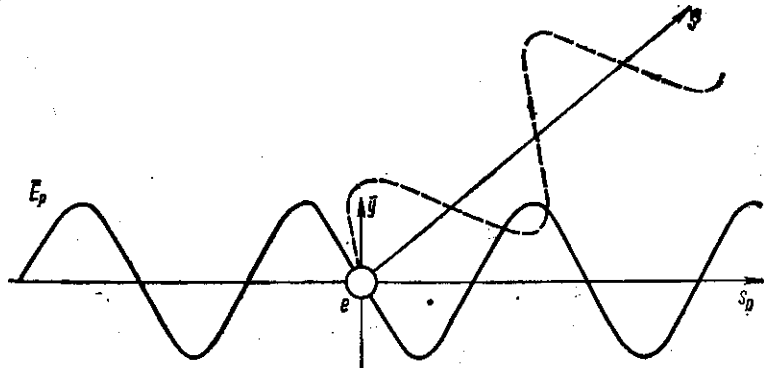


Рис. 2. Рассеяние рентгеновского излучения единичным электроном.

Компоненты вектора магнитной индукции $\mathbf{B}$, излучаемой электроном волны, определяются на основании соотношения:

$$\mathbf{B} = \text{rot } \Phi, \quad (1.7)$$

где Φ — векторный потенциал.

Величина векторного потенциала в настоящем случае равна:

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0 e v(y) \exp(ikr)}{r}, \quad (1.8)$$

здесь μ_0 — магнитная проницаемость вакуума.

Поскольку вектор скорости колеблющегося электрона направлен вдоль $\mathbf{s}_3$, то компоненты векторного потенциала Φ_2 и Φ_1 равны нулю. Отсюда имеем

$$\Phi = \Phi_3 \mathbf{s}_3. \quad (1.9)$$

Используя соотношения (1.7) — (1.9), для компонентов вектора магнитной индукции можем записать:

$$B_1 = (\text{rot } \Phi)_1 = \frac{\partial \Phi_3}{\partial x_2} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial x_3} = \frac{\partial \Phi_3}{\partial x_2} = \frac{\mu_0 c e \beta k^2}{4\pi r_0} \exp[i(kr - 2\pi\nu t)] \frac{x_2}{r};$$

$$B_2 = -\frac{\mu_0 c e \beta k^2}{4\pi r_0} \exp[i(kr - 2\pi\nu t)] \frac{x_1}{r};$$

$$B_3 = 0, \quad (1.10)$$

где r_0 — расстояние от точки $y = 0$ до точки наблюдения. В целом для вектора $\mathbf{B}$, учитывая следующее из выражений (1.1), (1.2) и (1.4) соотношение $ea = -m_0 4\pi^2 \nu^2 \beta = -m_0 c^2 k^2 \beta$, можем записать:

$$c\mathbf{B} = -\frac{e^2 a \exp[i(kr - 2\pi\nu t)]}{m_0 c^2 4\pi e_0 r_0} [\mathbf{s} \times \mathbf{s}_3]. \quad (1.11)$$

Величина напряженности электрического поля рассеянной волны вычисляется посредством интегрирования полихроматического

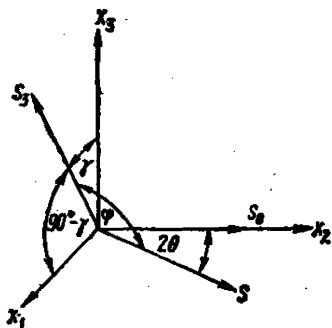


Рис. 3. Поляризация рассеянного единичным электрoном рентгеновского излучения.

уравнения Максвелла:

$$\Delta \Phi_0 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial t^2} = \mu_0 e c^2. \quad (1.12)$$

Решение этого уравнения записывается в виде запаздывающего потенциала:

$$\Phi_0(x, t) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r \left(1 - \frac{v_r}{c}\right)} \right]_{t - \frac{r}{c}}, \quad (1.13)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума,

$$V_r = v s = |v| \cos \varphi \quad (\varphi \text{ — угол между } s \text{ и } s_3).$$

Используя соотношение

$$E = -\text{grad } \Phi_0 - \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \quad (1.14)$$

получим:

$$E = -\frac{e^2 a}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2 r_0} \exp[i(kr - 2\pi\nu t)] (s_3 - \cos(\varphi) s). \quad (1.15)$$

Таким образом, вектор E имеет такую же длину, что и cB . Эти векторы взаимно ортогональны и ортогональны вектору s . Окончательное выражение для них имеет вид

$$E = -cB \wedge s = -f_s f_\theta \frac{a \cdot \exp[i(kr_0 - 2\pi\nu t)]}{r_0} \exp[-2\pi i(b \cdot y)] s_n, \quad (1.16)$$

где $f_s = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2}$; $f_\theta = \sin \varphi$.

Учитывая фазу первичной волны и соотношение

$$r(y) = r_0 - (y \cdot s),$$

получаем:

$$b = -k(s - s_0), \quad |b| = 2 \sin(\Theta)/\lambda.$$

Умножая (1.16) на комплексно-сопряженную величину, получаем выражение для рассеянной интенсивности:

$$J_s = f_s^2 f_\theta^2 \frac{J_p}{r_0^2}, \quad (1.17)$$

где $f_s^2 = 7,96 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2$ — фактор Томсона; f_θ^2 — множитель, учитывающий поляризацию рассеянного излучения; J_p — интенсивность первичного пучка.

Фактор Томсона представляет собой меру эффективного поперечного сечения для рассеяния электромагнитных волн. Как видно из (1.16), величина этого фактора для электрона в 1840^2 раз больше, чем для другой заряженной частицы, входящей в состав атомов

вещества — протона. В соответствии с этим, рассеяние электроном более чем на шесть порядков выше и можно считать, что в любом веществе рентгеновское излучение рассеивается исключительно электронами.

Величина поляризационного множителя в случае линейно-поляризованной падающей волны также определяется соотношением (1.16). Для получения значения поляризационного множителя в случае естественного пучка рентгеновских лучей следует произвести усреднение $\sin^2 \varphi$ по всем величинам угла γ , показанного на рис. 3. В результате этого получаем:

$$\overline{\sin^2 \varphi} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 - \sin^2 \gamma \sin^2 (2\theta)) d\gamma = 1 - \frac{1}{2} \sin^2 (2\theta) = \frac{1 + \cos^2 (2\theta)}{2}. \quad (1.18)$$

Рассеяние совокупностью электронов

Применим полученные соотношения к рассеянию рентгеновского излучения системой, состоящей из N электронов. Для начала рассмотрим два из них, обозначенные на рис. 4 буквами O и K . Амплитуды рассеяния этими электронами имеют вид

$$A_{PO} = -A_P f_e f_\theta \exp \left[2\pi i \left(\frac{r_0}{\lambda} - vt \right) \right] / r_{ON}, \quad (1.19)$$

$$A_{PK} = -A_P f_e f_\theta \exp \left[2\pi i \left(\frac{r_K}{\lambda} - vt \right) \right] / r_{KN},$$

где $r_0 = r_{MO} + r_{ON}$; $r_K = r_{MK} + r_{KN}$. На основании этого, общую амплитуду рассеяния системой электронов можно записать в виде соотношения

$$A = -A_P f_e f_\theta \left(\exp \left[2\pi i \left(\frac{r}{\lambda} - vt \right) \right] / r \right) \sum_{k=1}^N \exp [-2\pi i (b \cdot x_k)], \quad (1.20)$$

где $r_{KN} \simeq r_{ON} = r$.

Из полученного выражения видно, что амплитуда рассеяния системой из N электронов может быть разделена на две части совершенно различного происхождения: произведение величин, не связанных с координатами электронов, и величину, зависящую только от координат электронов. Если последнюю величину обозначить $R(b)$, получим

$$R(b) = \sum_{k=1}^N \exp [-2\pi i (b \cdot x_k)]. \quad (1.21)$$

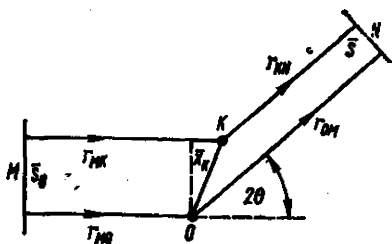


Рис. 4. Рассеяние совокупностью электронов;
 O, K — электроны; M — фронт падающей на электроны волны; N — плоскость регистрации.

Перейдя к непрерывному распределению электронов, $R(\mathbf{b})$ можно выразить в виде следующего интегрального уравнения:

$$R(\mathbf{b}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\mathbf{x}) \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{x})] d\mathbf{x}, \quad (1.21a)$$

где $\rho(\mathbf{x})$ — распределение плотности электронов в трехмерном пространстве.

Применение Фурье-преобразований и свертки для описания взаимосвязи распределения электронной плотности вещества и интенсивности рассеяния рентгеновских лучей

Из выражения (1.21a) следует, что $R(\mathbf{b})$ представляет собой Фурье-преобразование функции $\rho(\mathbf{x})$

$$R(\mathbf{b}) = \mathcal{F}_3[\rho(\mathbf{x})]; \quad (1.22)$$

здесь $\mathcal{F}_3$ — оператор Фурье-преобразования.

Справедливо, следовательно, и обратное соотношение:

$$\rho(\mathbf{x}) = \mathcal{F}_3^{-1}[R(\mathbf{b})] = \int_{-\infty}^{+\infty} R(\mathbf{b}) \exp[2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{x})] d\mathbf{b}, \quad (1.23)$$

где $\mathcal{F}_3^{-1}$ — оператор обратного Фурье-преобразования.

Следующая важная пара величин, связанных Фурье-преобразованием, может быть получена при рассмотрении интенсивности рассеяния системой электронов.

Из выражения (1.20) следует, что интенсивность рассеяния в таком случае можно записать в виде

$$J(\mathbf{b}) = f_e^2 f_\Theta^2 J_p \frac{1}{r^2} \sum_{i,j} \sum_{k=1}^N \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{x}_{ik})] = f_e^2 f_\Theta^2 J_p I(\mathbf{b})/r^2; \quad (1.24)$$

здесь $\mathbf{x}_{ik}$ — «межэлектронные» векторы. Очевидно, что при $\mathbf{b} = 0$ выражение (1.24) приобретает вид

$$J(\mathbf{b}) = f_e^2 f_\Theta^2 J_p N^2/r^2. \quad (1.25)$$

С возрастанием величины $\mathbf{b}$ значение $J(\mathbf{b})$, как видно из (1.24), может только уменьшаться.

Величина $\sum_{i,j} \sum_{k=1}^N \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{x}_{ik})]$ является очень важной характеристикой. Она соответствует эффективному количеству электронов, рассеивающих рентгеновское излучение при определенном значении $\mathbf{b}$. Эта величина называется абсолютной интенсивностью рассеяния исследуемым веществом $I(\mathbf{b})$ и может быть записана в виде следующего соотношения:

$$I(\mathbf{b}) = R(\mathbf{b}) \cdot R^*(\mathbf{b}) = \mathcal{F}_3[\rho(\mathbf{x})] \cdot \mathcal{F}_3[\rho^-(\mathbf{x})], \quad (1.26)$$

где $\rho^-(\mathbf{x}) = \rho(-\mathbf{x})$.

В выражении (1.26) было использовано соотношение:

$$R^*(b) = R(-b) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) \exp[-2\pi i(-b \cdot x)] dv_x = \mathcal{F}_3[\rho^-(x)]. \quad (1.27)$$

На основании известной теоремы о том, что обратное Фурье-преобразование произведений двух функций является сверткой обратных Фурье-преобразований этих функций [4], имеем

$$\mathcal{F}_3^{-1}[I(b)] = \rho(x) \overline{\rho^-(x)} = \tilde{\rho}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(y) \rho(x+y) dv_y = Q(x); \quad (1.28)$$

здесь $\overline{}$ — символ операции свертки; $\tilde{}$ — символ операции свертки какой-либо функции с такой же функцией, преобразованной операцией инверсии; $Q(x)$ — функция расстояний между электронами.

Дополнительные аспекты рассеяния, не связанные со структурной информацией

Как видим, функция интенсивности (1.24) дает величину интенсивности рассеяния произвольной системой в наиболее общем виде. Однако в (1.24) не учитываются эффекты некогерентного и многократного рассеяния, а также поглощения рентгеновского излучения, проходящего через исследуемое вещество. Поскольку перечисленные факторы интересуют нас исключительно с позиций устранения их воздействия на функцию рассеяния, рассмотрим их вкратце.

Поглощение рентгеновского излучения. Известно, что при прохождении рентгеновских лучей через вещество интенсивность первичного пучка ослабляется в результате исчезновения фотона (истинное поглощение) или рассеяния [5]. Величина ослабления характеризуется линейным коэффициентом ослабления μ , или массовым коэффициентом ослабления μ_m :

$$\mu_m = \mu/\rho. \quad (1.29)$$

Закон ослабления рентгеновских лучей имеет вид [5]

$$J_x = J_0 e^{-\mu x}, \quad (1.30)$$

где J_0 — интенсивность падающего пучка; J_x — интенсивность пучка, прошедшего через слой вещества толщиной x .

Значения коэффициентов ослабления для каждого вещества определяются из эксперимента. Соответствующие данные сведены в таблицах [6, 7].

Многократное рассеяние рентгеновского излучения. Отсутствие эффектов многократного рассеяния предполагает выполнение

условия [4]:

$$J = J_1 = \frac{f_e^2 f_\theta^2}{r_0^2} J_p I(b) \ll J_p, \quad (1.31)$$

где J_1 — интенсивность первичного рассеяния; J_p — интенсивность первичного пучка (падающего).

Для системы с полностью скоррелированными положениями рассеивающих центров абсолютная интенсивность рассеяния равна квадрату числа электронов, в противном случае она меньше этой величины. В таком случае соотношение (1.31) накладывает ограничения на предельные размеры областей когерентного рассеяния. При больших величинах этих областей становятся заметными процессы рассеяния уже однажды рассеянных волн (вторичное рассеяние) [4, 8]. Эффекты многократного рассеяния вносят наибольший вклад в область малых углов рассеяния. Для их удаления используются некоторые специально разработанные процедуры [4, 8—10].

Некогерентное (комптоновское) рассеяние рентгеновских лучей. Комптоновское рассеяние характеризуется изменением длины волны рентгеновских лучей [4, 11]. В соответствии с расчетами Комптона, длина волны рентгеновских лучей после взаимодействия со свободными электронами возрастает на величину $\Delta\lambda$:

$$\Delta\lambda = 2f_c \sin^2 \Theta, \quad (1.32)$$

где $f_c = \frac{h}{m_e c} = 0,0243 \text{ \AA}$ — комптоновская длина волны электрона; h — постоянная Планка.

Интенсивность комптоновского рассеяния подчиняется соотношению:

$$I_c = f_e^2 f_\theta^2 \cdot f_R^2 J_p I_\theta, \quad (1.33)$$

где $f_R^2 = \left(1 + 2 \frac{f_c \sin^2 \Theta}{\lambda}\right)^{-3}$ — фактор Дирака — Брейта [12, 13].

Интенсивность некогерентного рассеяния рассчитывается с учетом того обстоятельства, что электроны в атомных оболочках довольно прочно связаны [14]. После столкновения с фотоном электрон либо остается на основном уровне с волновой функцией ψ_k , либо переходит на возбужденный уровень с функцией ψ_l . В таком случае интенсивность некогерентного рассеяния выражается формулой:

$$I_w = f_R^2 \left(Z - \sum_{k=1}^Z |f_{kk}|^2 - \sum_{k \neq l}^Z \sum_{l=1}^Z |f_{kl}|^2 \right), \quad (1.34)$$

где Z — число электронов в атоме; f_{kk} — амплитуда немодифицированного излучения, штрих указывает, что все переходы, запрещенные принципом Паули, исключены.

Значения интенсивности некогерентного рассеяния для всех элементов периодической системы табулированы [6, 7].

Таким образом, проведенное выше рассмотрение процессов рассеяния рентгеновских лучей веществом позволяет выделить в ка-

честве первичной задачи структурного исследования определение функции интенсивности $I(b)$ (абсолютной интенсивности), либо, по крайней мере, функции $k \cdot I(b)$, являющейся относительной мерой интенсивности рассеяния (k — неизвестный коэффициент перехода к электронным единицам). Указанные функции связаны с распределением электронной плотности рассеивающей материи. Для перехода от этих общих положений к решению задачи нахождения конкретных структурных параметров того или иного вещества, необходимо установление взаимосвязи функций $I(b)$ и $Q(x)$ со строением и взаимным расположением структурных элементов различных уровней сложности, характерных для данного соединения.

1.2. УРОВНИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО РАССЕЯНИЮ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Абсолютная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей веществом $I(b)$ определяется количеством электронов в облучаемом объеме и характером их пространственного распределения. Эта функция, как и ее Фурье-преобразование, отражает весь набор межэлектронных расстояний в исследуемом веществе, безотносительно к тому, существует ли какая-либо иерархия структур, образованных этими электронами. Между тем, хорошо известно, что в интервале электрон — макроскопическое тело приходится сталкиваться с множеством различных, постепенно усложняющихся уровней организации материи. На основании одних данных по рассеянию рентгеновских лучей, дающих сведения только о межэлектронных расстояниях, попытки нахождения всего многообразия структурных особенностей вещества были бы очень трудными. Поэтому, при решении задач структурных исследований так или иначе необходимы данные, полученные для изучаемых веществ независимыми методами и дающие информацию об организации этих веществ на различных структурных уровнях. Проследим последовательность таких уровней на примере полимерных материалов.

Формы структурной организации полимеров

Хорошо известно, что электроны вещества в основном группируются в атомы, определяя индивидуальные свойства химических элементов. Распределение электронов вокруг атомных ядер рассчитывается с использованием приближенных методов квантовой механики [15], как квадрат волновой функции электронов атома ψ :

$$\rho(r) = \psi\psi^*. \quad (1.35)$$

Если в грубом приближении рассматривать электроны точечными, то положение каждого из них в трехмерном пространстве

можно описать дельта-функцией $\delta(x - x_m)$, имеющей максимум в точке $x = x_m$. Тогда, совместив начало системы координат с атомным ядром, для атома i , содержащего N_i электронов, распределение электронной плотности можно записать в виде суммы соответствующих δ -функций для каждого электрона:

$$\rho_i(x) = \sum_{m=1}^{N_i} \delta(x - x_m). \quad (1.36)$$

Фурье-преобразование распределения электронной плотности атома называется атомным формфактором:

$$f_i(b) = \mathcal{F}^{-1}[\rho_i(x)]. \quad (1.37)$$

В свою очередь, квадрат формфактора представляет собой интенсивность рассеяния рентгеновских лучей свободным атомом.

Как оказалось, распределение электронной плотности атомов очень близко к сферически симметричному. Благодаря этому, центр атома можно выбрать на ядре и рассматривать распределение электронной плотности атома в одном измерении — как функцию расстояния от ядра. Последнее имеет большие преимущества, что и обуславливает исключительно широкое применение атомных формфакторов во всех областях структурного анализа [16—21].

Величины атомных формфакторов, рассчитанные посредством Фурье-преобразования распределения электронной плотности атомов, сведены в таблицы в виде зависимости f от $\sin \Theta/\lambda$ [6, 7, 15].

При переходе от атомного уровня организации материи на более высокий необходимо рассматривать молекулы, которые, в свою очередь, представляют собой ассоциаты — ассоциаты атомов. В этом случае также необходимо выбрать начало координат в точке, принимаемой за центр молекулы и рассматривать распределение точечных центров атомов, входящих в состав молекулы, в виде суммы дельта-функций, соответствующих каждому из атомов:

$$\rho_m(x) = \sum_{i=1}^{N_m} \delta(x - x_i). \quad (1.38)$$

Фурье-преобразование функции распределения плотности атомных центров представляет собой формфактор молекулы:

$$f_m(b) = \mathcal{F}^{-1}[\rho_m(x)]. \quad (1.39)$$

К сожалению, молекулярные формфакторы не получили такого распространения в структурном анализе, как формфакторы отдельных атомов. Для этого имеются такие причины: во-первых, возникают трудности с выбором молекулярного центра, который зачастую расположен вне атома; во-вторых, форма большинства молекул далека от сферической. Последнее обстоятельство приводит к необходимости учета угловых корреляций молекул [19, 22—27]. Полимеры в этом смысле занимают особое положение: ввиду очень

малой величины отношения поперечных размеров цепи к ее контурной длине и присущей полимерным цепям гибкости происходит взаимопроникновение фрагментов различных макромолекул полимера [28]. Последнее само по себе лишает понятие формфактор макромолекул применительно к структурному анализу какого-либо конструктивного смысла.

Следующий структурный уровень в высокомолекулярных телах реализуется в виде различных форм надмолекулярных образований, спектр которых для «кристаллических» полимеров очень широк [29, 30]. Прежде всего, это кристаллиты, затем ламеллы или микрофибриллы. Более высоким уровнем структурной организации кристаллизующихся полимеров могут быть сферолиты, фибриллы и пр.

Для аморфных полимеров в качестве первого уровня надмолекулярной структуры можно считать менее выаженье элементы, само существование которых иногда подвергается сомнению: нодулярные образования, глобулы, пачки, микрообласти упорядоченности, микрофибриллы [31—37].

Естественно, что каждый уровень надмолекулярной организации полимеров можно рассматривать на основании соотношений, подобных (1.36) — (1.39). Точно так же для каждого из соответствующих агрегатов можно выбрать условный центр, распределение плотности атомных центров вокруг него и найти формфактор. На основании этих данных при анализе рассеяния можно определить распределение характерных для полимеров надмолекулярных образований [38—42].

Для полной структурной характеристики вещества необходимо получение информации на всех уровнях организации его структуры. Анализируя строение вещества и переходя при этом от низких уровней структурной организации к более высоким, необходимо решить, на каком уровне следует остановиться. Чисто интуитивно кажется, что на том из них, на котором строение вещества можно представить в виде распределения элементов данного уровня. Переходя к более строгому определению, можно сказать, что на этом уровне распределение структурных элементов должно быть гомогенно, т. е. подчиняться сравнительно простым правилам, определяемым какой-либо априорной статистикой размещения центров таких элементов. Для того, чтобы выразить понятие гомогенности и гетерогенности количественным образом, рассмотрим определение связанных с этим характеристик.

Функция формы

Любая из перечисленных выше структур, соответствующих различным уровням организации материи, ограничена определенным объемом. Обозначим его V . Для того, чтобы описать соответствующую ограниченную структуру на основе выражения для безграничной последовательности центров, составляющих ее «кирпичиков» достаточно умножить это выражение на функцию

формы $S(x)$:

$$S(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x \text{ внутри } v, \\ 0 & \text{при } x \text{ вне } v. \end{cases} \quad (1.40)$$

Очевидно, что для каждой из рассматриваемых структур (атом, молекула и т. д.) можно определить соответствующую функцию формы. В частности, в случае атомов и молекул функция формы автоматически задается в выражениях (1.36) — (1.39) набором определенного количества точечных центров и расстояний между ними.

Зона взаимодействия

Зона взаимодействия характеризуется величиной объема v_w с центром на одном из элементов структуры соответствующего уровня. Внутри этого объема существует корреляция взаимных положений структурных элементов данного уровня, вне его подобная корреляция отсутствует.

Зона информации

Зона информации связана с особенностями экспериментального оборудования. Любая рентгеновская камера характеризуется двумя основными функциями: точности $G_t(b)$ и объема информации $G_a(b)$. Первая из них определяет способность камеры передавать тонкие детали дифракционной картины, а вторая характеризует объем обратного пространства, в пределах которого картина рассеяния может быть зарегистрирована. Известно, что воздействие обеих функций на функцию $I(b)$ приводит к ее преобразованию в экспериментально регистрируемую функцию $J(b)_{\text{экс}}$:

$$J(b)_{\text{экс}} = (I(b) \widehat{G_t(b)}) G_a(b). \quad (1.41)$$

Если применить к обеим сторонам выражения (1.41) операцию Фурье-преобразование, получим:

$$Q(x)_{\text{экс}} = (Q(x) \widehat{g_t(x)}) g_a(x), \quad (1.42)$$

где $g_t(x) = \mathcal{F}^{-1}(G_t(b))$,

$$g_a(x) = \mathcal{F}^{-1}(G_a(b)),$$

где $g_t(x)$ — функция точности в физическом пространстве. Она определяет минимальные расстояния между центрами структурных элементов, которые могут быть определены с помощью камеры, характеризующейся функцией $G_a(b)$. В свою очередь, функция $g_a(x)$ определяет объем информации в физическом пространстве v_a , доступный для определения с помощью камеры, имеющей заданный вид функции $G_t(b)$ в обратном пространстве.

Для реально используемой аппаратуры структурного анализа минимальная ширина функции $g_t(x)$, δx_t равна 0,12 Å, а макси-

мальная ширина функции $g_a(x)$, δx_a , обычно составляет около 800 Å. Данные величины и определяют интервал расстояний между центрами частиц, доступный для оценки методами рентгенографии. Следовательно, при использовании этого метода тонкие детали внутриатомной структуры веществ практически не выявляются. С другой стороны, крупные надмолекулярные образования типа сферолитов и фибрилл также остаются за пределами разрешающей способности рентгеновских камер. Набор структурных элементов, определяющих различные формы структурной организации, находящейся в названных пределах, может быть зарегистрирован методами рентгенографии.

Гомогенные и гетерогенные структуры

Пусть объем вещества, облучаемый рентгеновским пучком, равен V , средний объем, приходящийся на один структурный элемент данного уровня, $\bar{v}_m$, а средний квадрат этого объема $\bar{v}_m^2$. Тогда для объема V можно определить среднее число частиц при усреднении по микрообъемам (v) и средний квадрат числа частиц ($N(v)$ и $N^2(v)$ соответственно).

Процесс определения этих величин можно представить следующим образом. Объем v из облучаемого объема выделяется функцией $S(x - \xi)$, равной:

$$S(x - \xi) = \begin{cases} 1 & \text{при } |x - \xi| \text{ внутри } v, \\ 0 & \text{при } |x - \xi| \text{ вне } v. \end{cases} \quad (1.43)$$

Если вектор ξ непрерывно изменять в пределах V и при этом подсчитывать в каждом микрообъеме, вырезаемом функцией $S(x - \xi)$, значения $\bar{v}_m$ и $\bar{v}_m^2$, а также $N(v)$ и $N^2(v)$, то в соответствии с выражениями

$$\Delta^2 v_m = \bar{v}_m^2 - \bar{v}_m^2 \quad (1.44)$$

$$\Delta^2 N(v) = \overline{N^2(v)} - \bar{N}^2(v) \quad (1.45)$$

можно определить средние квадраты флуктуации числа частиц в микрообъемах v и средние флуктуации объема $\Delta^2 v_m$, приходящегося на одну частицу в таких микрообъемах.

После повторения такого расчета для ряда различных величин v находим зависимость $\frac{\Delta^2 N(v)}{\bar{N}(v)}$ и $\frac{\Delta^2 v_m}{\bar{v}_m}$ от v . Если выполняется условие

$$\frac{\Delta^2 N(v)}{\bar{N}(v)} = \frac{\Delta^2 v_m}{\bar{v}_m} = \text{const}, \quad v \gg v_m, \quad (1.46)$$

то рассматриваемая структура является гомогенной. В противном случае следует признать гетерогенность структуры на уровне данных структурных элементов.

Для того, чтобы гетерогенная структура могла найти отражение в картине рассеяния, необходимо выполнение условия:

$$v_a > v_w. \quad (1.47)$$

Если указанное условие не выполняется, то гетерогенность исследуемого соединения не наблюдается. Последнее условие органичивает сверху допустимые размеры видимых областей гетерогенности.

Для полимерных систем характерен широкий набор различных уровней организации материи. Получение более или менее полной информации о строении таких систем связано с последовательным «просмотром» этих структур при восхождении от низких уровней к высшим, вплоть до таких, распределение центров которых образует гомогенную структуру. Количественная характеристика строения систем на различных уровнях организации основана на использовании общих понятий функции формы, зоны взаимодействия, зоны информации. Этим понятиям можно придать количественные определения. Последнее дает возможность детализировать понятие гомогенной и гетерогенной структур на количественной основе.

Установление параметров структуры полимерных систем по данным рассеяния связано с необходимостью нахождения количественной зависимости функции $I(b)$ и $Q(x)$ от закономерностей распределения точечных центров структурных элементов последовательно усложняющихся уровней.

1.3. СВЯЗЬ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ СО СТРОЕНИЕМ ВЕЩЕСТВА НА РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ УРОВНЯХ

При рассмотрении данного вопроса будем исходить из того, что гомогенную структуру любой степени сложности можно представить в виде трехмерной решетки точечных центров. Для этой решетки характерна определенная зона взаимодействия, величина которой определяется характером искажений. Посредством функции формы из неограниченной решетки вырезается ограниченная в пространстве структура. Если исходная структура оказывается негомогенной, точечные центры ограниченных в пространстве областей гетерогенности способны, в свою очередь, образовывать суперрешетку, которая ограничивается в пространстве соответствующей функцией формы.

Количественное рассмотрение взаимосвязи функций $I(b)$ и $Q(x)$ с параметрами таких структур начнем с простейшего случая — структуры точечных центров.

Точечные частицы

Бесконечная точечная структура. Итак, имеем бесконечную систему каким-то образом распределенных в трехмерном пространстве точек, характеризующуюся функцией распределения

их плотности $\rho_{\infty}(x)$:

$$\rho_{\infty}(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \delta(x - x_m); \quad (1.48)$$

здесь дельта-функция $\delta(x - x_m)$ фиксирует точку m в положении $x = x_m$.

Для рассматриваемой структуры функция $Q(x)$ имеет вид

$$Q(x) = \mathcal{F}^{-1}[I(b)] = \tilde{\rho}_{\infty}(x) = \sum_{k,m=1}^{\infty} \delta(x - x_m + x_k). \quad (1.49)$$

Введем функцию $Z_k(x)$, определяющую набор расстояний от какой-либо точки K до всех остальных точек бесконечной структуры, и назовем эту функцию парциальной статистикой расстояний:

$$Z_k(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \delta(x - x_m + x_k). \quad (1.50)$$

Полезно сразу же определить предельные значения данной функции: вблизи $x = 0$ и вне объема зоны взаимодействия, v_w . Таким образом, имеем:

$$\text{и} \quad \lim_{x \rightarrow 0} Z_k(x) = \delta(x - 0)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} Z_k(x_k) = \frac{1}{v_m} \quad (\text{средняя плотность точек}).$$

(x вне v_w)

Если усреднить парциальные статистики, беря в качестве исходных поочередно все точки структуры, получаем очень важную характеристику бесконечной системы точек, ее статистику расстояний $Z(x)$. Математически это выражается следующим образом:

$$Z(x) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M Z_k(x). \quad (1.51)$$

Определим в соответствии со сделанным выше замечанием предельные значения функции $Z(x)$:

$$\text{и} \quad \lim_{x \rightarrow 0} Z(x) = \delta(x - 0)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} Z(x) = \frac{1}{v_m} \quad (\text{средняя плотность точек}).$$

Предельные значения $Z_k(x)$ и $Z(x)$ совпадают. Очевидно, различия этих функций сосредоточены в области $0 < x$ и внутри v_w . Ясно, что функция $Z(x)$ дает обобщенную характеристику закономерностей распределения точек. В то же время, функция $Z_k(x)$ отражает только закономерность распределения точечных центров вокруг одного из них.

Еще раз акцентируем внимание на том, что функции $Z_k(x)$ и $Z(x)$ являются характеристиками какой-то гипотетической

бесконечной системы точек, безотносительно к определенному объему изучаемого экспериментально материала. В этом смысле нахождение функции $Q(x)$ такой системы не вполне корректно, поскольку обычно данная функция является непосредственным результатом эксперимента, выполненного при изучении конкретного, ограниченного в пространстве объема вещества. Все же, абстрагируясь от этого, для бесконечной точечной структуры можем записать:

$$Q_{\infty}(x) = \sum_{k=1}^{\infty} Z_k(x). \quad (1.52)$$

Перейдем теперь к рассмотрению функции $Q(x)$ для ограниченной по объему точечной структуры.

Ограниченная точечная структура. Функция $Q(x)$. Пусть объем точечной структуры равен v_{ζ} . В таком случае при функции формы, соответствующей микрообъему v ,

$$S(x - \zeta) = \begin{cases} 1 & \text{при } |x - \zeta| \text{ внутри } v, \\ 0 & \text{при } |x - \zeta| \text{ вне } v. \end{cases}$$

Функция распределения плотности точек определяется выражением

$$\rho(x, \zeta) = \sum_{m=1}^{N(v, \zeta)} \delta(x - x_m) = \rho_{\infty}(x) \delta(x - \zeta). \quad (1.53)$$

Интегрирование (1.53) по объему дает число точек в объеме данной величины с центром на конце вектора ζ :

$$N(v, \zeta) = \int_v \rho(x) S(x - \zeta) dv.$$

Усреднение $N(v, \zeta)$ по объему v_{ζ} дает среднее число точек объемом $\bar{v}_m$ каждая в объеме v :

$$N(v) = \frac{1}{v_{\zeta}} \int_{v_{\zeta}} N(v, \zeta) dv_{\zeta} = \frac{v}{\bar{v}_m},$$

который численно равен интегралу функции формы:

$$v = \int_v S(x) dv_x.$$

Для произвольно взятого значения вектора ζ функцию $Q(x, \zeta)$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} Q(x, \zeta) &= \tilde{\rho}^2(x, \zeta) = \rho_{\infty}(x) \overbrace{S(x - \zeta)}^2 = \\ &= N(v, \zeta) \delta(x - 0) + \sum_{k \neq m}^{N(v, \zeta)} \delta(x - x_m + x_k). \end{aligned} \quad (1.54)$$

Соответственно, усреднение по v_{ζ} дает наиболее вероятное значение этой функции

$$\bar{Q}(x) = \frac{1}{v_{\zeta}} \int Q(x, \zeta) dv.$$

Учитывая (1.52), для $Q(x, \xi)$ получаем:

$$Q(x, \xi) = \sum_{k=1}^{\infty} Z_k(x) S(x_k - \xi) S(x_k - x - \xi). \quad (1.55)$$

Очевидно, произведение $S(x_k - \xi) S(x_k - x - \xi)$ определяет часть объема $Z_k(x)$, общую для $S(x_k - \xi)$ и $S(x_k - x - \xi)$. Таким образом, умножение $Z_k(x)$ на указанное произведение соответствует выделению из функции $Z_k(x)$ некоторого объема $v(x)$:

$$v(x) = \int S(x_k - \xi) S(x_k - x - \xi) = \tilde{S}^2(x). \quad (1.56)$$

Естественно, что при $x = 0$ этот объем совпадает с v , т. е.

$$v(0) = \tilde{S}^2(0) = v. \quad (1.57)$$

При суммировании $Z_k(x) S(x_k - \xi) S(x_k - x - \xi)$ по k и в результате усреднения по всем значениям вектора ξ внутри v_ξ получаем для каждого x функцию, пропорциональную $Z_k(x)$ и k (числу выражений, не равных 0). Последнее пропорционально $v(x)$ и $\frac{1}{v_m}$. Поэтому для $Q(x)$ имеем:

$$\overline{Q}(x) = \frac{1}{v_m} Z(x) \tilde{S}^2(x). \quad (1.58)$$

Выражение (1.58) примечательно тем, что в нем разделены и выступают в виде отдельных сомножителей вклады в функцию $Q(x)$, обусловленные, с одной стороны, законом распределения структурных элементов $Z(x)$, с другой — величиной самосвертки функции формы, характерной для объема v исследуемой системы. Это дает возможность рассматривать в отдельности вклад каждого из указанных факторов в функцию $Q(x)$.

И, наконец, рассмотрим предельные значения функции $Q(x)$:

$$\lim_{x \rightarrow 0} Q(x) = \frac{v}{v_m} \delta(x - 0) = \overline{N}(v) \delta(x - 0). \quad (1.59)$$

Это выражение говорит о том, что в пределе $x \rightarrow 0$ функция $Q(x)$ представляет собой наложение $N\delta$ -функций.

В пределах больших x получаем:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} Q(x) = \frac{1}{v_m^2} \tilde{S}^2(x). \quad (1.60)$$

Ограниченная точечная структура. Функция $I(b)$. Введем новые обозначения:

$$S(b) = \mathcal{F}[S(x)] \text{ — амплитуда формы,} \quad (1.61)$$

$$S(b)^2 = \mathcal{F}[\tilde{S}^2(x)] \text{ — фактор формы структуры,}$$

$$Z(b) = \mathcal{F}[Z(x)] \text{ — фактор статистики расстояний.} \quad (1.62)$$

Выполняя преобразование Фурье функции $Q(x)$, получаем:

$$I(b) = \mathcal{F}[Q(x)] = \frac{1}{v_m} Z(b) |S|^2(b). \quad (1.63)$$

В приведенном выражении для функции интенсивности также достигнуто разделение влияния статистики расстояний и функции формы в виде отдельных вкладов — факторов статистики расстояний и формы.

В дальнейшем будет полезно такое соотношение:

$$\lim_{x \rightarrow 0} [Z(x) - \delta(x - 0)] = 0, \quad (1.64)$$

естественно, отсюда:

$$\int (Z(b) - 1) dv_b = 0. \quad (1.65)$$

Из последнего следует, что среднее значение $Z(b)$ в пространстве Фурье равно 1.

Если учесть, что функция $Z(x) - \delta(x - 0) - \frac{1}{v_m}$ существует только в конечной области пространства, то ее Фурье-образ:

$$\mathcal{F}\left[Z(x) - \delta(x - 0) - \frac{1}{v_m}\right] = Z(b) - 1 - \frac{1}{v_m} \delta(b - 0), \quad (1.66)$$

является аналитической функцией.

Ограниченная точечная структура. Функция интенсивности $I(b)$ в пределе $b \rightarrow 0$. Выражение (1.66) можно переписать следующим образом:

$$Z(b) - 1 - \frac{1}{v_m} \delta(b - 0) = w(b) - 1. \quad (1.67)$$

В соответствии с этим функция интенсивности разделяется на две части:

$$I(b) = \frac{1}{v_m} w(b) |S|^2(b) + \frac{1}{v_m^2} |S|^2(b) \delta(b - 0). \quad (1.68)$$

Последнее слагаемое представляет собой свертку δ -функции с фактором формы, умноженную на $\frac{1}{v_m^2}$, т. е. фактически равно произ-

ведению фактора формы образца и $\frac{1}{v_m^2}$. Ширина функции $|S|^2(b)$ обратно пропорциональна ширине $S(x)$. Это означает, что даже при линейных размерах облучаемой части образца порядка 0,1 мм вклад функции $|S|^2(b)$ в $I(b)$ полностью маскируется первичным пучком и поэтому не может быть зарегистрирован существующими методами. Таким образом, наблюдаемая на практике интенсивность рассеяния может быть записана в виде

$$I(b)_{\text{набл}} = \frac{1}{v_m} w(b) |S|^2(b).$$

Далее, рассматривая последовательность соотношений:

$$\lim_{b \rightarrow 0} I(b) = \lim_{b \rightarrow 0} \mathcal{F}[Q(x)],$$

$$\lim_{b \rightarrow 0} \mathcal{F}[Q(x, \xi)] = \int Q(x, \xi) dv_x = N^2(v, \xi),$$

$$\int \bar{Q}(x) dv_x = \bar{N}^2(v),$$

видим, что

$$\lim_{b \rightarrow 0} I(b) = \bar{N}^2(v). \quad (1.69)$$

Затем, учитывая, что

$$\lim_{b \rightarrow 0} S^2(b) = \int \tilde{v}^2(x) dv_x = v^2,$$

имеем:

$$\lim_{b \rightarrow 0} |S|^2(b) / \bar{v}_m^2 = \frac{v^2}{\bar{v}_m^2} = \left(\frac{v}{\bar{v}_m} \right)^2 = \bar{N}^2(v). \quad (1.70)$$

Таким образом, наблюдаемая интенсивность в пределе очень малых углов рассеяния оказывается равной флуктуации числа частиц в рассеивающем объеме:

$$\lim_{b \rightarrow 0} I(b)_{\text{набл}} = \bar{N}^2(v) - \bar{N}^2(v) = \Delta^2 N(v). \quad (1.71)$$

Выражение (1.71) находится в согласии с теоремой Орнштейна — Цернике, которая устанавливает взаимосвязь интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с флуктуациями плотности рассеивающего материала. Очевидно, в случае полимеров причины таких флуктуаций могут быть различными: либо термодинамические флуктуации (равновесные), либо замороженные флуктуации неравновесной структуры или изменения плотности в микрообъемах за счет возникновения агрегатов частиц микроскопического размера [43, 44].

Рассмотрим теперь интенсивность рассеяния в пределе очень малых углов в зависимости от соотношения величин зоны взаимодействия и зоны информации.

Если x вне v_w , то $Z(x) - \frac{1}{\bar{v}_m} = 0$ и тогда для флуктуации $w(b)$ справедливо выражение:

$$\lim_{b \rightarrow 0} w(b) = \int_{\infty} \left(Z(x) - \frac{1}{\bar{v}_m} \right) dv_x = \int_{v_w} \left(Z(x) - \frac{1}{\bar{v}_m} \right) dv_x, \quad (1.72)$$

т. е. $w(b)$ в пределе малых углов определяется интегральным значением $Z(x) - \frac{1}{\bar{v}_m}$ внутри зоны взаимодействия. Зная радиус зоны информации, Δx_a , для сферически симметричной функции g_a объем зоны информации можно определить на основании соотношения:

$$v_a = \frac{4}{3} \pi (\Delta x_a)^3. \quad (1.73)$$

Сначала произведем оценку функции $I(b)$ для случая, когда рассеивающий объем намного больше объема информации, а тот, в свою очередь, намного больше объема зоны взаимодействия, т. е.

$$v \gg v_a \gg v_w. \quad (1.74)$$

Это соответствует тому факту, что ширина функции $|S|^2$, $\delta|S|^2$, намного меньше ширины функции G_a , δG_a , а δG_a намного меньше ширины максимумов функции $w(b)$, $\delta w(b)$:

$$\delta w(b) \gg \delta G_a \gg \delta|S|^2. \quad (1.75)$$

В результате имеем:

$$\lim_{b \rightarrow 0} I(b)_{\text{набл}} = \left[\frac{1}{v_m} \widehat{w|S|^2 G_i}(b) \right] G_a(b) = \bar{N}(v) w(b) G_a(b). \quad (1.76)$$

Таким образом, для рассматриваемого случая оказывается справедливым соотношение

$$\lim_{b \rightarrow 0} I(b)_{\text{набл}} = \Delta^2 N(v) = \bar{N}(v) w(0). \quad (1.77)$$

Другой предельный случай соответствует условиям

$$v \gg v_w \gg v_a. \quad (1.78)$$

Очевидно, это случай низкого разрешения рентгеновской камеры. Для функции $I(b)_{\text{набл}}$ здесь получаем:

$$\lim_{b \rightarrow 0} I(b)_{\text{набл}} = \lim_{b \rightarrow 0} \left(\frac{1}{v_m} \right) \widehat{w G_i |S|^2} = \bar{N}(v) \lim_{b \rightarrow 0} \widehat{w G_i}(b); \quad (1.79)$$

$$\lim_{b \rightarrow 0} w G_i(b) = \int \left(Z(x) - \frac{1}{v_m} \right) G_a dv_x = \int_{v_a} \left(Z(x) - \frac{1}{v_m} \right) dv_x. \quad (1.80)$$

Мы видим, что при $v_a \ll v_w$ интеграл (1.72) не достигает $w(0)$. Поскольку интегральное значение $Z(x)$ для объема v_a пропорционально $\frac{\bar{N}^2(v_a)}{\bar{N}(v_a)}$, а $\frac{1}{v_m}$ при интегрировании по v_a дает $N(v_a)$, будем иметь следующие выражения:

$$\lim_{b \rightarrow 0} \widehat{w G_i} = \int_{v_a} \left(Z(x) - \frac{1}{v_m} \right) dv_x = \Delta^2 N(v_a) / \bar{N}(v_a) \quad (1.81)$$

$$\lim_{b \rightarrow 0} I(b)_{\text{набл}} = \bar{N}(v) \frac{\Delta^2 N(v_a)}{\bar{N}(v_a)} = \frac{v}{v_a} \Delta^2 N(v_a). \quad (1.82)$$

Из приведенных соотношений следует, что при $v_a \gg v_w$ интенсивность малоуглового рассеяния определяется средним квадратом флуктуации числа частиц в рассеивающем объеме. В противоположность этому, для $v_a \ll v_w$ интенсивность в пределе очень малых углов определяется двумя членами: флуктуацией числа частиц внутри v_a и отношением $\frac{v}{v_a}$. Следовательно, для агрегатов, размеры которых больше v_a , член $\Delta^2 N(v_a)$ дает сведения только о флуктуации числа частиц внутри этих агрегатов (самих агрегатов мы не «видим»).

Однако величина этого вклада будет пропорциональна отношению $\frac{v}{v_a}$, т. е. облучаемому объему вещества.

Перейдем теперь к нахождению вида функций $I(b)$ и $Q(x)$ для частиц, имеющих конечные размеры.

Неточечные частицы

Функции $Q(x)$ и $I(b)$ ограниченной структуры. Рассмотрим систему, состоящую из N частиц, каждая из которых (допустим m -я) характеризуется распределением электронной плотности $\rho_m(x)$. Как и в случае системы точек, центры данных структурных элементов посредством свертки с соответствующими δ -функциями можно фиксировать в определенных точках пространства. В результате для функции распределения электронной плотности имеем:

$$\rho(x, \xi) = \sum_{m=1}^{\infty} \overline{\rho_m(x)} \delta(x - x_m) S(x - \xi). \quad (1.83)$$

После усреднения по всем положениям вектора ξ для функции расстояний между частицами получаем:

$$\begin{aligned} \bar{Q}(x) = \frac{1}{v_{\xi}} \sum_{m,k=1}^{\infty} \int_{v_{\xi}} \overline{\rho_m(x)} \overline{\rho_k(x)} \delta(x - x_m + x_k) S(x_m - \xi) \times \\ \times S(x_k - x - \xi) dv_{\xi}. \end{aligned} \quad (1.84)$$

В области вне зоны взаимодействия максимумы $\rho_m(x)$ являются бесконечно узкими по сравнению с максимумами $Z(x)$, поэтому можно записать:

$$\begin{aligned} Q(x) = \frac{1}{v_m} Z(x) \overline{\tilde{S}(x)} \overline{\rho_m \rho_k} = \frac{1}{v_m^2} \overline{\tilde{S}(x)} \overline{\rho_m \rho_k} = \\ = \frac{1}{\bar{v}_m^2} \tilde{S}(x) \left(\int \bar{\rho}_m dv_x \right)^2 = \bar{\rho}^2 \tilde{S}(x), \end{aligned} \quad (1.85)$$

здесь $\bar{\rho} = \int_{v_w} \rho_m dv_x / v_m = \int_v \rho dv_x / v$ — средняя электронная плотность вещества.

На основании полученных соотношений для функции $Q(x)$ получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} Q(x) = \frac{1}{\bar{\rho}_m} \frac{1}{v_m} (Z(x) \tilde{S}(x)) - N(v) \frac{1}{\bar{\rho}_m} + N(v) \frac{1}{\bar{\rho}_m} = \\ = N(v) \left[\frac{1}{\bar{\rho}_m} - \frac{1}{\bar{\rho}_m} \right] + \frac{1}{\bar{\rho}_m} \frac{1}{v_m} (Z(x) \tilde{S}(x)). \end{aligned} \quad (1.86)$$

Соответственно, Фурье-преобразование $Q(x)$ дает:

$$I(b) = N(v) (\overline{|f_m|^2} - |\bar{f}_m|^2) + \frac{1}{v_m} |\bar{f}_m|^2 Z(b) |\bar{S}|^2(b). \quad (1.87)$$

Как видим, функцию $I(b)$ можно представить в виде двух вкладов. Первый из них —

$$I_1 = \frac{1}{v_m} |\bar{f}_m|^2 \overline{Z(b)} |S|^2(b) — \quad (1.88)$$

связан с распределением в пространстве ограниченного объема частиц с усредненным распределением электронной плотности; второй описывает рассеяние, обусловленное разницей среднего квадрата формфактора частиц и квадрата среднего формфактора:

$$I_2 = N(v) (\overline{|f_m|^2} - |\bar{f}_m|^2). \quad (1.89)$$

Функция интенсивности в пределе очень малых углов для системы неточечных частиц. Для функции $I_1(b)$ в пределе $b \rightarrow 0$ получаем:

$$\lim_{b \rightarrow 0} I_1(b)_{\text{набл}} = |\bar{f}_m(0)|^2 \Delta^2 N(v) = \bar{N}_m^2 \Delta^2 N(v), \quad (1.90)$$

где $\bar{N}_m = \bar{f}_m(0)$ — среднее число электронов в частице.

Для функции $I_2(b)$ имеем:

$$\lim_{b \rightarrow 0} I_2(b)_{\text{набл}} = \bar{N}(v) \Delta^2 N_m; \quad (1.91)$$

здесь $N(v)$ — среднее число частиц в объеме; $\Delta^2 N_m$ — средний квадрат флуктуации числа электронов в частице.

Соотношения (1.86) и (1.87), в принципе, создают базу для анализа данных рассеяния сложными гетерогенными системами на основании представлений о различных уровнях структурной организации. Эти соотношения справедливы для произвольной системы частиц. Однако для конструктивного использования таких соотношений еще не все подготовлено, а именно: в соотношениях (1.86) и (1.87) не используются представления о характере периодичности в расположении структурных элементов, т. е. закономерности генерирования структур. Последнее достигается введением понятия паракристаллической решетки, частными случаями которой являются и совершенный кристалл, и несовершенная разупорядоченная структура аморфного типа.

Дифракционные соотношения для решеточных структур

Типы решеток. Кристалл и паракристалл. Хоземанн предложил следующую классификацию гомогенных решеточных структур (рис. 5): совершенная кристаллическая; идеальная паракристаллическая; паракристаллическая наиболее общего типа и совершенно разупорядоченная «аморфная».

Кристаллическая решетка, как известно, характеризуется полной идентичностью ячеек. Положение любой точки кристаллической решетки можно найти, если известно, на сколько периодов в трехмерном пространстве она отстоит от начала координат. В частности,

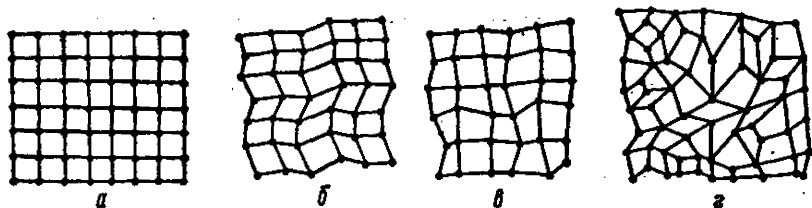


Рис. 5. Типы гомогенных решеточных структур:

a — совершенная кристаллическая; *б* — идеальная паракристаллическая; *в* — паракристаллическая наиболее общего типа; *г* — совершенно разупорядоченная «аморфная».

если количество этих периодов в трех направлениях: ρ_1 , ρ_2 и ρ_3 , то координата точки p равна:

$$x_p = \rho_1 a_1 + \rho_2 a_2 + \rho_3 a_3; \quad (1.92)$$

здесь a_1 , a_2 , a_3 — векторы осей решетки.

Для кристаллической решетки возможно наличие искажений первого рода, т. е. таких искажений, существование которых не нарушает условия:

$$\Delta^2 M(v) / \overline{M}(v) = 0, \quad (1.93)$$

где $M(v)$ — число электронов в объеме v .

Имеются два источника искажений первого рода. Первый из них связан с различием величин или сортов частиц, составляющих структуру. В соотношениях (1.86) и (1.87) эти искажения учитываются первым слагаемым; они приводят к уширению центрального пика функции $Q(x)$, тогда как все остальные максимумы $Q(x)$ имеют одинаковую ширину, меньшую, чем ширина центрального пика. Влияние этих искажений на функцию интенсивности сводится к появлению непрерывного фона на всех углах рассеяния.

Вторым источником искажений первого рода являются независимые смещения δx_r частиц из положений, связанных с узлами кристаллической решетки. В этом случае распределение плотности рассеивающего материала можно записать следующим образом:

$$\rho(x) = \sum_{r=1}^{\infty} \rho_r(x) \delta(x - x_r) \delta(x - \delta x_r), \quad (1.94)$$

где $\rho_r(x)$ — распределение плотности частицы в узле r . Можно ввести усредненную по всем частицам характеристику их смещений

$$H_r(x) = \overline{\delta(x - \delta x_r)}, \quad (1.95)$$

называемую статистикой смещений. Ее Фурье-преобразование — амплитуда смещений

$$D_r(b) = \mathcal{F}[H_r(x)]. \quad (1.96)$$

Квадрат амплитуды смещений называется фактором смещений, $|D^2(b)|$.

Статистика смещений не находит отражения в соотношениях (1.86) и (1.87). Их влияние сводится к равномерному уширению

всех максимумов функций $Q(x)$ и $I(b)$, за исключением центрального пика.

В гомогенных структурах паракристаллического типа, в отличие от кристаллов кроме описанных выше и характерных для кристаллов искажений первого рода наблюдаются также искажения второго рода. Количественным выражением этих искажений является выполнение соотношений типа:

$$\frac{\Delta^2 M(v)}{M(v)} = \text{const} \text{ или } \Delta^2 v = N_r \Delta^2 v, \quad (1.97)$$

для всех величин объемов и для всех $N_r \gg 1$.

Влияние искажений второго рода на функции $Q(x)$ и $I(b)$ в отличие от искажений первого рода характеризуется тем, что интенсивность их воздействия «нарастает» по мере возрастания величины x или b соответственно.

Выше мы отметили разделение решеток паракристаллического типа на два сорта. Первый из них, и д е а л ь н а я п а р а к р и с т а л л и ч е с к а я решетка, характеризуется тем, что ячейки могут быть различными по величине, однако их грани при этом сохраняют форму параллелограммов. Последнее обстоятельство приводит к тому, что положение любой точки паракристаллической решетки, удаленной от начала координат на ρ_1, ρ_2, ρ_3 усредненных периодов $(\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3)$, может быть найдено лишь с некоторой вероятностью, определяемой статистикой расстояний $H_\rho(x)$.

Для идеальной паракристаллической решетки статистика расстояний определяется на основании трех независимых статистик ребер, характеризующих законы распределения a_1, a_2 и a_3 вокруг наиболее вероятных значений $(\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3)$, т. е.:

$$\begin{aligned} H_1(x) &= \begin{cases} H_{100}(x) & \text{для } \rho_1 > 0 \\ \delta(x-0) & \text{для } \rho_1 = 0 \\ H_{\bar{1}00}(x) & \text{для } \rho_1 < 0 \end{cases} \\ H_2(x) &= \begin{cases} H_{010}(x) & \text{для } \rho_2 > 0 \\ \delta(x-0) & \text{для } \rho_2 = 0 \\ H_{0\bar{1}0}(x) & \text{для } \rho_2 < 0 \end{cases} \\ H_3(x) &= \begin{cases} H_{001}(x) & \text{для } \rho_3 > 0 \\ \delta(x-0) & \text{для } \rho_3 = 0 \\ H_{00\bar{1}}(x) & \text{для } \rho_3 < 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (1.98)$$

$$H_{\rho_1 \rho_2 \rho_3}(x) = \delta(x-0) \underbrace{\widehat{H_1 H_1} \dots \widehat{H_1 H_1}}_{\rho_1} \underbrace{\widehat{H_2 H_2} \dots \widehat{H_2 H_2}}_{\rho_2} \underbrace{\widehat{H_3 H_3} \dots \widehat{H_3 H_3}}_{\rho_3}. \quad (1.99)$$

При этом для величины x_ρ имеем:

$$x_\rho = \int x H_{\rho_1 \rho_2 \rho_3}(x) dv_x = \rho_1 \bar{a}_1 + \rho_2 \bar{a}_2 + \rho_3 \bar{a}_3. \quad (1.100)$$

Для статистики расстояний $Z(x)$ идеальной паракристаллической решетки в таком случае справедливо соотношение:

$$Z(x) = \sum_{p_1=-\infty}^{+\infty} \widehat{H_{p_1,00}} \sum_{p_2=-\infty}^{+\infty} \widehat{H_{0p_2,0}} \sum_{p_3=-\infty}^{+\infty} \widehat{H_{00p_3}}. \quad (1.101)$$

Очевидно, для паракристаллической решетки функция $H_k(x + a_k)$ соответствует статистике смещений $H_r(x)$:

$$H_k(x) = H_k(x + \bar{a}_k) \delta(x - \bar{a}_k), \quad (1.102)$$

где $k = 1, 2, 3$. В согласии с этим, статистика смещений для точки P , находящейся в положении x_p , определяется выражением:

$$\underbrace{\widehat{H_1(x + \bar{a}_1)} \dots \widehat{H_1(x + \bar{a}_1)}}_{p_1} \underbrace{\widehat{H_2(x + \bar{a}_2)} \dots \widehat{H_2(x + \bar{a}_2)}}_{p_2} \underbrace{\widehat{H_3(x + \bar{a}_3)} \dots \widehat{H_3(x + \bar{a}_3)}}_{p_3}. \quad (1.103)$$

В отличие от идеальной паракристаллической решетки, в паракристаллической решетке общего типа ячейки представляют собой полностью искаженные параллелепипеды. В связи с этим, положение каждой точки такой решетки определяется не тремя (как в идеальной паракристаллической решетке) статистиками ребер, а 13-ю статистиками: $H_{100}, H_{010}, H_{001}, H_{110}, H_{101}, H_{011}, H_{1\bar{1}0}, H_{10\bar{1}}, H_{01\bar{1}}, H_{111}, H_{1\bar{1}\bar{1}}, H_{\bar{1}1\bar{1}}, H_{\bar{1}\bar{1}1}$. Естественно, что это усложняет описание подобных структур и проведение анализа соответствующих дифракционных данных. Поэтому, где только представляется возможным, целесообразно использовать для описания результатов дифракционного эксперимента представления об идеальной паракристаллической решетке. Как оказалось, подобное приближение является во многих случаях приемлемым.

Аморфная решетка представляет собой полностью неупорядоченную структуру, точки которой уже невозможно выстроить в ряды, соответствующие направлениям трансляций вдоль осей.

Если структура не удовлетворяет соотношениям (1.97), т. е. является гетерогенной, вполне вероятно, что центры областей гетерогенности удовлетворяют этим соотношениям. В таком случае, можно рассматривать суперрешетку, представляющую собой периодическую структуру центров данных микрообластей. Для подобных структур также можно рассматривать последовательность дифракционных соотношений типа (1.86) и (1.87).

Общие дифракционные соотношения для веществ любой природы. Рассмотрим два каких-либо структурных уровня. На первом из них обозначим структурные элементы индексом r , а на втором, более высоком, — индексом s . Тогда, учитывая рассмотренные выше факторы: статистику расстояний бесконечной точечной структуры, функции формы агрегатов частиц, статистику смещений, можно записать следующие выражения для функций расстояний между

центрами структурных элементов и функций интенсивности:

$$\tilde{\rho}^{\frac{1}{2}}(\mathbf{x}) = \overline{N}_r(v) [\tilde{\rho}_r^{\frac{1}{2}} - \widetilde{H}_r^{\frac{1}{2}} \tilde{\rho}_r^{\frac{1}{2}}] + \frac{1}{v_r} \widetilde{H}_r^{\frac{1}{2}} \tilde{\rho}_r^{\frac{1}{2}} [Z_r(\mathbf{x}) \tilde{S}_c^{\frac{1}{2}}(\mathbf{x})], \quad (1.104)$$

$$|f_c^2|(\mathbf{b}) = \overline{N}_r(v) [|\tilde{f}_r|^2 - |\overline{D}_r|^2 |\tilde{f}_r|^2] + \frac{1}{v_r} |\overline{D}_r|^2 |\tilde{f}_r|^2 Z_r(\mathbf{b}) |S_c|^2(\mathbf{b}), \quad (1.105)$$

$$Q(\mathbf{x}) = \overline{N}_c(v) [\tilde{\rho}_c^{\frac{1}{2}} - \widetilde{H}_c^{\frac{1}{2}} \tilde{\rho}_c^{\frac{1}{2}}] + \frac{1}{v_c} \widetilde{H}_c^{\frac{1}{2}} \tilde{\rho}_c^{\frac{1}{2}} [Z_c(\mathbf{x}) \tilde{S}^{\frac{1}{2}}(\mathbf{x})], \quad (1.106)$$

$$I(\mathbf{b}) = \overline{N}_c(v) [|\tilde{f}_c|^2 - |\overline{D}_c|^2 |\tilde{f}_c|^2] + \frac{1}{v_c} |\overline{D}_c|^2 |\tilde{f}_c|^2 Z_c(\mathbf{b}) |S|^2(\mathbf{b}). \quad (1.107)$$

Соотношения (1.104) — (1.107) являются наиболее общей основой для анализа данных рассеяния системами любой степени сложности и упорядоченности. Для каждой из форм структурного состояния: кристаллов, слабоупорядоченных систем, аморфных тел, жидкостей и газов, соотношения (1.104) — (1.107) вырождаются в формулы, обычно используемые в соответствующей области структурного анализа. В силу этого обстоятельства, их использование и анализ применительно к конкретным объектам позволяют осуществить строгий и обоснованный подход к интерпретации данных дифракционного эксперимента.

Применение общих дифракционных соотношений к описанию структур различного типа

Совершенная ограниченная кристаллическая структура. Пусть $\rho_0(\mathbf{x})$ представляет собой распределение электронной плотности элементарной ячейки. В таком случае распределение плотности кристалла можно представить следующим выражением:

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho_0(\mathbf{x}) \widehat{(Z_{кр}(\mathbf{x}) S(\mathbf{x}))}. \quad (1.108)$$

Если $H_0(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x} - 0)$, то $D_0(\mathbf{b}) = 1$. При этом из (1.106) получим:

$$Q(\mathbf{x}) = \frac{1}{v_0} \tilde{\rho}_0^{\frac{1}{2}}(\mathbf{x}) \widehat{(Z_{кр}(\mathbf{x}) \tilde{S}^{\frac{1}{2}}(\mathbf{x}))}. \quad (1.109)$$

Для (1.107) имеем соответственно:

$$I(\mathbf{b}) = \frac{1}{v_0} |f_0|^2(\mathbf{b}) Z_{кр}(\mathbf{b}) |S|^2(\mathbf{b}). \quad (1.110)$$

Для самосвертки распределения электронной плотности элементарной ячейки $\tilde{\rho}_0(\mathbf{x})$ и ее Фурье-преобразования на основании

(1.104) и (1.105) можно получить:

$$\tilde{\rho}_0(\mathbf{x}) = \sum_{i,k=1}^{M_0} \rho_i(\mathbf{x}) \overline{\rho_k(\mathbf{x})} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i + \mathbf{x}_k) \quad (1.111)$$

и

$$\begin{aligned} |f_0|^2(\mathbf{b}_h) &= \sum_{i,k=1}^{M_0} f_i f_k^* \exp(-2\pi i(\mathbf{b}_h, \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_k)) = \\ &= |F|^2(\mathbf{b}_h), \end{aligned} \quad (1.112)$$

где M_0 — число атомов в элементарной ячейке.

Поскольку каждый максимум $Z_{кр}(\mathbf{b})$ представляет собой δ -функцию с максимумом при $\mathbf{b} = \mathbf{b}_h$, для интенсивности рефлексов совершенного ограниченного монокристалла получаем формулу:

$$I(\mathbf{b})_{\text{эксп}} = \frac{1}{v_0^2} \sum_h |F|^2(\mathbf{b}_h) |S|^2(\mathbf{b} - \mathbf{b}_h). \quad (1.113)$$

Функция интенсивности монокристалла представляет собой трехмерную периодическую последовательность узлов в обратном пространстве (так называемую обратную решетку), поэтому возникает вопрос о том, каким образом можно эти узлы зарегистрировать? В соответствии с известным построением Эвальда (сфера Эвальда), показанным на рис. 6, для каждого из направлений вектора $\mathbf{s}_0$ и каждой ориентации монокристалла в лабораторной системе координат, расположенной на фотопленке вокруг рассеивающего монокристалла, можно зарегистрировать лишь те узлы, которые попадают на поверхность сферы радиуса $1/\lambda$. Эта сфера и изображена на рис. 6. Очевидно, что для выявления всех узлов обратной решетки в случае совершенного монокристалла необходимо получить последовательную серию фотоснимков для различных ориентаций рассеивающего объекта.

Угловое положение максимумов соответствует условиям Лауэ:

$$\mathbf{a}_1 \mathbf{b} = h_1; \quad \mathbf{a}_2 \mathbf{b} = h_2; \quad \mathbf{a}_3 \mathbf{b} = h_3, \quad (1.114)$$

где h_1, h_2, h_3 — индексы Миллера, показывающие, на сколько равных частей делит периоды решетки данная система плоскостей, проведенных через идентичные атомы.

Расстояния между отражающими плоскостями $d_{h_1 h_2 h_3}$ находятся исходя из закона Вульфа — Брэгга:

$$2d_{h_1 h_2 h_3} \sin \theta = \lambda. \quad (1.115)$$

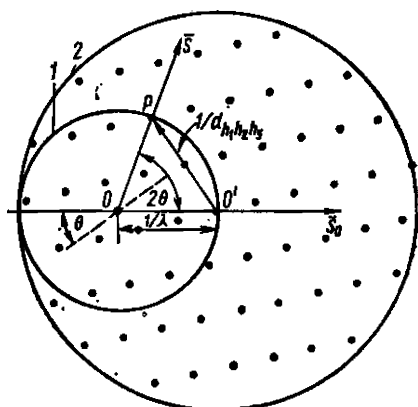


Рис. 6. Геометрические условия возникновения отражений в обратном пространстве.

Совершенная кристаллическая структура произвольно ориентированных кристаллов. Если исследуемый образец представляет собой «порошок», состоящий из одинаковых и небольших по величине (порядка нескольких тысяч ангстрем) микромонокристалликов или кристаллитов, то вследствие сферической симметрии рассеивающего объекта функция $I(|\mathbf{b}|) = I(u)$ представляет собой систему концентрических сфер с центром при $u = 0$. Таким образом, в картине рассеяния поликристалла отсутствует информация об азимутальном расположении дифракционных пятен. Естественно, что при этом все узлы обратной решетки, за исключением тех, которые соответствуют $u > 2/\lambda$, попадают на сферу Эвальда. На фотопленке, расположенной за образцом и установленной перпендикулярно первичному пучку, в результате этого возникает система концентрических окружностей.

Если каждый из кристаллитов содержит N , идентичных ячеек и дает M_h рефлексов, лежащих на сфере радиуса $1/\lambda$, то при условии, что число кристаллитов N в образце велико, NM_h рефлексов на соответствующей сфере, сливаясь, образуют непрерывное распределение интенсивности. Функция интенсивности для такой системы имеет вид

$$I(u) = \frac{N_r}{v_r} \sum_{h=1}^{\infty} M_h |f(\mathbf{b}_h)|^2 \frac{1}{4\pi u_h^2} \delta(u - u_h), \quad (1.116)$$

где $\delta(u - u_h)$ — одномерная δ -функция, соответствующая сферическому слою радиуса u_h .

Геометрические условия появления рефлексов поликристалла соответствуют условиям Лауэ, а межплоскостные расстояния можно определить по формуле Вульфа — Брэгга.

Паракристаллические структуры. Картины рассеяния некоторыми полимерами. Известно, что степень структурного совершенства полимеров может изменяться в широких пределах в зависимости от природы полимера, от его предыстории и внешних условий.

Рассмотрим некоторые наиболее характерные особенности картин рассеяния различными полимерами. В частности, на рис. 7, а приведена рентгенограмма ориентированного изотактического полипропилена, отожженного в натянутом состоянии в течение 1 ч при температуре 160°C , близкой к температуре плавления (172°C). Эта рентгенограмма напоминает так называемые рентгенограммы вращения монокристаллов. Хотя дифракционные пятна в этом случае являются более диффузными, чем для низкомолекулярных кристаллов, их большое количество (более 100) и сравнительно отчетливый характер говорят о высокой степени совершенства структуры полипропилена.

Образец того же полимера, приготовленный в других условиях (отжиг в натянутом состоянии при 100°C) (рис. 7, б), показывает аналогичный дифракционный узор. Однако степень совершенства картины рассеяния в данном случае значительно хуже, чем для предыдущего образца. Это свидетельствует о том, что при сохране-

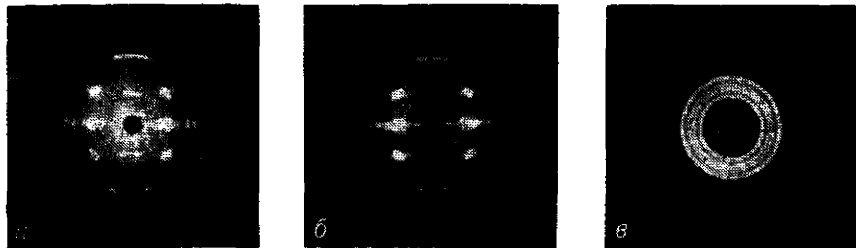


Рис. 7. Рентгенограммы изотактического полипропилена:

а, б — ориентация при 20°C с последующим отжигом в изометрическом режиме при 160 и 100°C ; *в* — исходный образец.

нии основных особенностей структура полипропилена стала менее совершенной.

Наконец, для изотропного образца изотактического полипропилена (рис. 7, *в*) характерна система концентрических окружностей, наблюдающаяся, в общем случае, для поликристаллов. Необходимо отметить, что толщина дифракционных колец для полипропилена больше, чем для совершенных низкомолекулярных поликристаллов.

Наглядной демонстрацией изменения степени совершенства паракристаллических структур одних и тех же полимерных материалов, приготовленных в различных условиях, является сопоставление дифрактометрических кривых для изотропных образцов. На рис. 8, *а* приведены две такие дифрактограммы. Одна из них (кривая 1) соответствует изотактическому полипропилену в изотропном состоянии, предварительно переплавленному при 180°C

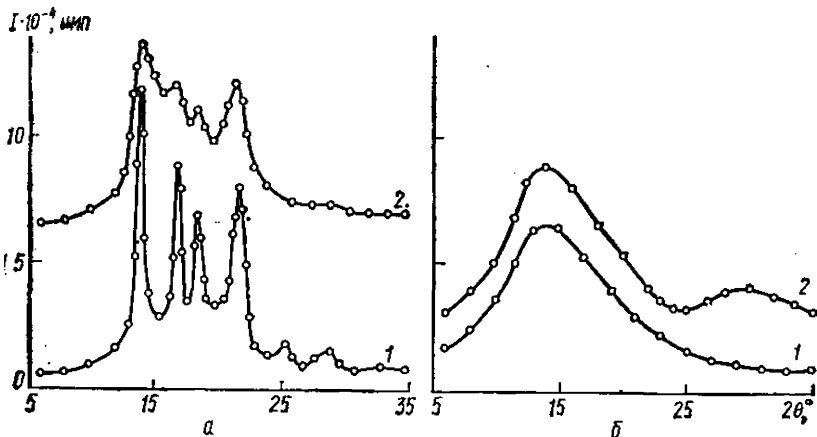


Рис. 8. Дифрактограммы изотропных образцов кристаллического и аморфного полимеров:

а — изотактический полипропилен: 1 — переплавлен при 180°C с последующим медленным охлаждением до 20°C ; 2 — предельно вытянут при 20°C и рандомизирован измельчением;

б: 1 — изотактический полипропилен при 180°C ; 2 — аморфный атактический полиметилметакрилат при 20°C .

и охлажденному в естественных условиях до комнатной температуры. Вторая (кривая 2) представляет собой дифрактограмму того же полипропилена, предварительно вытянутого при комнатной температуре, а затем рандомизированного измельчением. Видно, что при сохранении положения дифракционных максимумов картина рассеяния второго образца представляет собой вариант очень размытой дифракционной картины первого образца.

Совсем иной характер имеет картина рассеяния расплавленного полипропилена (рис. 8, б, кривая 1). В данном случае мы уже не можем сказать, что она может быть получена уширением максимумов кривых, изображенных на рис. 8, а. Дифрактограммы «квазикристаллического» полипропилена в любом случае имеют несколько дифракционных максимумов. В то же время на дифракционной кривой расплава присутствует лишь один диффузный максимум. Аналогичные картины рассеяния характерны для большинства полимеров, в жидком или аморфном состоянии. В частности, на дифрактограмме аморфного атактического полиметилметакрилата, полученной при комнатной температуре (рис. 8, б, кривая 2), имеется два очень размытых диффузных максимума.

Рассмотрим, каким образом на основании общих дифракционных соотношений можно описать данные по рассеянию столь различных по структурному состоянию полимеров.

Паракристаллические структуры, близкие к кристаллам. Известно, что искажения первого рода не приводят к существенным отличиям выражений для интенсивности рассеяния реальными кристаллами по сравнению с (1.113) и (1.116), а характерные для кристаллов картины рассеяния сохраняют свои особенности. Определим, в какой степени искажения второго рода способны модифицировать картину рассеяния. Рассмотрим вначале случай небольших по величине искажений второго рода. В этом случае картины рассеяния имеют еще «кристаллический» характер и могут быть описаны соотношениями, близкими к (1.116):

$$I(\mathbf{b}) = N_s \left[|\bar{f}_r|^2 - |\bar{f}_r|^2 |\bar{D}_r|^2 \right] + |\bar{f}_r|^2 |\bar{D}_r|^2 \frac{1}{\bar{v}^2} \sum_k^\infty |\bar{S}|^2 (\mathbf{b} - \mathbf{b}_k). \quad (1.117)$$

Степень совершенства таких картин, очевидно, зависит от величины искажений и от «точечности» фактора формы, т. е. от величины «паракристаллита». Если N_k — количество элементарных ячеек в паракристаллите, а Δx — величина искажений второго рода, то наличие рефлексов кристаллического типа для паракристаллических систем во всей доступной области обратного пространства гарантируется при выполнении условия:

$$\sqrt{N_k} (\Delta x / \bar{d}) < 1/\pi. \quad (1.118)$$

Это означает, что для излучения медного анода ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) при $N_k = 1000$ величина Δx не должна превышать $0,7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$. При $N_k = 100$ эта величина не должна быть большей $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$.

Для таких паракристаллических решеток, дающих картины рассеяния, подобные изображенным на рис. 7, в и 8, а. геометрические условия появления рефлексов подчиняются обобщенному правилу Лауэ:

$$\bar{a}_1 b = h_1; \quad \bar{a}_2 b = h_2; \quad \bar{a}_3 b = h_3. \quad (1.119)$$

Расстояния между отражающими плоскостями можно найти из обобщенного уравнения Вульфа — Брэгга:

$$2\bar{d} \sin \Theta = \lambda, \quad (1.120)$$

где $\bar{d}$ — усредненное значение межплоскостного расстояния.

Паракристаллические структуры с большими искажениями. Рассмотрим паракристаллическую решетку с координатами (в единицах периодов) p_1, p_2, p_3 . Пусть статистика смещений для такой решетки имеет вид

$$H_{p_1, p_2, p_3}(\mathbf{x} + \mathbf{x}_p) = \frac{1}{(2\pi\Delta^2 r_1 \Delta^2 r_2 \Delta^2 r_3)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{x_1}{\Delta r_1} \right)^2 + \left(\frac{x_2}{\Delta r_2} \right)^2 + \left(\frac{x_3}{\Delta r_3} \right)^2 \right] \right\}, \quad (1.121)$$

где

$$\mathbf{x}_p = p_1 \bar{\mathbf{a}}_1 + p_2 \bar{\mathbf{a}}_2 + p_3 \bar{\mathbf{a}}_3;$$

$$\Delta^2 r_i = |p_1| \Delta_i^2 x_i + |p_2| \Delta_i^2 x_i + |p_3| \Delta_i^2 x_i, \quad i = 1, 2, 3.$$

Можно считать, что функция $Z(\mathbf{x})$ приближается к постоянной величине, если статистика соседей в направлении $\bar{\mathbf{a}}_i$ так смазана, что ее ширина $\Delta r_i = \bar{\mathbf{a}}_i$. В этом случае выражение

$$\frac{\Delta^2 r_i}{|\bar{\mathbf{a}}_i|^2} = \frac{1}{|\bar{\mathbf{a}}_i|^2} = \frac{1}{|\bar{\mathbf{a}}_i|^2} \sum_{k=1}^3 |p_k| \Delta_k^2 x_i = 1 \quad (1.122)$$

определяет зону взаимодействия в направлении i ребра ячейки $\bar{\mathbf{a}}_i$. Следовательно, справедливо такое соотношение для количества периодов в зоне взаимодействия:

$$|p_k| = |\bar{\mathbf{a}}_i|^2 / \Delta_k^2 x_i. \quad (1.123)$$

Последнее означает, что если флуктуация вектора $\mathbf{a}_k$ в направлении i равна 20%, то $p_k = \pm 25$.

В свою очередь, в обратном пространстве функция $Z(\mathbf{b})$ приближается к постоянной величине, если выполняется условие

$$|h_k| \leq 0,35 (|\bar{\mathbf{a}}_i| / \Delta_k x_k). \quad (1.124)$$

На основании данного соотношения имеем, что для относительной флуктуации, равной 35% и выше, отдельные максимумы уже не существуют. Если относительные флуктуации расстояний между ближайшими соседями находятся в пределах 18—35%, то на кривой рассеяния можно наблюдать только рефлексы первого порядка и т. д.

Дифракционные картины, показанные на рис. 8, б соответствующим подобным паракристаллическим структурам сильно искаженного типа.

Общие дифракционные соотношения в случае простых паракристаллических структур сильно искаженного типа. Поскольку для искаженных структур максимум $|s^2|$ (b) в (1.107) значительно уже пиков Z (b), то можно записать:

$$I(\mathbf{b})_{b \neq 0} = I(\mathbf{b})_{\text{набл}} = N [\bar{f}_0^2(\mathbf{b}) + \bar{D}_0^2 \bar{f}_0^2(\mathbf{b}) (w(\mathbf{b}) - 1)] \quad (1.125)$$

и

$$Q(\mathbf{x}) = N [\bar{\rho}_0(\mathbf{x}) + \bar{H}_0 \bar{\rho}_0(\mathbf{x}) g_0(\mathbf{x})], \quad (1.126)$$

где

$$g_0(\mathbf{x}) = Z(\mathbf{x}) - \delta(\mathbf{x} - 0) - \frac{1}{v}.$$

Ввиду сферической симметрии картины рассеяния для изотропных объектов удобнее трехмерную проблему свести к одномерной, произведя усреднение соотношений (1.125) и (1.126) по всем ориентациям в пространстве. Тогда, принимая для упрощения $H(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x} - 0)$ и $D(\mathbf{b}) = 1$, и учитывая, что в одноатомном случае $\bar{f}^2(u) = \bar{f}^2 = f_u^2(u)$, получаем:

$$i(u) = I(u)_{\text{набл}} - N f_0^2(u) = N [f_0^2(u) (w(\mathbf{b}) - 1)]. \quad (1.127)$$

Здесь и далее пунктирная черта (...) обозначает усреднение по ориентациям. В частности, усреднение в $\mathbf{x}$ -пространстве дает:

$$g_0(r) = Z(\mathbf{x}) - \delta(\mathbf{x} - 0) - \frac{1}{v_0} = g(r) - \frac{1}{v_0}. \quad (1.128)$$

Функции $g_0(r)$ и $g(r)$ были введены Цернике и Принсом [45].

Рассмотрим Фурье-преобразование $g_0(r)$:

$$i(u) = N f_0^2(u) \mathcal{F}_{\text{сф}} \left[Z(\mathbf{x}) - \delta(\mathbf{x} - 0) - \frac{1}{v_0} \right]; \quad (1.129)$$

здесь $\mathcal{F}_{\text{сф}}$ — оператор сферически симметричного преобразования Фурье. Используя полярные координаты r , Θ и φ , получаем:

$$\begin{aligned} i(u) &= N f_0^2(u) \iiint_{v_x} g_0(r) \exp(-2\pi i(\mathbf{b}\mathbf{x})) dv_{\mathbf{x}} = N f_0^2(u) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\Theta \times \\ &\times \int_0^{\infty} g_0(r) \exp(-2\pi i u r \cos \Theta) r^2 \sin \Theta dr = N f_0^2(u) 2\pi \int_0^{\infty} r^2 g_0(r) dr \times \\ &\times \int_{-1}^1 (-1) \exp(-2\pi i u r \xi) d\xi = N f_0^2(u) 2\pi \int_0^{\infty} r^2 g_0(r) \frac{\sin(2\pi u r)}{\pi u r} dr, \end{aligned}$$

где $dv_{\mathbf{x}} = dx_1 dx_2 dx_3 = r^2 \sin \Theta d\Theta d\varphi dr$, $(\mathbf{b}\mathbf{x}) = ur \cos \Theta$,

$$\xi = \cos \Theta. \quad (1.130)$$

Из выражения (1.130) имеем

$$\frac{i(u)}{Nf_0^2(u)} = \frac{2}{u} \int_0^{\infty} r g_0(r) \sin(2\pi ur) dr. \quad (1.131)$$

Используя оператор обратного сферически симметричного преобразования Фурье, функцию $g_0(r)$ можно выразить через $i(u)$:

$$g_0(r) = \frac{2}{r} \int_0^{\infty} (ui(u) \sin(2\pi ur) / Nf_0^2(u)) du. \quad (1.132)$$

Учитывая, что $g(r) = g_0(r) + \frac{1}{v}$, можно записать:

$$4\pi r^3 g(r) = 4\pi r^3 \bar{\rho} + 8\pi r \int_0^{\infty} u \frac{i(u)}{Nf_0^2(u)} \sin(2\pi ur) du, \quad (1.133)$$

где $\bar{\rho} = \frac{1}{v}$.

Напомним, что соотношения (1.131) — (1.133), общепринятые в структурном анализе жидких и аморфных тел, дают полные сведения о распределении атомных центров в случае «простых» жидких и аморфных тел, т. е. при следующих условиях:

- а) вещество содержит атомы одного сорта, т. е. $f_0^2 = \bar{f}_0^2 = f_0^2(u)$;
- б) отсутствуют всевозможные ассоциаты атомов, в том числе молекулы и надмолекулярные образования;
- в) исследуемое вещество изотропно;
- г) объем зоны взаимодействия значительно меньше облучаемого объема вещества;
- д) значения $f_0^2(u)$ хорошо известны из независимых данных;
- е) рассматривается область обратного пространства вне зоны объемного рассеяния.

При выполнении перечисленных условий функция радиального распределения центров атомов, определенная в (1.133), соответствует распределению атомных центров вокруг центра одного произвольно выбранного атома, т. е. в данном случае статистика расстояний $Z(x)$ может быть сведена к парциальной статистике $Z_k(x)$.

Напротив, если рассматривается вещество, которое обнаруживает эффекты сегрегации атомов, то выражение (1.133) более не соответствует парциальной статистике $Z_k(x)$, поскольку число ближайших соседей не одинаково для атомов, находящихся внутри их агрегата и на внутренних поверхностях. В таком случае функция радиального распределения формально верна, однако из нее нельзя извлечь необходимой информации о строении вещества посредством прямого анализа.

При наличии эффектов сегрегации атомов на основании общих дифракционных соотношений можно записать функцию интенсив-

ности для кластера в следующем виде:

$$\overline{f_c^2(b)} = N_0 [\overline{f_0^2(b)} - \overline{f_0^2(b)} (\omega_0(b) - 1)] + I_c(b); \quad (1.134)$$

здесь $I_c(b)$ — объемное рассеяние кластера, которое, в противоположность дебаевскому объемному рассеянию вещества, часто лежит хотя и на малых, но все еще наблюдаемых углах рассеяния. Интенсивность рассеяния всем образом при этом на основании общих дифракционных соотношений можно выразить следующим образом:

$$I(u)_{\text{набл}} = N_c [\overline{f_c^2(b)} + \overline{f_c^2(b)} (\omega_c(b) - 1)]. \quad (1.135)$$

Для практического использования выражения (1.135) с целью определения функции $\omega_c(b)$ и, соответственно, функции распределения центров кластеров, требуется независимое определение функций $\overline{f_c^2(b)}$ и $\overline{f_c^2(b)}$. Очевидно, последнее может быть осуществлено двумя путями. Либо расчетом этих функций посредством использования известных значений межатомных расстояний, либо экспериментально, на веществе, в котором данные кластеры случайно ориентированы и образуемая решетка совершенно аморфна. Для последнего случая функция интенсивности приобретает вид:

$$I(u)_{\text{набл}} = N_c N_0 [\overline{f_0^2(b)} + \overline{f_0^2(b)} (\omega_0(b) - 1)] + N_c I_c(u). \quad (1.136)$$

Общие дифракционные соотношения для молекулярных паракристаллических структур сильно искаженного типа. Функция распределения центров молекул. Если в исследуемых соединениях имеется особый тип атомных агрегатов — молекулы, то положение становится намного более сложным, чем в случае простых жидкостей. Рассмотрим дифракционные соотношения для таких веществ в предположении, что выполняются следующие условия: 1) атомы внутри молекул сохраняют сферически симметричное распределение электронной плотности; 2) молекулы односортны; 3) зона взаимодействия молекул намного меньше облучаемого объема вещества; 4) молекулы не изменяют своих конформаций.

Указанные условия выполняются для многих низкомолекулярных жидких и аморфных соединений. Применение общих дифракционных соотношений к подобным системам требует учета их следующих особенностей:

а) положение атомов внутри кластеров-молекул не подчиняется какой-либо априорной статистике; в данном случае межмолекулярные расстояния для молекул определенного сорта обусловлены химической природой вещества;

б) для каждой пары атомов характерны колебания, обуславливающие изменения равновесных межатомных расстояний в небольших пределах; амплитуда таких колебаний зависит от жесткости связей и валентных углов молекулы;

в) зона взаимодействия для кластера-молекулы ограничена только его объемом.

На основании изложенного видно, что выражение для кластера-молекулы (1.104) идентично следующему:

$$\tilde{\rho}_c(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^M \tilde{\rho}_i(\mathbf{x}) + \sum_{i \neq k}^M \sum_{k}^M \tilde{A}_{ik}(\mathbf{x}) \tilde{\rho}_i(\mathbf{x}) \tilde{\rho}_k(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i + \mathbf{x}_k), \quad (1.137)$$

а соотношение (1.105) — соответственно:

$$f_c^2(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^M f_i^2(\mathbf{b}) + \sum_{i \neq k}^M \sum_{k}^M D_{ik}^2(\mathbf{b}) f_i f_k^* \exp[-2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_k)]; \quad (1.138)$$

здесь $\tilde{A}_{ik}(\mathbf{x})$ — смещения межатомных расстояний от равновесных величин; D_{ik}^2 — фактор этих смещений; M — число атомов в молекуле.

Если вещество находится в состоянии идеального газа, то центры молекул образуют аморфную, совершенно разупорядоченную решетку, и для функции интенсивности можно записать:

$$I(u)_{\text{набл}} = N_c \tilde{f}_c^2 = N_c \left\{ \sum_{i=1}^M \tilde{f}_i^2 + \sum_{i \neq k}^M \sum_{k}^M D_{ik}^2 f_i f_k^* \exp[-2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_k)] \right\}. \quad (1.139)$$

В этом выражении, в отличие от (1.136), интерференционные межатомные эффекты и вклад, обусловленный формой кластера, не разделены.

Учитывая, что $r = |\mathbf{x}|$ и $r_{ik} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_k|$ и принимая во внимание, что $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i + \mathbf{x}_k) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - r_{ik})$, а также что

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i + \mathbf{x}_k)] &= \int_0^\infty \frac{4\pi r^2}{4\pi r_{ik}^2} \delta(r - r_{ik}) \frac{\sin(2\pi u r)}{2\pi u r} dr = \\ &= \frac{\sin(2\pi u r_{ik})}{2\pi u r_{ik}}, \end{aligned} \quad (1.140)$$

из (1.139) имеем:

$$I(u)_{\text{набл}} = N_c \left\{ \sum_{i=1}^M f_i^2(u) + \sum_{i \neq k}^M \sum_{k}^M D_{ik}^2 f_i f_k^* \frac{\sin(2\pi u r_{ik})}{2\pi u r_{ik}} \right\}. \quad (1.141)$$

Если принять, что

$$A_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \Delta_i^2 x} \exp\left[-\frac{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}{2\Delta_i^2 x}\right],$$

то

$$D_i(\mathbf{b}) = \exp[-2\pi^2(\mathbf{b}_1^2 + \mathbf{b}_2^2 + \mathbf{b}_3^2)\Delta_i^2 x].$$

Тогда функция интенсивности молекулярного газа принимает вид

$$\begin{aligned} I(u)_{\text{набл}} &= N \left\{ \sum_{i=1}^M f_i^2(u) + \sum_{i \neq k}^M \sum_{k}^M f_i(u) f_k(u) \exp[-4\pi r^2 u^2 \Delta_i^2 r_{ik}] \times \right. \\ &\quad \left. \times \frac{\sin(2\pi u r_{ik})}{2\pi u r_{ik}} \right\}. \end{aligned} \quad (1.142)$$

Для конденсированного состояния вещества (жидкие и аморфные молекулярные тела) из (1.107) следует:

$$I(u)_{\text{набл}} = N_c [f_c^2(b) - f_c(b)^2 D_0^2(w(b) - 1)]. \quad (1.143)$$

Если центры молекул образуют паракристаллическую решетку, то для нахождения функции $\omega(b)$, а значит, и статистики молекулярных центров необходимо определить $f_c^2(b)$. Смысл этой процедуры состоит в том, что мы рассматриваем исследуемую систему как состоящую из молекул, беспорядочно ориентированных друг относительно друга.

Пусть распределение плотности относительно центра молекулы имеет вид

$$\rho_c(x-0) = \sum_{l=1}^M A_{0l} \rho_{0l}(x-x_{0l}) = \sum_{l=1}^M \rho_{0l}(\bar{x}) \delta(x-\bar{x}_{0l}) A_{0l}(\bar{x}), \quad (1.144)$$

где x_{0l} — расстояние от молекулярного центра до l -го атома. В таком случае для $f_c(u)$ имеем:

$$f_c(u) = \sum_{l=1}^M f_l(b) \exp[-2\pi i(bx_{0l})] D_{0l} = \sum_{l=1}^M f_l(u) \frac{\sin(2\pi ur_{0l}) D_{0l}}{2\pi ur_{0l}}; \quad (1.145)$$

здесь $r_{0l} = |x_{0l}|$. Если принять в первом приближении $D_{0l} \approx 1$, то для $f_c(b)^2$ получаем:

$$f_c(b)^2 = F_i^2(u) = \sum_i \sum_k f_i f_k \frac{\sin(2\pi ur_{0i})}{2\pi ur_{0i}} \cdot \frac{\sin(2\pi ur_{0k})}{2\pi ur_{0k}}. \quad (1.146)$$

В результате соотношение (1.143) переходит в следующее:

$$I(u)_{\text{набл}} = N_c [f_c(u)^2 + F_i^2(u)i(u)]. \quad (1.147)$$

Посредством Фурье-преобразования $i(u)$ получаем функцию радиального распределения молекулярных центров:

$$4\pi r^2 g_M(r) = 4\pi r^2 \bar{\rho}_M + 8\pi r \int_0^\infty ui(u) \sin(2\pi ur) du. \quad (1.148)$$

Последнее соотношение совпадает с соответствующими выражениями, полученными в работах [19, 22, 25]. Ограниченный характер изложенного метода определения функций молекулярных центров очевиден:

— выражение (1.148) пригодно для описания системы в отсутствии корреляции между ориентациями отдельных молекул; поэтому ни к ассоциированным жидким и аморфным телам, ни к молекулам, форма которых далека от сферической, его применять нельзя;

— из (1.146) видно, что если молекулы исследуемого соединения не имеют в центре атома с достаточно высоким количеством электронов, возможна расходимость интеграла (1.148).

Следовательно, для изучения жидких и аморфных молекулярных тел метод функций молекулярных центров, как правило, мало эффективен.

Дифракционные соотношения для атомных центров сильно искаженной молекулярной паракристаллической решетки. Несмотря на то, что в общем случае прямое решение задачи нахождения распределения молекулярных центров затруднительно, понятие паракристаллической решетки молекул все же представляется наиболее конструктивным для описания структуры слабоупорядоченных молекулярных систем. При этом в первом приближении можно исходить из идеальной паракристаллической решетки с периодами $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$.

Если в качестве структурной единицы подобной решетки выбрать ячейку с определенным распределением плотности $\rho_c(\mathbf{x})$, состоящую из одной или нескольких молекул, становится ясным, что паракристаллическую решетку вещества можно сконструировать, используя соотношения (1.98) — (1.103).

Теперь предположим, что для исследуемого жидкого или аморфного молекулярного соединения известны как распределение плотности внутри ячейки, так и параметры паракристаллической решетки. На основании этих данных нетрудно рассчитать распределение атомных центров в данном веществе. А при наличии экспериментальных значений функции распределения расстояний между атомными центрами, можно, используя пробные модели паракристаллической молекулярной решетки, как угодно близко подойти к нахождению реальных параметров паракристаллической структуры.

Рассмотрим функцию $Z(\mathbf{x})$ для системы N точек, каждая из которых имеет определенный вес. Принимая для простоты $|\bar{D}_0|^2 = 1$, на основании (1.107) функцию интенсивности такой системы запишем в виде

$$I(\mathbf{b})_{\text{набл}} = N \left\{ \bar{f}^2(\mathbf{b}) + \bar{f}^2(\mathbf{b}) \sum_i^n \sum_j^n \frac{f_i f_j}{\bar{f}^2} (w(\mathbf{b})_{ij} - 1) \right\}, \quad (1.149)$$

где n — число атомов в веществе; w_{ij} — функция $w(\mathbf{b})$ для атомов типа i и j . Если ввести обозначение

$$F_{ij}(u) = f_i(u) f_j(u) / \bar{f}^2(u), \quad (1.150)$$

то для функции $i(u)$ получаем:

$$i(u) = N \bar{f}^2 \sum_i^n \sum_j^n F_{ij}(u) (w_{ij}(\mathbf{b}) - 1). \quad (1.151)$$

Для функции распределения атомов сорта j относительно атомов сорта i имеем:

$$g_{ij,0}(r) = \mathcal{F}_{\text{сф}}^{-1} [w(\mathbf{b})_{ij} - 1] = \mathcal{F}_{\text{сф}}^{-1} \left[\frac{i_{ij}(u)}{N \bar{f}^2} \right]. \quad (1.152)$$

В свою очередь, для функции $G_0(r)$, равной $Z(x) - \delta(x - 0) - \frac{1}{v_0}$, можем записать:

$$G_0(r) = \mathcal{F}_{\text{сф}}[i(u)/N]. \quad (1.153)$$

В таком случае справедливы следующие соотношения:

$$g_{ij,0}(r) = \frac{2}{r} \int_0^\infty u \frac{i_{ij}(u)}{N\bar{f}^2} \sin(2\pi ur) du \quad (1.154)$$

и

$$G_0(r) = \frac{2}{r} \int_0^\infty u \frac{i(u)}{N\bar{f}^2} \sin(2\pi ur) du; \quad (1.155)$$

естественно, что функция $i_{ij}(u)$ неизвестна, в то время как $i(u)$ — экспериментально определяемая функция. Для Фурье-преобразования $F_{ij}(u)$ имеем:

$$f_{ij}(r) = \mathcal{F}_1^{-1}[F_{ij}(u)] = 2 \int_0^\infty F_{ij}(u) \cos(2\pi ur) du. \quad (1.156)$$

Следовательно,

$$G_{ij,0}(r) = \widehat{i_{ij}(r)} g_{ij,0}(r), \quad (1.157)$$

$$G_0(r) = \sum_{i,j}^n \widehat{i_{ij}(r)} g_{ij,0}(r). \quad (1.158)$$

Таким образом, экспериментально определяемая функция $G_0(r)$ является суммой взвешенных сверток расстояний между атомами i и j функции $\widehat{i_{ij}(r)}$. Для веществ с атомами одного сорта $F_{ij}(u)$ вырождается в прямую $F_{ij}(u) = 1$, а $\widehat{i_{ij}(r)}$, соответственно, в δ -функцию. Только при этом оказывается справедливым выражение

$$G_0(r) = G_{ij,0}(r) = g_{ij,0}(r) = g_0(r). \quad (1.159)$$

В общем случае атомов различного сорта функции радиального распределения расстояний между центрами атомов определяется так:

$$4\pi r^2 G(r) = 4\pi(r)^2 \bar{\rho} + 4\pi r^2 G_0(r). \quad (1.160)$$

Функция $F_{ij}(r)$, как видно из (1.151), определяет вес вклада каждого межатомного расстояния в функцию $G(r)$. Если для функции $F_{ij}(r)$ определить средние значения во всей области обратного пространства, окажется, что для пары атомов i и j она приблизительно пропорциональна произведению числа электронов в этих атомах. Таким образом, при условии $\overline{F_{ij}(u)} = \text{const}$ имеем:

$$G_{ij,0}(r) = \overline{F_{ij}} \delta(r - 0) \widehat{g_{ij,0}(r)} = \overline{F_{ij}} g_{ij,0}(r) \quad (1.161)$$

и

$$G_0(r) = \sum_{i,j}^n \overline{F_{ij}} g_{ij,0}(r). \quad (1.162)$$

Естественно, что соотношения (1.161) и (1.162) выполняются только приближительно.

Особенности применения дифракционных соотношений для атомных центров сильно искаженной паракристаллической решетки высокомолекулярных соединений. Представляется очевидным, что особенности полимерных материалов, связанные с большим молекулярным весом и большой длиной полимерных цепей, а также их гибкостью, не вносят существенных усложнений в нахождение экспериментальных кривых распределения атомных центров $4\pi r^2 G(r)$ на основании данных рассеяния. Точно так же, как и в случае низкомолекулярных соединений, мы получаем в результате выполнения соответствующих расчетов сферически симметричную функцию расстояний между приблизительно точечными взвешенными центрами атомов. Однако для высокомолекулярных соединений необходимо конкретизировать само понятие паракристаллической решетки.

Известно, что в кристаллах на основе гибких полимерных цепей характерно сохранение определенного конформационного состояния отрезков этих цепей длиной до нескольких сотен ангстремов [30]. Находящиеся в таких стабильных конформациях цепи упаковываются в регулярную кристаллическую решетку с определенными величинами периодов в поперечном направлении (a_1 и a_2) и вдоль цепи (обычно, a_3).

Разрушение дальней упорядоченности в жидком или аморфном состоянии гибкоцепных полимеров связано, прежде всего, с появлением новых конформационных состояний полимерных цепей [46]. Последнее сопровождается нарушением упорядоченной упаковки фрагментов макромолекул. Описывая строение подобных полимеров в рамках паракристаллических структур с большими искажениями второго рода, можно рассматривать паракристаллические решетки, состоящие из небольших фрагментов цепей и в соответствии с этим выбирать элементарную ячейку решетки. Затем на основании определенной статистики ребер имеется возможность сконструировать всю паракристаллическую решетку полимера и рассчитать для нее функцию расстояний между атомными центрами. Критерием справедливости выбранной модели паракристаллической решетки полимера, как и в случае низкомолекулярных жидких и аморфных тел, является близость экспериментальной и расчетной функций межатомных расстояний.

Количественные соотношения для формы максимумов кривых радиального распределения и их зависимость от условий эксперимента. Если статистику решетки $Z_r(x)$ рассматривать в гауссовском приближении, то для максимума кривой радиального распределения (1.133), соответствующего точке ρ паракристаллической решетки, получим выражение в виде одномерного пика [47]:

$$G_\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi\rho\beta^2}} \exp\left[-\frac{(x-x_\rho)^2}{\rho\beta^2}\right] \quad (1.163)$$

либо пика сферически симметричной функции [47]:

$$4\pi r^2 H_p(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi p} \beta r_p} \left\{ \exp \left[-\frac{(r-r_p)^2}{p\beta^2} \right] - \exp \left[-\frac{(r+r_p)^2}{p\beta^2} \right] \right\}, \quad (1.164)$$

где $x_p = px_1$; $r_p = pr_1$; β — параметр статистики смещений.

Багчи показал [47], что функция $4\pi r^2 H_p(r)$ в большей степени соответствует виду максимума кривых распределения, чем $G_p(x)$. Однако ограничение объема экспериментальных данных рассеяния предельной величиной вектора обратного пространства, равной $u_0 \leq 2/\lambda$, может существенно изменить вид зависимостей (1.163) и (1.164), поскольку функция радиального распределения при этом рассчитывается уже не по выражениям вида (1.133), а с учетом конечной величины верхнего предела интегрирования u_0 :

$$4\pi r^2 g(r)_{\text{эксп}} = 4\pi r^2 \bar{\rho} + 8\pi r \int_0^{u_0} \frac{u i(u)}{N f^2} \sin(2\pi u r) du. \quad (1.165)$$

Если ввести функцию формы в обратном пространстве вида:

$$G_a(u) = \begin{cases} 1 & \text{при } u \leq u_0, \\ 0 & \text{при } u > u_0, \end{cases} \quad (1.166)$$

тогда выражение (1.165) можно переписать в виде

$$4\pi r^2 g(r)_{\text{эксп}} = 4\pi r^2 \bar{\rho} + 8\pi r \int_0^{u_0} \frac{u i(u)}{N f^2} G_a(u) \sin(2\pi u r) du. \quad (1.167)$$

Используя теорему о Фурье-преобразовании свертки двух функций, имеем:

$$(r g(r)_{\text{эксп}}) = (r g(r)) \widehat{g_1(r)}, \quad (1.168)$$

где $g_1(r) = \frac{\sin(2\pi u_0 r)}{\pi r}$. Хоземанн показал [4], что функция $g_1(r)$ не искажает вида функции $g(r)$ при условии, что

$$p\beta > \frac{1}{2.7u_0}. \quad (1.168, a)$$

В этом случае выражения (1.133) и (1.165) равносильны. При меньших величинах $p\beta$ необходимо принимать во внимание так называемый эффект обрыва. Известно, что последний создает проблемы при анализе функций радиального распределения даже в случае простых жидкостей [48, 23]. При изучении структуры молекулярных жидкостей в некоторых случаях был с успехом применен метод идеальных пиков [49, 50], который позволяет произвести расчет профиля максимума функции радиального распределения, соответствующего вкладу определенной пары атомов при автоматическом учете эффектов обрыва. В применении к сложным системам жидкого или аморфного типа особенности данного метода состоят в следующем. Из соотношений (1.156) — (1.158) видно, что максимум функции ра-

диального распределения многоатомных жидких и аморфных тел для пары атомов i и j определяется сверткой функции типа (1.163) или (1.164) с функцией типа (1.156), рассчитанной при экспериментальной величине верхнего предела интегрирования $u_0 = u_{\text{эксп}}$. На основании этого получаем такое выражение для оценки соответствующего вклада в функцию радиального распределения:

$$T_{ij}(x) = \int_0^{u_{\text{эксп}}} F_{ij}(u) \cos(2\pi u(x - x_{ij})) e^{-2\pi^2 u^2 \beta_{ij}^2} du \quad (1.169)$$

или для сферически симметричного пика —

$$T_{ij}(r) = \frac{r}{r_{ij}} \int_0^{u_{\text{эксп}}} F_{ij}(u) \{ \cos(2\pi u(r - r_{ij})) - \cos(2\pi u(r + r_{ij})) \} e^{-2\pi^2 u^2 \beta_{ij}^2} du. \quad (1.170)$$

Приведенные выражения позволяют для пробной модели паракристаллической решетки многоатомных жидких или аморфных соединений производить расчет функции радиального распределения по формуле:

$$4\pi r^2 g(r) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N T_{ij}(r). \quad (1.171)$$

Очевидно, что соотношение (1.170) в большей степени отражает особенности максимума кривой радиального распределения, чем выражение типа (1.169).

Для получения кривых радиального распределения с помощью выражений типа (1.170) необходимо проводить намного более трудоемкие расчеты, чем потребовалось бы при использовании выражений типа (1.164). Поэтому, там где возможно, т. е. для структур, характеризующихся большими значениями параметров смещения, целесообразнее использовать соотношения типа (1.164) с учетом весов соответствующих вкладов для многоатомных систем по соотношению (1.161).

Малоугловое рассеяние. Особенности малоугловых рентгенограмм. В соответствии с общепринятыми взглядами, областью малоуглового рассеяния является область обратного пространства, соответствующая углам рассеяния от нескольких минут (иногда даже секунд) до нескольких (обычно 5—6) градусов. В аспекте теории дифракции между так называемым широкоугловым и малоугловым рассеянием абсолютно никаких различий не имеется. Как было показано выше, дифракционные эффекты во всей области обратного пространства могут быть описаны на основе общих дифракционных соотношений типа (1.104) — (1.107). Причиной особого подхода к интерпретации некоторых эффектов малоуглового рассеяния скорее является необычный вид дифракционной картины. В основном это относится к диффузному рассеянию рентгеновских

лучей под малыми углами. Особенностью картин диффузного рассеяния является быстрый спад интенсивности по мере удаления от первичного пучка. В некоторых случаях спад является совершенно монотонным. Иногда на соответствующих кривых появляются перегибы или очень размытые максимумы интенсивности. Дискретное малоугловое рассеяние, а отличие от диффузного, характеризуется наличием одного или нескольких хорошо выраженных максимумов. По виду соответствующие кривые очень близки к типичным для паракристаллических структур искаженного типа кривым рассеяния в широких углах.

Проанализируем особенности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на количественной основе общих дифракционных соотношений.

Идентификация отдельных вкладов в малоугловое рассеяние гетерогенной системы. Рассмотрим гетерогенную систему, характеризующуюся наличием двух уровней организации материи. Пусть на первом из них ячейки размерами порядка нескольких ангстремов объединены в паракристаллическую решетку, атомную или молекулярную. На втором структурном уровне ячейками являются ограниченные в пространстве «кусочки» первичной паракристаллической решетки. Размеры соответствующих элементов — десятки — сотни ангстремов. Очевидно, что эти «кусочки» являются надмолекулярными образованиями, которые образуют суперрешетку, простирающуюся уже на весь облучаемый объем образца.

Из соотношения (1.105) следует, что выражение для интенсивности рассеяния одним каким-либо элементом суперрешетки, содержащей N_r ячеек, $f_c^2(\mathbf{b})$ имеет следующий вид:

$$f_c^2(\mathbf{b}) = N_r (|\bar{f}_0|^2 - |\bar{f}_0|^2) + \frac{1}{v_r} |\bar{f}_0|^2 \omega_0(\mathbf{b}) |\bar{S}_c|^2 + \frac{1}{v_r^2} |\bar{f}_0|^2 |S_c|^2. \quad (1.172)$$

Каждое слагаемое в этом выражении дает определенный вклад в рассеяние под малыми углами. Из (1.71), (1.90) и (1.91) видно, что вклад первого члена почти не зависит от угла рассеяния в области малых углов. Таким образом, при очень малых углах для первого слагаемого справедливо:

$$I_1(\mathbf{b}) = N_r (|\bar{f}_0|^2 - |\bar{f}_0|^2) = N_r \Delta^2 N_0, \quad (1.173)$$

где N_0 — число электронов в одной ячейке.

Вклад второго слагаемого в малоугловой области количественно выражается (см. (1.90)):

$$\lim_{b \rightarrow 0} I_2(\mathbf{b}) = \frac{1}{v_r} |\bar{f}_0|^2 \omega_r |\bar{S}_c|^2 = N_r \left(\frac{\Delta^2 v_r}{v_r^2} \right) = \Delta^2 N_r \bar{N}_0^2. \quad (1.174)$$

В целом два первых слагаемых обуславливают возникновение интенсивности рассеяния, пропорциональной среднему квадрату флуктуаций числа электронов в объеме паракристаллита, т. е. струк-

турного элемента суперрешетки:

$$\lim_{b \rightarrow 0} (I_1(b) + I_2(b)) = N_r \Delta^2 N_0 + \bar{N}_0^2 \Delta^2 N_r = \Delta^2 M(v), \quad (1.175)$$

где $M(v)$ — число электронов в паракристаллите.

Третья компонента в (1.172) соответствует объемному рассеянию, которое определяется размерами паракристаллита (его функцией формы). Поскольку $f_0(0) = \int \rho_0(x) dv_x = N_0$, а $\bar{\rho} = N/v_r$, то для третьего слагаемого имеем:

$$I_3 = \bar{\rho}^2 |S_c|^2. \quad (1.176)$$

Как известно, для амплитуды формы $S_c(b)$ справедливо соотношение [4]:

$$S(u) = S(b) = v_c \exp\left(-\frac{2}{3} \pi^2 A^2 u^2\right), \quad (1.177)$$

где $A^2 = \frac{1}{v_c} \int (x - \bar{x})^2 S(x) dv_x$ — радиус вращения паракристаллита.

На основании (1.177) получаем:

$$f_c^2(u) = f_c^2(b) = \bar{\rho}^2 v_c^2 \exp\left(-\frac{4}{3} \pi^2 A^2 u^2\right). \quad (1.178)$$

Поскольку для радиуса вращения справедливо соотношение $R^2 = \frac{5}{3} A^2$, то для интенсивности рассеяния элементом суперрешетки имеем:

$$f_c^2(u) = N_0^2 \exp(-4\pi^2 u^2 R^2/5). \quad (1.179)$$

Это соотношение описывает монотонное уменьшение интенсивности рассеяния по мере увеличения угла. Если протяженность паракристаллита составляет в среднем N_k периодов, то функция (1.179) простирается в области обратного пространства на расстояние, в N_k раз меньшее, чем два первых слагаемых в (1.172). Таким образом, различные вклады в (1.172) можно, в принципе, разделить.

Проанализируем теперь общие дифракционные соотношения для всей суперрешетки в целом. При условии, что картина рассеяния суперрешеткой характеризуется наличием одного-двух максимумов интенсивности, функция рассеяния имеет вид

$$I(b) = N_c |\bar{f}_c|^2 + N_c |\bar{f}_c|^2 (w_c(b) - 1) + I_c; \quad (1.180)$$

здесь $|\bar{f}_c|^2$ соответствует усреднению рассеяния всеми элементами суперрешетки, т. е. усреднению функции вида (1.172) для всех ее элементов. Второе слагаемое в (1.180) описывает интерференцию излучения, рассеянного различными элементами суперрешетки, а I_c — объемное рассеяние всего облучаемого объема образца. Два первых слагаемых дают вклад в область, определенную нами как область малоуглового рассеяния, а третье — в область очень малых, уже не регистрируемых на практике углов.

Соотношения (1.172) — (1.180) исчерпывают все вклады гетерогенной структуры в область малоугловой дифракции. Как видим,

для описания этих вкладов не имеется принципиальных затруднений. Последнее, однако, справедливо при условии, что вид элементов суперрешетки достаточно хорошо определен. Этот вопрос, очевидно, следует рассмотреть более подробно.

Диффузное малоугловое рассеяние. Полидисперсность частиц. До тех пор, пока мы имеем дело со структурными элементами паракристаллических решеток типа атомов или молекул, мы можем быть уверены в их идентичности, обусловленной их химической индивидуальностью. Совсем другое дело, когда структурными элементами решетки являются надмолекулярные образования. При этом становится вероятным образование частиц гетерогенной структуры, размеры и плотность упаковки которых изменяются в широком диапазоне.

Представим себе гетерогенную систему, в которой микрообласти приблизительно сферической формы и различной величины более или менее равномерно распределены по всему объему. Такая структура, если она удовлетворяет соотношению (1.97), также образует решетку, которая, однако, при больших различиях размеров составляющих ее элементов не подходит под определение идеальной паракристаллической решетки либо паракристаллической решетки общего типа. Она представляет собой совершенно разупорядоченную структуру аморфного типа.

Введем для подобных систем некоторые полезные определения. Пусть $H(y)$ — функция распределения структурных элементов по радиусам, такая, что средний объем частицы $\bar{v}_y$ записывается так:

$$\bar{v}_y = \int v_y(y) H(y) dy. \quad (1.181)$$

Тогда часть общего объема системы, занимаемого частицами радиуса y , может быть описана функцией распределения $M(y)$:

$$M(y) = v_y(y) H(y) / \bar{v}_y, \quad (1.182)$$

представляющей собой функцию распределения объемов или масс частиц. Обычно для $M(y)$ принимают распределение Максвелла [4]. Плотность упаковки частиц гетерогенной системы определим следующим образом:

$$\varphi = N_a \bar{v}_y / v = \bar{v}_y / v_r, \quad (1.183)$$

где N_a — число частиц в аморфной решетке; v — объем решетки, v_r — объем решетки, приходящийся на одну частицу.

При усреднении по $M(y)$ получаем:

$$\begin{aligned} \bar{y} &= \int_0^{\infty} y M(y) dy, \\ \bar{y}^2 &= \int_0^{\infty} y^2 M(y) dy. \end{aligned} \quad (1.184)$$

На основании (1.184) можно определить полидисперсность частиц в виде отношения

$$g_v = \Delta y / \bar{y}, \quad (1.185)$$

где $\Delta y = \sqrt{\overline{y^2} - \bar{y}^2}$. Относительная полидисперсность $g_{отн}$ в таком случае записывается так:

$$g_{отн} = g_v / \varphi. \quad (1.186)$$

Если известна статистика $H(y)$, то рассеяние системой беспорядочно расположенных частиц можно найти по выражению:

$$I_p(u) = N_c |\bar{f}_c|^2 = N_c \int f_c^2(y, u) H(y) dy. \quad (1.187)$$

Для рассеяния одним структурным элементом системы полидисперсных частиц из (1.178) видим, что зависимость $\ln(I_p(u))$ от u^2 представляет собой прямую линию, по наклону которой можно определить радиус вращения частицы. Однако, как следует из работы [4], для системы полидисперсных частиц при $g_v > 0,2$ для интервала интенсивности

$$I_p(u) < 0,1 I_p(0) \quad (1.188)$$

уже наблюдаются заметные отклонения указанной зависимости от прямой линии.

Анализ кривых малоуглового рассеяния диффузного типа. В настоящем случае для нас представляют интерес только те параметры гетерогенных систем, которые связаны с размерными характеристиками областей гетерогенности и их распределением по объему исследуемого материала. Поэтому предполагается, что вклады типа (1.175) из кривой малоуглового рассеяния удалены. Последнее сравнительно легко осуществить, так как соответствующая интенсивность рассеяния во всем интервале малых углов распределена практически равномерно.

Таким образом, объектом анализа является интенсивность рассеяния суперрешеткой гетерогенной системы:

$$I(b)_{набл} = N_c |\bar{f}_c|^2 + N_c |\bar{f}_c|^2 (\omega_c(b) - 1). \quad (1.189)$$

Как видим из (1.189), $I(b)_{набл}$ определяется суммарным рассеянием отдельными структурными элементами и интерференционным членом. К сожалению, не имеется объективного критерия разделения этих вкладов. Если вклад интерференционного члена пренебрежимо мал, можно работать в приближении независимого рассеяния элементами гетерогенной структуры. Наиболее доступной задачей здесь является задача нахождения среднего радиуса вращения данных элементов, т. е. областей гетерогенности. В этом случае для системы полидисперсных частиц в пределе нулевого угла имеем [4]:

$$\lim_{u \rightarrow 0} \frac{d \ln I_p(u)}{du^2} = -\frac{4}{5} \pi^2 \bar{y}^2 (1 + 6g_v^2) (1 + g_v^2), \quad (1.190)$$

т. е. радиус вращения равен:

$$\bar{A} = \frac{\lim_{u \rightarrow 0} \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \sqrt{\frac{-d \ln I_p(u)}{du^2}}}{\sqrt{(1 + 6g_v^2)(1 + g_v^2)}}. \quad (1.191)$$

Из соотношения (1.191) видим, что при $g_v = 0,2$ знаменатель в соответствующем выражении равен 1,13. Следовательно, величина $\bar{A}$ при этом всего на 13% меньше среднестатистического значения.

Анализируя зависимость $\ln I_p(u) = f(u^2)$ в пределе очень малых углов, можно определить также величину максимального радиуса областей гетерогенности $y_{\text{макс}}$ [4] по формуле:

$$y_{\text{макс}} = \frac{\sqrt{5}}{2\pi} \sqrt{-\lim_{u \rightarrow 0} \frac{d \ln(I_p(u))}{du^2}}. \quad (1.192)$$

Очевидно, что вопрос определения размеров областей гетерогенности для системы беспорядочно расположенных частиц в наиболее общем виде может быть решен посредством нахождения вида функции $H(y)$ в (1.187). В работе [51] показано, что последнее связано с решением системы нормальных уравнений метода наименьших квадратов. Ввиду сложности вычислительных процедур, подобные расчеты производятся на ЭВМ по специально разработанным программам [52].

Фурье-анализ кривых малоуглового рассеяния. Другой подход к анализу малоуглового рассеяния рентгеновских лучей основан на расчете функций корреляции. Для одной частицы гетерогенной системы можно записать следующее соотношение:

$$\frac{1}{v_c} \mathcal{F}^{-1}[|\ddot{\tilde{S}}_c|^2] = \frac{1}{v_c} \ddot{\tilde{S}}_c = \gamma_0(r), \quad (1.193)$$

здесь $\gamma_0(r)$ — функция корреляции, введенная Породом [53, 54] и представляющая собой вероятность того, что точка на расстоянии r в произвольном направлении от данной точки в частице находится

также в этой частице. Поскольку $\ddot{\tilde{S}}_c$ изменяется в пределах от v_c до 0, пределы изменения $\gamma_0(r)$ — от 0 до 1.

В приближении малых r для $\ddot{\tilde{S}}_c(x)$ справедливо уравнение

$$\ddot{\tilde{S}}_c(x) = v_c - qr, \quad (1.194)$$

где q — площадь проекции поверхности рассматриваемой частицы в направлении x . Усредняя q по всем ориентациям в пространстве, получаем:

$$\ddot{\tilde{q}} = \frac{1}{4} \hat{A},$$

где $\hat{A}$ — площадь поверхности частицы. При этих условиях для $\gamma_0(r)$ имеем:

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \gamma_0(r) dr = v_0 \quad (1.195)$$

и

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{\hat{A}_r}{4v_0} + \beta_2 r^2 + \dots \quad (1.196)$$

Учитывая, что

$$\frac{1}{v_0} |\dot{S}|^2 = \frac{2}{u} \int_0^u r \gamma_0(r) \sin(2\pi ur) dr,$$

в пределе больших u получаем:

$$\lim_{u \rightarrow \infty} \frac{1}{v_0} |\dot{S}|^2 = \frac{\hat{A}}{v_0 8\pi^3 u^4}. \quad (1.197)$$

При умножении обеих частей этого выражения на $v_0 \Delta \rho^2 N_c$, получаем

$$\lim_{u \rightarrow \infty} I(u) = \Delta \rho^2 S / 8\pi^3 u^4; \quad (1.198)$$

здесь $S = N_c \hat{A}$ — суммарная поверхность всех частиц гетерогенной структуры.

Таким образом, интенсивность на «хвосте» кривой малоуглового рассеяния зависит от величины суммарной поверхности областей гетерогенности и изменяется пропорционально u^{-4} (закон Порода) [53, 54].

Из (1.198) следует:

$$\frac{S}{4v\varphi(1-\varphi)} = \frac{\lim_{u \rightarrow \infty} 2\pi^3 u^4 I(u)}{4\pi \int_0^{\infty} u^2 I(u) du} = \frac{1}{l_p}, \quad (1.199)$$

где S/v — удельная внутренняя поверхность гетерогенной системы; l_p — параметр, характеризующий средние размеры областей гетерогенности;

$$l_1 = l_p / (1 - \varphi) \quad (1.199, a)$$

— размер микрообластей;

$$l_2 = l_p / \varphi \quad (1.199, б)$$

— расстояние между границами микрообластей.

Для Фурье-преобразования интенсивности малоуглового рассеяния произвольной системой можно записать такие соотношения:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1}[I(u) - I_c(u)] &= \overbrace{(\rho - \bar{\rho})}^2 = Q(r) - \bar{\rho}^2 \tilde{S}(\vec{x}) = \\ &= v \Delta \rho^2 \varphi (1 - \varphi) \gamma(r) = \langle \eta^2 \rangle v \gamma(r); \end{aligned} \quad (1.200)$$

здесь $\gamma(r)$ — функция корреляции для гетерогенной системы [55]; $\rho = \varphi \rho_1 + (1 - \varphi) \rho_2$; ρ_1, ρ_2 — плотности структурных элементов

и окружающей их среды соответственно;

$$\langle \eta^2 \rangle = \varphi (1 - \varphi) \Delta \rho^2 = \Delta \rho_c^2 - \quad (1.200, a)$$

средний квадрат флуктуации электронной плотности; $\eta(r) = \rho(r) - \bar{\rho}$. Как видим, функция $\gamma(r)$ отличается от функции $Q(r)$ только постоянным множителем. Эта функция по смыслу близка к функции корреляции для изолированной частицы $\gamma_0(r)$. Однако $\gamma(r)$ является менее определенной характеристикой, поскольку зависит от расстояний как внутри одной частицы, так и между точками, лежащими в различных частицах. Следовательно, при плотной упаковке областей гетерогенной структуры однозначная интерпретация функции $\gamma(r)$ становится затруднительной. Подобные затруднения возникают и в случае интерпретации функций распределения атомных центров для молекулярных или высокомолекулярных веществ.

Интегрирование функции корреляции позволяет определить полезную характеристику размера областей гетерогенности l_c , называемую расстоянием гетерогенности [53, 54]:

$$l_c = 2 \int_0^{\infty} \gamma(r) dr = \int_0^{\infty} u I(u) du / 2 \int_0^{\infty} u^2 I(u) du. \quad (1.201)$$

В случае систем сравнительно разбавленного типа l_c характеризует размеры областей гетерогенности. Для таких систем, зная функцию корреляции, можно рассчитать функции распределения частиц по размерам [51]. Обычно такие расчеты, как и при нахождении функций распределения посредством анализа кривых рассеяния разбавленных систем, проводят с помощью ЭВМ [52].

Малоугловое рассеяние для двухфазных систем с размытыми фазовыми границами. При рассмотрении малоуглового рассеяния гетерогенных систем до сих пор подразумевалось, что эти системы характеризуются наличием микрообластей различной плотности с резкими межфазными границами (так называемая идеальная гетерогенная структура). В таком приближении справедлив закон Порода. Однако анализ угловой зависимости интенсивности на «хвосте» кривых малоуглового рассеяния показывает, что для многих двухфазных систем закон Порода не выполняется [56, 57]. Отклонения от этой закономерности оказались связанными с наличием между областями гетерогенной структуры слоя конечной толщины с плавным изменением плотности, т. е. с размытием фазовой границы [57, 58].

Обозначим функцию размытия границы фаз через $h(r)$ [56]. Для распределения электронной плотности двухфазной структуры можно записать:

$$\rho(r) = \rho(r)_{ид} h(r), \quad (1.202)$$

где $\rho(r)_{ид}$ — распределение плотности в идеальной гетерогенной структуре. Тогда для функции интенсивности справедливо сле-

дующее:

$$I(u) = I(u)_{\text{нд}} H^2(u), (1.203)$$

где $H(u) = \mathcal{F}[h(r)]$.

Если ширина функции $h(r)$ мала по сравнению с размерами областей гетерогенности, то ширина $H(u)$ должна быть больше ширины $I(u)$, тогда влияние $H(u)$ максимально на хвосте кривой малоуглового рассеяния.

На рис. 9 показаны область межфазной границы (а) и функция прямоугольного вида (б) [57]. Для подобной функции размытия функция $H(u)^2$ имеет вид

$$H^2(u) = \frac{\sin^2(\pi Eu)}{(\pi Eu)^2}, (1.204)$$

а интенсивность рассеяния реальной структуры можно записать в виде соотношения

$$I(u) = I(u)_{\text{нд}} \frac{\sin^2(\pi Eu)}{(\pi Eu)^2} = \frac{C}{u^4} \frac{\sin^2(\pi Eu)}{(\pi Eu)^2}, (1.205)$$

где C — постоянная. Раскладывая $\sin(\pi Eu)$ в ряд и учитывая два первых члена этого разложения, получаем:

$$I(u) = C \left(\frac{1}{u^4} - \frac{\pi^2 E^2}{3u^6} \right). (1.206)$$

Толщину переходного слоя E можно найти, анализируя графическую зависимость $I(u)u^2 = f\left(\frac{1}{u^2}\right)$.

Таким образом, отклонения от закона Порода, наблюдаемые в случае гетерогенных систем с размытыми фазовыми границами, позволяют определить очень важную характеристику полимерных двухфазных материалов — толщину межфазного (межкомпонентного) переходного слоя.

На протяжении этой главы, мы, следуя Хоземанну и Багчи [4], проанализировали взаимосвязь картины рассеяния и расположения рассеивающих центров вещества. Можно отметить, что основные закономерности, связывающие строение вещества с функциями $I(b)$ и $Q(x)$ и рассмотренные первоначально для системы точечных частиц, остаются справедливыми для любого типа структур. Последнее позволяет существенно упростить рассмотрение сложных систем с различными уровнями структурной организации.

Следующим необходимым элементом при анализе структурного состояния вещества является понятие решетки. Распространение этого понятия на все структуры, независимо от степени их совершенства, дает возможность конструировать структуры любой про-

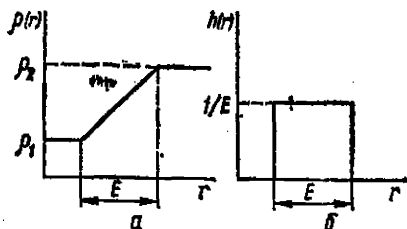


Рис. 9. Изменение электронной плотности в области межфазной границы (а), вид функции размытия для таких межфазных границ (б).

тяженности на основании сравнительно небольшого количества описывающих их параметров: строения элементов, центры которых образуют решетку, постоянных решетки и статистики смещений. Возможность широкого применения представлений о паракристаллах доказывают многочисленные примеры успешного изучения систем различной степени совершенства [59, 61]. Практически единственное существенное ограничение применимости понятия паракристаллической решетки, отмеченное Руландом [62], связано с невозможностью описания флуктуационного выражения функции интенсивности малоуглового рассеяния посредством любых паракристаллических структур.

Учитывая достаточную общность представлений о паракристаллическости применительно к полимерным системам различной степени совершенства и сложности, мы излагаем дальнейший материал, связанный с оригинальными исследованиями, на основе этих представлений.

ИЗУЧЕНИЕ БЛИЖНЕЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ В ЖИДКИХ И АМОРФНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Изучение структуры жидкого и аморфного состояния можно отнести к числу наиболее важных задач науки о полимерах. Несмотря на то, что этой проблеме в последнее время уделяется большое внимание, до сих пор не выработан единый подход к ее решению, а существующие представления о структурном состоянии подобных систем характеризуются принципиальными различиями.

Среди наиболее известных к настоящему времени моделей строения аморфных и жидких гибкоцепных полимеров необходимо отметить по крайней мере несколько. Прежде всего, это модель перекрывающихся статистических клубков (ПСК), предложенная Флори [26]. Она базируется на предположении об идентичности конформационных состояний гибкоцепных макромолекул в Θ -растворителе и в блочном полимере, т. е. на предположении о том, что характеризующиеся высокой термодинамической гибкостью макромолекулы приобретают в блоке, так же как и в Θ -растворителе, конформацию статистического клубка с гауссовским распределением сегментов. Поскольку только очень небольшая часть пространства, занимаемого макромолекулярным клубком, приходится на долю сегментов данной молекулы, следует сделать вывод о полном взаимном проникновении соседних клубков и возникновении сетки случайным образом распределенных «зацеплений». Таким образом, согласно модели ПСК, аморфные (жидкие) полимеры представляют собой однофазные системы, в которых отсутствует межмолекулярная упорядоченность. К настоящему времени результаты большого числа разнообразных исследований находят удовлетворительную интерпретацию в рамках модели ПСК. Исходя из этой модели можно, например, объяснить такие известные экспериментальные факты, как расширение области высокоэластичности с увеличением молекулярной массы, высокие значения коэффициентов диффузии газов в аморфном полимере, по сравнению с таковыми в кристаллическом. Данные малоугловой рентгено- и нейтронографии показывают, что среднеквадратичные размеры макромолекул в блоке совпадают с невозмущенными размерами макромолекул в Θ -растворителе с точностью до 10—15% [63—77]. Результаты исследований блочных

аморфных полимеров методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей указывают на отсутствие каких-либо характерных элементов надмолекулярной организации [78—85]. В соответствии с этим находятся данные по светорассеянию [86], свидетельствующие в пользу однофазности структуры блочных аморфных полимеров.

Модель ПСК послужила основой для создания молекулярно-статистической теории высокоэластичности. Применение ее основных положений к изучению свойств высокополимеров в концентрированных растворах, набухшем состоянии и расплаве оказалось очень успешным. Полученные в рамках молекулярно-статистической теории Флори среднеквадратичные характеристики макромолекул, такие как средний квадрат радиуса инерции, средний квадрат расстояния между концами цепей, средний квадрат дипольного момента и другие, находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими экспериментальными данными [87—97].

Наряду с экспериментальными данными, находящимися в полном соответствии с основными положениями (и вытекающими из них следствиями) модели ПСК, имеется, однако, целый ряд экспериментально наблюдаемых эффектов, не только не поддающихся объяснению в рамках этой модели, но и явно ей противоречащих. Например, с представлением о существовании сетки межмолекулярных зацеплений трудно согласовать факт высокой скорости кристаллизации жидких кристаллизующихся полимеров. Распутывание такой сетки должно было бы привести к более низким по сравнению с наблюдаемыми экспериментально, скоростям кристаллизации расплавов [98]. Не находит удовлетворительного объяснения в рамках модели ПСК и обнаруженный в некоторых работах неньютоновский характер изменения вязкости в области $M < M_{кр}$, т. е. в условиях отсутствия зацеплений [99, 100]. Трудны для интерпретации на основе этой модели высокие значения плотностей аморфных и жидких полимеров. Результаты широкоуголовых дифракционных исследований таких полимеров также противоречат представлениям об их «бесструктурности» [101—107].

Подобные экспериментальные факты часто трактуют как результат наличия в аморфных и расплавленных полимерах значительной доли упорядоченных областей.

Одной из первых моделей, базирующихся на представлении о сосуществовании в аморфных и жидких полимерах областей разной степени упорядоченности, была предложенная в середине пятидесятых годов В. А. Каргиным, Н. И. Китайгородским и Г. Л. Слонимским «пачечная» модель [31]. Для объяснения сравнительно близких величин плотности аморфных и кристаллических полимеров и наличия на рентгенограммах максимумов межмолекулярной интерференции авторы постулировали, что основными структурными элементами, из которых построены аморфные полимеры, являются ассоциаты макромолекул, «пачки». Макромолекулярные цепи в таких «пачках» уложены параллельно, т. е. в них сохраняется квазикристаллический порядок. В пространстве между «пачками» цепи полностью

разупорядочены, причем одна цепь может проходить через несколько таких областей «порядка» и «беспорядка». Таким образом, эта модель трактует аморфный (жидкий) полимер как двухфазную (с точки зрения структуры) систему, характеризующуюся наличием областей, обладающих структурой и соответственно плотностью, близкими к структуре и плотности кристаллического состояния, и предполагает определенное морфологическое сходство кристаллического и аморфного (жидкого) состояний гибкоцепных полимеров.

В рамках этой модели получили объяснение такие экспериментальные факты как сходство изотерм растяжения аморфных и кристаллических полимеров [108—110], явление структурной пластификации [111] и некоторых другие. Вместе с тем, явления высокоэластичности и вязкого течения, нашедшие полное отражение в модели ПСК, никак не укладываются в рамки «пачечной» модели. Это связано с фактически полной утратой в данной модели индивидуальности отдельной макромолекулы как статистического ансамбля, участвующего в тепловом движении. Таким образом, в модели молекулярных «пачек» преувеличивается роль структурного фактора в ущерб внутримолекулярным взаимодействиям, играющим главную роль в объяснении высокоэластических свойств полимеров. Против «пачечной» двухфазной модели в ее первоначальном варианте могут быть выдвинуты следующие соображения. Теоретический конформационный анализ гибкоцепных полимеров показывает, что кривая зависимости внутримолекулярной потенциальной энергии от углов вращения вокруг валентных связей в цепи имеет большое количество минимумов приблизительно равной глубины, разделенных небольшими потенциальными барьерами [112]. Следовательно, отдельные конформации связей, реализующиеся в кристаллическом состоянии, при плавлении не могут быть достаточно устойчивыми. Вероятность сохранения при этом стабильных «кристаллических» конформаций на достаточно протяженных отрезках молекулярной цепи сравнительно невелика.

Конформационный анализ, проведенный с помощью ИК-спектроскопии, показал, что в расплаве полиэтилена при 150°C отрезки макромолекулы с конформацией плоского зигзага содержат не более 2—7 связей [113], причем соотношение между T - и G -конформерами оказалось таким же, какое характерно для статистического клубка. Выводы об отсутствии протяженных регулярных участков были сделаны также на основании изучения рамановских спектров расплавов полиэтилена [114].

И, наконец, следует сказать, что один из основных аргументов авторов пачечной модели — невозможность объяснения высокой плотности аморфных и жидких параметров без приращения представления о сосуществовании двух структурных фаз, одна из которых имеет «кристаллическую» плотность, — оспаривается в настоящее время некоторыми исследователями. Так, в работах [115—121] с помощью машинного моделирования методом Монте — Карло показано, что при постепенном заполнении ограниченного

объема свободносочлененными цепями в конформации гауссового клубка в принципе можно достичь степени упаковки сегментов, соответствующей экспериментально наблюдаемой.

Таким образом, преимущества и недостатки, присущие обоим рассмотренным моделям, не позволяют отдать предпочтение одной из них и вынуждают искать новые решения этой проблемы. Из общих соображений ясно, что искомая модель структурного состояния аморфных и жидких полимеров должна представлять собой нечто среднее между двумя крайними точками зрения на структуру этих систем, нашедшими отражение в двухфазной модели «пачек» и в модели ПСК.

К настоящему времени в литературе имеются работы, в которых делаются попытки тем или иным образом учесть как факт наличия ближней упорядоченности в аморфных и жидких полимерах, так и присущую гибкоцепным макромолекулам большую конформационную свободу и связанные с ней высокоэластические свойства таких систем. Как следствие этого, появились и нашли экспериментальное подтверждение представления о возможности складывания цепей в аморфных и жидких полимерах [127, 128]. Одной из разновидностей такого подхода является предложенная Йехом модель «бахромчатых мицеллярных зерен» (доменов) [33]. В этой модели постулируется наличие упорядоченных областей. Однако в отличие от «пачки», где упорядоченность является межмолекулярной, упорядоченность в доменах обуславливается параллельной укладкой сегментов одной или нескольких цепей, находящихся в складчатой конформации. Клементом и Джейлом [122], а также С. А. Аржаковым, Н. Ф. Бакеевым и В. А. Кабановым [34] были предложены модели, сходные в общих чертах с моделью Йеха. Основные отличия их от последней заключаются в оценке степени анизотропности аморфной полимерной системы. Так, Клемент и Джейл предполагают существование в таких системах «супердоменов», представляющих собой конгломераты доменов, объединенных друг с другом относительно большим количеством проходных цепей так, что «супердомены» способны целиком перемещаться относительно друг друга при растяжении; внутри «супердомена» отдельные домены связаны проходными цепями в изотропную сетку.

В модели, предложенной в работе [34], основной морфологической единицей остается «пачка», образованная, однако, не совокупностью параллельно уложенных молекул, а состоящая из доменов со складчатыми цепями, соединенными проходными макромолекулами. При этом, число проходных молекул между доменами, принадлежащими разным «пачкам», намного меньше, чем между доменами внутри «пачки».

Во всех трех упомянутых моделях [33, 34, 122] проходным цепям в междоменных областях приписывается возможность проявления энтропийной упругости.

Идея о статистическом складывании макромолекулярных цепей с сохранением при этом невозмущенных размеров макромолекуляр-

ного клубка нашла отражение в модели Робертсона [123], в которой предполагается, что макромолекулы аморфных и жидких полимеров находятся в конформации, приблизительно соответствующей конформации статистического клубка, слегка сжатого с двух сторон. Сходные представления лежат в основе модели «коллапсированных» клубков Фольметра [124, 125], который считает, что по мере возрастания концентрации макромолекул в растворе происходит сегрегация макромолекулярных клубков (а не их взаимное проникновение). При этом в обеих моделях предполагается, что, несмотря на асимметричную форму клубков, последние сохраняют средние размерные характеристики, присущие невозмущенному гауссовскому клубку.

Дальнейшим проявлением стремления к компромиссу между двумя крайними точками зрения на структуру аморфных и жидких полимеров является утверждение Йеха о том, что его модель «бахромчатых мицеллярных зерен» полностью согласуется как с представлениями о наличии ближней упорядоченности, так и с гауссовским характером распределения сегментов макромолекулы внутри клубка [61]. Это утверждение кажется нам не вполне обоснованным как с точки зрения общих представлений о характере статистического распределения, так и с учетом многочисленных работ по машинному моделированию статистических молекулярных клубков с гауссовским распределением сегментов, ни в одной из которых не были получены конформации клубков со сколько-нибудь ощутимой долей упорядоченности. Так, расчеты, проведенные Т. М. Бирштейн с сотр. [119], показали, что для свободно сочлененных цепей доля межмолекулярных и внутримолекулярных контактов, участвующих в протяженных параллельных участках — по три и более связи, составляет всего лишь 5% общего числа контактов в исследуемой модели, плотность которой сравнима с экспериментально наблюдаемой плотностью аморфного состояния. Подобный же вывод об отсутствии какой-либо упорядоченности при гауссовском распределении сегментов в молекулярном клубке был сделан Коррадини [121] на основании расчета моделей «жидких» цепей полиэтилена методом Монте-Карло.

В результате изложенного выше возникает вопрос: несовместимость наличия упорядоченных участков внутри макромолекулярного клубка с гауссовским характером распределения его сегментов является доказательством отсутствия такой упорядоченности или свидетельством малой чувствительности экспериментально определяемых характеристик к характеру распределения сегментов в отдельных клубках? Для выяснения этого вопроса Тонелли провел расчет макромолекул полиэтилена в конформациях «невозмущенного» клубка и клубка, содержащего выпрямленные участки с 10, 20 и 40 связями в *транс*-положении [126]. Сравнение расчетных данных между собой, а также с экспериментальными характеристиками показало, что влияние отклонения от гауссовского распределения сегментов на значения среднего квадрата радиус-

са инерции, среднего квадрата расстояния между концами цепи, температурного коэффициента и конформационной части энтропии плавления очень мало при условии, что выпрямленные участки содержат не более 15 связей.

Все упомянутые выше модели, за исключением модели ПСК, являются в большей мере умозрительными и поддаются лишь качественной проверке, которая далеко не всегда оказывается однозначной. Большое преимущество в этом аспекте имеет предложенная Пекхольдом модель меандров (иначе — модель кинк-изомеров) [46, 129—132]. Эта модель также является развитием модели «пачек», однако, в отличие от последней, содержит в себе предпосылки для количественного подхода. Авторы модели меандров начинают рассмотрение структуры полимеров с исходного кристаллического состояния. В рамках этой модели полимерный кристалл представляет собой упорядоченную систему с внедренными в нее дефектами конформационного происхождения. При некоторой концентрации таких дефектов процесс приобретает коллективный характер, в результате чего исходная структура разрушается, но локальная упорядоченность молекулярных цепей в определенных пределах сохраняется, поскольку в силу требований термодинамической устойчивости «пачки» должны кооперативно изгибаться. Принимая, что статистика распределения таких дефектов является больцмановской, авторы рассчитали энтальпию, энтропию и температуру плавления полиэтилена, причем результаты их модельных расчетов оказались в удовлетворительном согласии с экспериментом [132]. Рассчитанный радиус инерции меандровой структуры оказался достаточно близким к значению радиуса инерции невозмущенного статистического клубка [131]. Модель меандров, несмотря на наличие в ней ближнего порядка, может считаться однофазной, так как в ней подразумевается статистическое распределение большого числа малых дефектов.

Таким образом, в рамках этой модели структура аморфных и жидких полимеров представляет собой не совокупность областей с различной плотностью, а фактически однородную систему с плотностью меньшей, чем в кристалле, но без сколько-нибудь существенных ее флуктуаций в объеме. Иными словами, аморфный (жидкий) полимер с точки зрения модели меандров можно представить как очень дефектный паракристалл.

Следует отметить, что в некоторых случаях расчет согласно теории меандров дает более высокие значения степени ближней упорядоченности, чем следует из данных некоторых экспериментов. В частности, наиболее вероятный размер областей упорядоченности, получаемый в экспериментах по рассеянию деполаризованного света, почти вдвое меньше величин, предсказываемых этой теорией [133, 134]. В то же время, соответствующие оценки на основании данных рентгеновского эксперимента [103, 106, 107, 177, 182] находятся в хорошем согласии с теорией кинк-изомеров.

Таким образом, из сделанного краткого обзора существующих

в настоящее время взглядов на структуру аморфных и жидких полимеров ясно, что вопрос этот до сих пор остается дискуссионным. Имеющиеся модели структурного состояния таких систем либо исходят из совершенно противоположных представлений о двух наиболее существенных характеристиках структуры — ближней упорядоченности и гетерогенности, либо по-разному трактуют степень и характер последних. Полученные же многочисленные экспериментальные данные, в той или иной мере подтверждающие какую-либо из моделей, допускают часто неоднозначность трактовки. Последнее обусловлено иногда некорректной постановкой эксперимента или неточной интерпретацией, а также чисто качественным характером большинства моделей. Так или иначе, совершенно очевидно, что конкретные и обоснованные модельные представления о характере структурного состояния аморфных и жидких полимеров могут быть сформированы только при повышении требований к корректности экспериментальных данных и использовании объективных методов их анализа. Последнее особенно важно при исследовании ближней упорядоченности дифракционными методами. Вследствие сложности интерпретации полученных экспериментально дифракционных данных различные авторы на основании аналогичных дифракционных кривых приходят к совершенно противоположным выводам при оценке степени и характера ближней упорядоченности в исследуемом аморфном или жидком полимере. Такую неоднозначность при трактовке данных дифракционного анализа можно иллюстрировать на примере исследований ближней упорядоченности в жидком полиэтилене.

Ю. К. Овчинников с сотр. в серии работ по дифракции электронов и рентгеновских лучей расплавом полиэтилена [101—103] трактует свои данные как доказательство существования в жидком полиэтилене участков с параллельной упаковкой цепей. Таким же образом объясняет свои результаты по рассеянию рентгеновских лучей аморфизированным полиэтиленом Йех [135]. Рассчитанная им в рамках теории паракристалла Хоземанна модельная кривая радиального распределения для выпрямленных полиэтиленовых цепей с гексагональной упаковкой и со средним расстоянием между цепями, равным 5 Å, удовлетворительно передает ход экспериментальной кривой радиального распределения для аморфизированного полиэтилена. В то же время Фойхт — Мартин и другие [136] большинство пиков на кривой радиального распределения жидкого полиэтилена приписывают исключительно внутривцепным расстояниям, обусловленным реализацией различных конформеров в цепи расплавленного или жидкого полиэтилена. В результате на основании в сущности таких же дифракционных данных, как в упомянутых выше работах, авторы приходят к заключению о полной «бесструктурности» последнего. Вывод об отсутствии упорядоченности в жидком полиэтилене на основании анализа данных рассеяния рентгеновских лучей сделал Коррадини [121]. Полученная им для модели случайного клубка в случае

жидких углеводородов кривая интенсивности рассеяния, по мнению автора, хорошо согласуется с экспериментальной кривой, на основании чего он делает вывод об отсутствии упорядоченности в расположении фрагментов цепей жидкого полиэтилена. Подобная противоречивость интерпретаций экспериментальных дифракционных данных вынуждает искать более точные и объективные методы их анализа.

2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ЖИДКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Требования к рентгеновской аппаратуре для изучения полимерных аморфных тел и жидкостей

Как видно из предыдущей главы, при изучении строения жидких и аморфных материалов с использованием методов Фурье-анализа необходимо знание экспериментальных функций рассеяния в широком диапазоне углов. При этом для расчета функций радиального распределения нужно использовать значения интенсивностей в каждой экспериментальной точке. Следовательно, надо быть уверенным, что все вклады в кривую интенсивности вызваны дифракцией монохроматического рентгеновского излучения. Таким образом, требование строгой монохроматичности рентгеновского излучения является обязательным.

Диффузный характер функции интенсивности свидетельствует о том, что интенсивность рассеяния в каждой экспериментальной точке сравнительно невысока. Как известно, относительная ошибка в оценке интенсивности обратно пропорциональна квадратному корню из числа зарегистрированных импульсов [140]. Очевидно, для достижения высокой точности измерения необходимо использовать рентгеновские камеры с большой светосилой. При этом между требованием высокой монохроматичности излучения (выполнение которого значительно снижает интенсивность первичного пучка) и требованием большой светосилы рентгеновской камеры имеется определенное противоречие. При разработке соответствующей аппаратуры данное противоречие необходимо разрешить оптимальным образом.

При изучении строения жидких и аморфных материалов предъявляются повышенные требования и к фоновым характеристикам рентгеновской камеры и системы регистрации рассеянного излучения. Эти требования также обусловлены сравнительно небольшой интенсивностью рассеяния. В таких условиях фон, характерный для дифрактометров общего назначения, приводит к существенному снижению величины отношения уровня полезного сигнала к уровню фона. Для увеличения этого отношения необ-

ходимо свести к минимуму фоновое рассеяние на щелях коллимационной системы и рассеяние воздухом. В отношении регистрирующей аппаратуры данное требование означает целесообразность использования таких систем регистрации, у которых собственный фон невелик.

Функции интенсивности жидких и аморфных материалов редко используются в своем первоначальном виде, обычно возникает необходимость в обработке этих данных на ЭВМ. Поэтому имеет смысл в процессе эксперимента получать данные по интенсивности рассеяния в виде, удобном для ввода в вычислительную машину, т. е. в цифровом виде, а не на ленте самописца.

Наконец, структурные исследования жидких и аморфных полимеров, как правило, связаны с проведением экспериментов при различных температурах, отличающихся от комнатной. Следовательно, наличие микротермостата в рентгеновской камере является желательным и существенно расширяет возможности экспериментатора.

Суммируя требования, предъявляемые к аппаратуре для изучения жидких и аморфных полимеров, можно отметить, что выполнение каждого из них в отдельности не создает особых проблем. Однако все вместе они требуют наличия довольно специфического дифрактометра. Поэтому не удивительно, что серийной аппаратуры, удовлетворяющей всему комплексу изложенных требований, не существует. Это и вызывает необходимость разработки рентгеновского дифрактометра целевого назначения для структурных исследований жидких и аморфных полимерных материалов.

Рентгеновский дифрактометр для изучения структуры жидких и аморфных полимеров

При разработке конструкции дифрактометра мы исходили из рассмотренных выше требований к соответствующей аппаратуре. Кроме того, учитывали также, что необходимо было обеспечить простоту прибора и надежность его в эксплуатации, возможность введения всех необходимых поправок в измеряемую интенсивность рассеяния слабопоглощающими объектами. Желательна также была возможность изучения сравнительно небольших объемов вещества. Из этих соображений были отвергнуты фокусирующие схемы съемки, обеспечивающие большую интенсивность рассеяния [137—139]. Как наиболее рациональная, была выбрана рентгенооптическая схема Дебая — Шерера (рис. 10).

Источником излучения была трубка БСВ-11, которая питается от высокостабильного источника высокого напряжения ВИП-2-5)-60М. Для монохроматизации излучения использован монохроматор из кристалла пиролитического графита, расположенный в первичном пучке. Такое размещение монохроматора позволяет без изменения геометрии съемки и при сохранении условий

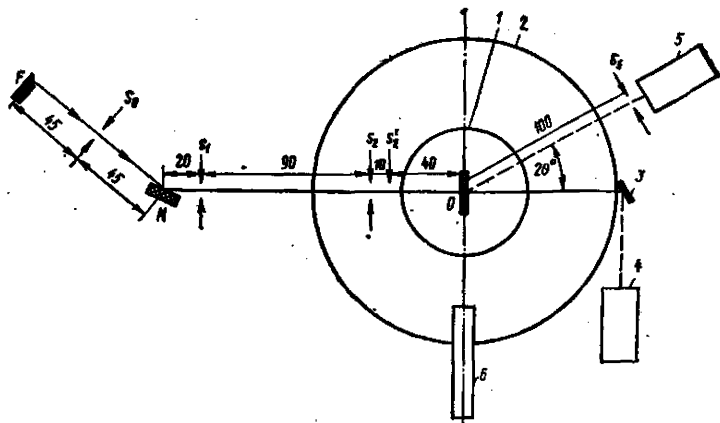


Рис. 10. Оптическая схема рентгеновского дифрактометра для изучения ближней упорядоченности в аморфных и жидких полимерах.

монокроматизации в широких пределах изменять величину приемной щели детектора.

Интервал съемки кривых интенсивности рассеяния — от $1^{\circ}20'$ до 70° . Это соответствует величинам $s = 2\pi\lambda$ от 0,1 до $4,7 \text{ \AA}^{-1}$ (для излучения медного анода) и от 0,2 до $10 \text{ \AA}^{-1}$ (для излучения молибденового анода).

Как видно из рис. 10, рентгеновский пучок после отражения от кристалла монохроматора M проходит через коллимационную систему S_1 , S_2 и падает на образец O , находящийся в термостате I в центре рентгеновской вакуумной камеры 2. Для контроля положения образца используется зрительная труба 6. Щель S_2 служит для экранирования рассеяния краями щели S_1 . Коллиматор первичного пучка имеет следующие характеристики: ширина щели S_1 — 0,25 мм, ширина щели S_2 — 0,5 мм. Ширина приемной щели S_3 детектора основного канала 5, в зависимости от условий съемки, может изменяться (0,5, 1, 2 или 4 мм). Высота рентгеновского пучка, проходящего через образец, — 6,0 мм. Высота приемной щели детектора может плавно изменяться. Расстояние от образца до приемной щели детектора — 100 мм. Первичный пучок, проходя через исследуемый образец, падает на ловушку 3, в материале которой он в основном поглощается. Незначительная часть первичного пучка отражается от ловушки и регистрируется расположенным рядом с ней детектором мониторингового канала 4. Поскольку регистрируемое счетчиком монитора излучение строго пропорционально интенсивности первичного пучка, мы получаем возможность осуществлять контроль за изменением мощности рентгеновского излучения, проходящего через исследуемый образец.

На рис. 11 представлен в разрезе чертеж рентгеновской камеры (приведены только габаритные размеры основных узлов, а все остальные детали изображены с соблюдением того же масштаба).

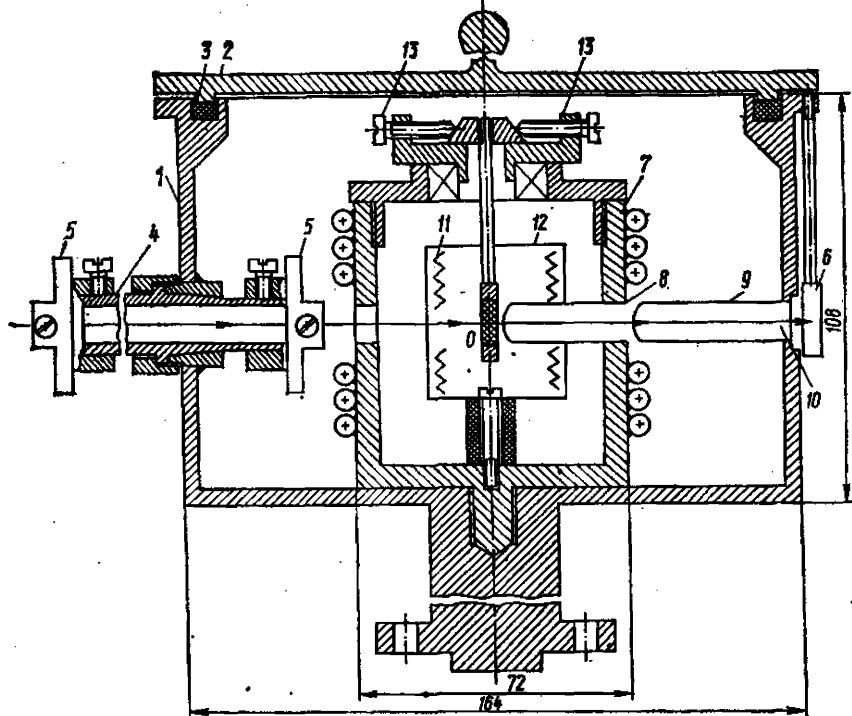


Рис. 11. Вакуумная рентгеновая камера в разрезе.

Основой камеры является цилиндрический корпус 1, устанавливаемый на столике гониометра ГУР-2. Корпус камеры закрывается крышкой 2 с вакуумным уплотнением 3. На трубе коллимационной системы 4 крепятся держатели щелей 5. Ловушка первичного пучка 6 расположена вне вакуумируемого объема камеры. Окно для входа первичного пучка заклеено лавсановой пленкой толщиной 0,02 мм. Для выхода рентгеновского излучения, рассеянного образцом, и первичного пучка в рубашке термостата 7 и в корпусе камеры имеются пазы 8, 9, также заклеенные лавсановой пленкой 10.

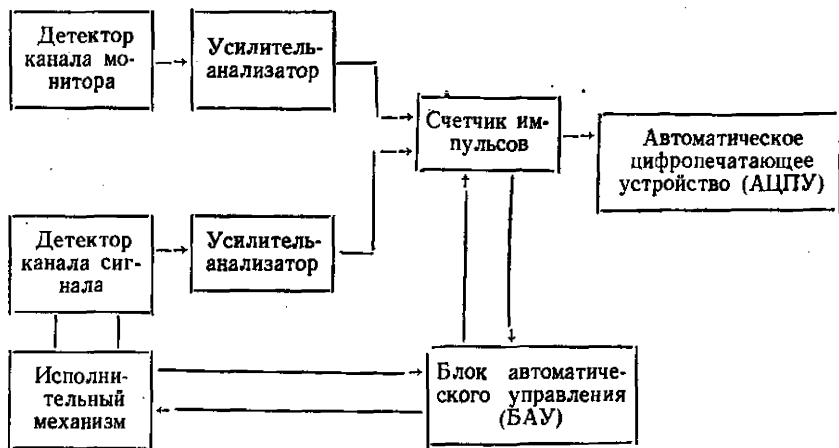
Кювета с исследуемым образцом помещается в отражательную печь, которая заключена в рубашку, охлаждаемую проточной водой. Печь термостата состоит из нагревательных спиралей 11, расположенных на фарфоровых держателях вокруг кюветы. За нагревательными спиралями размещен отражательный экран из никелевой фольги 12. В рубашке термостата имеется отверстие, служащее для подсветки образца и наблюдения за ним в процессе центровки в камере. Кювета с образцом укрепляется внутри термостата на подвеске из нержавеющей стали. Установку образца в центре камеры обеспечивают юстировочные винты 13.

В качестве датчиков температуры используются термопары. Регулирующая термопара расположена вблизи спирали нагревателя, а контрольная — непосредственно на кювете с образцом. Радиационный нагрев позволяет существенно уменьшить инерционность нагревательной системы; это дает возможность нагревать образец до необходимой температуры и термостатировать его при этой температуре за время, не превышающее 30 мин, во всем диапазоне рабочих температур камеры (20—300° С).

Для регулирования температуры применяли прибор ЭПВ-05, а для измерения температуры образца — ПСР-01. Холодные спаи термопар находятся в нуль-термостате. Система терморегулирования обеспечивает поддержание температуры образца во всем диапазоне температур с точностью $\pm 2^\circ \text{C}$. Этого вполне достаточно для проведения большинства дифрактометрических исследований жидких и аморфных полимеров.

Благодаря вакуумированию рабочего объема камеры рассеяние воздухом полностью устраняется. При рабочих режимах питания рентгеновской трубки и ширине приемной щели детектора, равной 1,0 мм, результирующий фон камеры не превышает 5—10 импульсов за 1 минуту.

Функциональная схема регистрации рентгеновского излучения такова:



В качестве детекторов основного и мониторингового каналов используются два сцинтилляционных счетчика БДС-6, работающие в комплекте с усилителями — анализаторами импульсов VAV-100 (ГДР, Мессэлектроник). Данная система регистрации обеспечивает собственный фон порядка 1 имп./мин. После усиления и амплитудного анализа импульсы обоих каналов поступают на одно и то же пересчетное устройство VAG-120 (ГДР, Мессэлектроник). При работе в обычном режиме это устройство накапливает импульсы, поступающие на его вход в течение определенного интервала вре-

мени, которое определяется количеством импульсов внутреннего кварцевого генератора. Для привязки времени набора импульсов основного канала к интенсивности первичного пучка вместо импульсов кварцевого генератора на линейку времени прибора VAG-120 подаются импульсы мониторингового канала. Таким образом, время набора импульсов основного канала находится в зависимости от интенсивности первичного пучка, проходящего через образец.

Обычно цикл регистрации импульсов в одной экспериментальной точке состоит в следующем. После набора на линейке времени VAG-120 заданного количества импульсов мониторингового канала счет в основном канале прекращается. Накопленное в основном канале количество импульсов регистрируется на ленте цифропечатающего устройства VAG-24A (ГДР, Мессэлектроник). После этого в блок автоматического сканирования подается импульс запуска, и детектор передвигается на заданный интервал углов в положение, соответствующее следующей экспериментальной точке.

Использование ведущего счетчика (монитора) в соответствии с описанной схемой дает возможность автоматически устранять любую возможную нестабильность интенсивности первичного пучка. При этом погрешность регистрации полезного сигнала не зависит от стабильности генератора рентгеновского излучения, а определяется только статистической ошибкой счета импульсов в обоих каналах и стабильностью работы устройств счетно-анализирующего тракта.

Шаговое сканирование детектора основного канала осуществляется с помощью исполнительного механизма, по сигналам электронного блока управления. Этим обеспечивается возможность перемещения детектора при шаговом сканировании на угловые интервалы $10'$, $20'$, $30'$, 1° , 2° . Перед запуском первого цикла регистрации устанавливаются предельный угол сканирования детектора и шаг сканирования. На линейке времени VAG-120 задается количество импульсов, которое в канале монитора соответствует одному циклу измерения. Последовательное повторение циклов регистрации происходит вплоть до достижения выбранного значения предельного угла сканирования детектора. При этом на ленте цифропечатающего устройства будет зарегистрирована последовательность импульсов, соответствующих интенсивности рассеянного исследуемым образом излучения в данном интервале углов.

Анализ возможностей дифрактометра для изучения жидких и аморфных полимеров

Рассматривая особенности описанного выше дифрактометра, проанализируем точность регистрации рассеянной интенсивности и доступный прибору объем физического пространства (зона информации).

Ошибка в определении интенсивности рассеянного излучения обусловлена суммарным воздействием двух факторов: нестабильности работы счетно-регистрирующей аппаратуры основного и мониторингового каналов и статистической ошибки счета импульсов. Ошибка первого типа определяется нестабильностью питающих напряжений, колебаниями коэффициентов усиления усилителя и изменением порогов дискриминации анализатора. Все эти ошибки имеют неконтролируемый характер и определяются классом точности соответствующих приборов. Согласно паспортным данным, для приборов типа VAV-100 общая ошибка в определении интенсивности, вызванная этими причинами, составляет приблизительно 1%. Вторая ошибка (при идеальной стабильности приборов) обусловлена статистической природой потока квантов [140]. Относительная величина этой ошибки для единичного измерения количества импульсов:

$$\varepsilon = \frac{1}{N^{1/2}}, \quad (2.1)$$

где N — зарегистрированное число импульсов.

Работа с использованием монитора, в принципе, эквивалентна проведению двух независимых измерений числа импульсов и использованию для оценки интенсивности рассеяния отношения соответствующих измерений. Относительная ошибка при этом будет равна:

$$\varepsilon = (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2)^{1/2} = \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_b} \right)^{1/2}, \quad (2.2)$$

где индексы a и b относятся к основному и мониторинговому каналу соответственно.

Таким образом, при наборе в обоих каналах 10 000 импульсов относительная ошибка измерения равна 1,4%. В наших экспериментах в канале монитора обычно накапливали 30 000 импульсов. При этом значения регистрируемого в основном канале числа импульсов в зависимости от интервала углов рассеяния и приемной щели детектора изменялись в пределах 20 000—50 000, а относительная ошибка единичного измерения изменялась в пределах 2,4—1,1%. При проведении шести независимых измерений интенсивности в каждом интервале дифракционной кривой ошибка усредненных значений числа импульсов должна быть порядка 0,5—1,0%.

Для оценки суммарной ошибки измерения интенсивности опытным путем мы приводили многократные повторные измерения количества импульсов при определении угла дифракции. При наборе в основном канале количества импульсов, близкого к 20 000, относительная ошибка единичного измерения составляла приблизительно 3%. Как видим, эта величина не намного превышает приведенное выше теоретическое значение ошибки. Надо полагать, что найденная для статистического среднего шести измерений ошибка порядка 1% является вполне реальной величиной.

Приняв, что значения интенсивности рассеяния в каждой точке характеризуются именно такой ошибкой, рассмотрим функцию точности дифрактометра.

Свертка функции точности $G_i(b)$ с истинной кривой рассеяния $J(b)$ определяет вид экспериментальной кривой:

$$J(b)_{\text{эксп}} = I(b) \widehat{G_i(b)}. \quad (2.3)$$

С шириной функции точности в обратном пространстве ΔG_i связана величина зоны информации в физическом пространстве Δx_a :

$$\Delta x_a G_i = \frac{1}{2\pi}. \quad (2.4)$$

Если функция точности в обратном пространстве представляет собой δ -функцию, то в физическом пространстве прибору доступен бесконечно большой объем зоны информации. В таком случае выполняется требование абсолютно точной «передачи» функции интенсивности исследуемого образца. Очевидно, последнее возможно при выполнении следующих условий: 1) первичный пучок является параллельным при бесконечно малой величине его сечения; 2) образец имеет бесконечно малую толщину; 3) приемная щель детектора является «точечной»; 4) отсутствует погрешность определения угла рассеяния.

Стремление приблизиться к выполнению первых трех из перечисленных условий может вызвать существенную потерю интенсивности рассеяния, регистрируемую прибором, а значит, приводит к уменьшению точности оценки ее значений. При проведении реального эксперимента каждое из этих условий точной передачи функции интенсивности приходится нарушать в рамках разумного компромисса: функция $G_i(b)$ должна быть достаточно широкой, чтобы обеспечить набор необходимого количества импульсов в течение разумного времени эксперимента и в то же время она должна быть достаточно узкой, чтобы при передаче тонких деталей функции интенсивности не вносить существенных искажений.

Проанализируем факторы, определяющие конечные значения ширины функции точности. Для описанного выше варианта дифрактометра $G_i(b)$ можно представить в виде свертки ряда функций:

$$G_i(b) = G_{in}(b) \widehat{G_{im}(b)} \widehat{G_{ip}(b)} \widehat{G_{id}(b)} \widehat{G_{is}(b)} \widehat{G_{ih}(b)}, \quad (2.5)$$

где G_{in} — функция, связанная с точностью определения угла рассеяния; G_{im} — функция, зависящая от ширины спектрального окна монохроматора; G_{ip} — функция, определяемая расходимостью первичного пучка; G_{id} — функция, описывающая влияние расходимости дифрагированного пучка за счет конечной ширины щели перед детектором; G_{is} — функция, учитывающая влияние толщины образца; G_{ih} — функция, обусловленная конечной высотой пучка и высотой щели перед детектором.

Оценку вклада каждого из перечисленных факторов в общую функцию точности можно привести, предположив, что все рас-

смаатриваемые функции имеют гауссовскую форму. Тогда

$$(\Delta G_i)^2 = (\Delta G_{in})^2 + (\Delta G_{im})^2 + (\Delta G_{ip})^2 + (\Delta G_{id})^2 + \\ + (\Delta G_{is})^2 + (\Delta G_{ih})^2. \quad (2.6)$$

Рассмотрим сначала функцию точности дифрактометра G_i для бесконечно малой высоты пучка и щели перед детектором. Затем проанализируем влияние ширины G_{in} на общее инструментальное уширение и определим, для каких значений углов рассеяния сохраняется условие «точности» пучка для реального пучка конечной высоты.

При оценке величины ошибки в углах дифракции ΔG_{in} рассмотрим следующие источники подобного рода ошибок:

1) смещение образца с оси рентгеновской камеры (установка образца на оси камеры может быть произведена с точностью $\pm 0,1$ мм; соответствующая ошибка в положении дифракционного максимума на окружности гониометра также не превышает $\pm 0,1$ мм; следовательно, при радиусе гониометра, равном 100 м, величина ошибки в определении рассеяния составляет $\pm 3'$);

2) отклонение первичного пучка от нулевого угла (в этом случае при небольших отклонениях ошибка в углах дифракции определяется максимальным сдвигом первичного пучка от нулевого значения; в описанном дифрактометре точность определения направления первичного пучка равна $\pm 2'$; ошибка в углах рассеяния имеет такое же значение);

3) ошибка отсчета значений угла по шкале гониометра (эта ошибка для гониометра ГУР-2 не превышает $\pm 1'$).

В предположении гауссовского характера функции G_{in} получаем суммарное значение для ΔG_{in} , равное $6'$. При использовании кристалла-монокроматора ширина функции G_{im} очень мала и может быть заменена δ -функцией.

Для оценки ширины функции G_{ip} мы исходили из размеров проекции фокального пятна рентгеновской трубки БСВ-11 ($8 \times 0,045$ мм²), заданной ширины формирующей щели коллиматора (0,5 мм) и расстояния между фокальным пятном трубки и формирующей щелью (200 мм). При этом расходимость первичного пучка не превышает $10'$.

Если пучок параллельных рентгеновских лучей шириной ΔG_{ip} падает на плоский образец толщиной d , то лучи, рассеянные под одинаковыми углами, распределяются на окружности гониометра в конечном угловом интервале. Величина этого интервала и распределение в нем рассеянной интенсивности определяют вид функции G_{is} . Ясно, что ширина данной функции увеличивается с возрастанием угла рассеяния; при $2\theta = 0$ она минимальна и равна ширине пучка, т. е. в пересчете на угловые единицы составляет $20'$. Табл. 1 демонстрирует угловую зависимость ширины функции точности G_{is} , определяемой конечной толщиной образца в результате возрастания угла дифракции для образца, толщиной 4 мм. Выбор опти-

мального значения толщины образца будет рассмотрен в параграфе 1.3 данной главы.

Как известно, интенсивность диффузного рассеяния уменьшается с увеличением угла. В то же время с возрастанием угла рассеяния функция G_{is} становится шире (см. табл. 1). Следовательно, увеличение ширины щели перед детектором симбатно с ходом зависимости ΔG_{is} дает возможность увеличить регистрируемые значения интенсивности при сохранении заданной точности.

Для облегчения анализа вклада функции G_{id} в общее уширение мы приняли такое условие:

$$\Delta G_{id} = \Delta G_{is} \quad (2.7)$$

и рассчитали результирующее значение инструментального уширения для пучка и приемной щели бесконечно малой высоты согласно уравнению:

$$(\Delta G_i)^2 = (\Delta G_{in})^2 + (\Delta G_{ip})^2 + (\Delta G_{is})^2 + (\Delta G_{id})^2. \quad (2.8)$$

Полученные из выражения (2.8) значения ΔG_i представлены в табл. 1. Там же приведены значения ширины приемной щели d , определенные из условия (2.7).

Рассмотрим теперь искажения, вносимые в регистрируемую функцию интенсивности за счет конечной высоты первичного пучка и приемной щели детектора G_{th} . В описанном варианте рентгено-оптической схемы высота пучка, падающего на образец, равна 6 мм. Использование графитового монохроматора в первичном пучке существенно снижает расходимость в вертикальном направлении. Поэтому в первом приближении первичный пучок в вертикальной плоскости можно считать параллельным. Следовательно, искажения, вносимые в картину рассеяния за счет вертикальной расходимости рассеянного излучения, определяются высотой пучка, падающего на образец, и высотой приемной щели детектора.

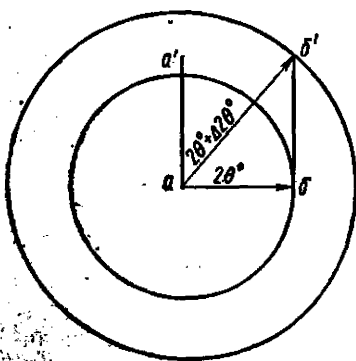


Рис. 12. Схема регистрации рассеянного излучения при использовании первичного пучка и приемной щели конечной высоты.

Таблица 1. Угловая зависимость ширины функции точности (ΔG_{is}), приемной щели d , рассчитанной согласно (2.7), и общей функции точности ΔG_i

$2\theta, ^\circ$	ΔG_{is}	$d, \text{ мм}$	ΔG_i
0	20'	0,58	30'
10	45'	1,30	1° 05'
20	1° 07'	1,95	1° 35'
30	1° 27'	2,53	2° 04'
40	1° 44'	3,02	2° 28'
50	1° 59'	3,46	2° 49'
60	2° 09'	3,75	3° 03'
70	2° 17'	3,99	3° 14'

На рис. 12 показана в плоскости регистрации схема рассеяния рентгеновского излучения образцом, облучаемый объем которого ограничен по

Таблица 2. Угловая зависимость ширины функции точности вертикальной расхожимости ΔG_{ih} для различной высоты первичного пучка и приемной щели

$2\theta, ^\circ$	Высота пучка 6 мм		Высота пучка 3 мм высота щели 3 мм
	Высота щели 6 мм	Высота щели 3 мм	
1	—	—	27'
2	1° 00'	36'	15'
3	45'	27'	12'
4	36'	21'	10'
5	30'	18'	9'
6	27'	15'	8'
7	24'	12'	6'
8	21'	9'	5'
9	15'	9'	4'
10	15'	8'	3'

высоте размером $a-a'$. На этом рисунке все размеры даны в величинах углов рассеяния. При этом видно, что при высоте пучка, равной 6 мм, и радиусе гониометра, равном 100 мм, значение $a-a_1$ составляет 3,4°

Если приемную щель детектора высотой $b-b'$ расположить на расстоянии 2θ от $a-a'$, то в эту щель проходит излучение, рассеянное в интервале углов от 2θ до $2\theta + \Delta 2\theta$. Перемещая приемную щель $b-b'$ на расстояния, соответствующие различным величинам 2θ , можно графически определить значения $\Delta 2\theta$.

Рассматривая в некотором приближении функцию точности вертикальной расхожимости экспоненциальной, ее полуширину можно принять равной $\Delta 2\theta/2$. Значения этой величины для углов рассеяния от 1 до 10° и для высоты пучка и приемной щели детектора, равной 6 и 3 мм, даны в табл. 2. В качестве приближенного критерия «точности» пучка было выбрано условие:

$$\Delta G_{ih} \leq \Delta G_i. \quad (2.9)$$

Сопоставление величин ΔG_i (см. табл. 1) и ΔG_{ih} (см. табл. 2) показывает, что при высоте пучка и щели, равной 6 мм, условие (2.9) начинает выполняться, начиная с $2\theta = 5^\circ$. Уменьшение высоты приемной щели до 3 мм дает возможность удовлетворительно воспроизводить функцию интенсивности с $2\theta = 3^\circ$. Если при этом высота пучка составляет 3 мм, то минимально допустимый угол равен 1°.

Сравнивая табл. 1 и 2, видим, что вклад функции G_{ih} в функцию точности с ростом угла рассеяния заметно убывает, а функции ΔG_i — растет. Поэтому при отсутствии резких максимумов и изменений хода кривой рассеяния в области небольших углов рассеяния (2—5°), появление которых в аморфных веществах и расплавах связано в основном с проявлением упорядоченности мезоморфного типа, для оценки ширины точности ΔG_i и выбора оптимальной ширины щелей, можно использовать значения ΔG_i из табл. 1.

Полуширина максимумов на кривых рассеяния аморфными полимерами и расплавами кристаллизующихся полимеров в различных интервалах углов рассеяния обычно распределяется приблизительно таким образом:

$$2\theta = 0 \div 30^\circ$$

$$\Delta J = 3 \div 5^\circ$$

$$2\theta = 30 \div 50^\circ \quad \Delta J = 5 \div 6^\circ$$

$$2\theta = 50 \div 70^\circ \quad \Delta J = 6 \div 8^\circ$$

При сопоставлении этих величин со значениями ΔG_i видно, что последняя величина составляет 25—30% полуширины максимумов интенсивности.

При гауссовской форме максимумов J и G_i для оценки инструментального уширения максимумов $\frac{\Delta J_{\text{экс}} - \Delta J}{\Delta J}$ можно воспользоваться соотношением, аналогичным (2.8):

$$(\Delta J_{\text{экс}})^2 = (\Delta G_i)^2 + (\Delta J)^2. \quad (2.10)$$

В этом случае получаем, что при данном соотношении полуширины функций J и G_i уширение максимумов функции $J_{\text{экс}}$ не превышает 3—5%.

Таким образом, при выборе приемной щели детектора для съемки жидких и аморфных полимеров можно руководствоваться значениями d из табл. 1. Для используемого в описанном дифрактометре интервала углов рассеяния ширина приемной щели может изменяться в пределах 1—4 мм.

Значение ширины функции точности дифрактометра для области небольших углов рассеяния, в которой находится основная информация о максимальных определяемых расстояниях, составляет 0,5°. Используя соотношение (2.4), получаем, что при использовании излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$) величина зоны информации в физическом пространстве для данного дифрактометра не превышает 13 Å. Очевидно, соответствующие функции распределения содержат структурную информацию только в пределах такой зоны. Следовательно, результаты Фурье-преобразования функций интенсивности отражают истинное распределение атомных центров внутри сферы указанного радиуса. Анализ функций радиального распределения имеет смысл производить в интервале радиальных расстояний до 13 Å. Не исключено, что эти функции будут содержать характерные детали и при больших величинах r . Однако мы уже не имеем права давать таким особенностям функций радиального распределения структурную интерпретацию.

Требования к исследуемым образцам. Держатели образцов

Рентгенооптическая схема Дебая — Шерера предполагает проведение съемки «на просвет». В этом случае толщина образца должна быть такова, чтобы интенсивность первичного пучка после прохождения через образец уменьшалась в два-три раза. Ослабление интенсивности рентгеновского пучка при прохождении через образец в соответствии с выражением (1.30) может быть определено по формуле

$$J = J_0 \exp(-\mu t), \quad (2.11)$$

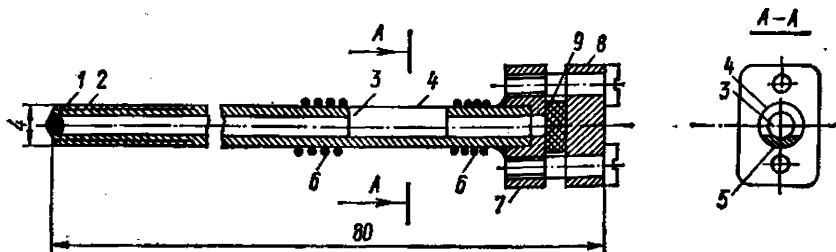


Рис. 13. Герметичный разборный капилляр для исследования испаряющихся в вакууме образцов.

где J_0 — интенсивность падающего излучения; J — интенсивность излучения, прошедшего через образец; μ — линейный коэффициент ослабления используемого рентгеновского излучения; t — толщина образца.

Значение μ для материала заданного химического состава и плотности определяется из соотношения [6]:

$$\mu/\rho = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mu_i/\rho_i, \quad (2.12)$$

где μ/ρ — массовый коэффициент ослабления для исследуемого соединения; μ_i/ρ_i — массовый коэффициент ослабления для i -го элемента образца; α_i — весовая доля i -го элемента; ρ — плотность исследуемого соединения.

На основании выражений (2. 11) и (2. 12) половинное ослабление происходит при прохождении образца толщиной

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\rho \mu/\rho}. \quad (2.13)$$

В частности, для полиэтилена рассчитанная по (2.13) толщина слоя половинного ослабления молибденового излучения составляет 10 мм, а для полиоксиметилена — 6 мм. Как следует из проведенного выше анализа ошибок эксперимента, использование образцов такой толщины может негативно отразиться на ширине функции точности дифрактометра. Ввиду этого для полимеров, содержащих только атомы Н, С и О, толщина исследуемых образцов выбиралась меньшей толщины слоя половинного ослабления и составляла 4 мм. В соответствии с этим были разработаны конструкции кювет; например, для жидких полимерных и олигомерных образцов использовали открытые кюветы высотой 10, шириной 6 и толщиной 4 мм; окна кювет заклеивали пленкой из лавсана толщиной 0,02 мм.

Для полимеров, находящихся в равновесии с растворителем, в качестве кюветы использовали герметичный разборный капилляр (рис. 13). Основанием этого капилляра является металлическая трубка 1 диаметром 4 мм с толщиной стенок 1 мм. Верхняя часть трубки запаяна, на ней имеется резьба 2, с помощью которой капилляр укрепляется в держателе. В трубке проделана прорезь 3 для входа первичного пучка и выхода дифрагированного излучения. Эта

прорезь заклеивается лавсановой пленкой 4. Склеивание производится эпоксидной смолой «внахлест» по сплошной части трубки 5. Для дополнительного упрочения шва пленка выше и ниже прорези плотно закрепляется обмоткой из нитки 6. Затем на обмотку и на внешнюю поверхность шва наносится слой эпоксидной смолы. К нижней части трубки припаяна пластинка 7, к которой винтами крепится крышка 8 с вакуумным уплотнением 9. В качестве уплотнения используется пластинка из тефлона толщиной 2 мм. Такая кювета позволяет производить исследования полимеров в равновесии с летучими жидкостями при температурах до 150°С в вакууме.

Особенности проведения эксперимента

Для определения оптимальных условий получения дифрактограммы обычно производили пробную съемку кривых интенсивности исследуемого образца. В этом случае использовали наиболее узкую щель детектора (0,5 мм). Пробная съемка осуществлялась в интервале углов рассеяния от 1,5 до 70°С с шагом сканирования детектора, равным 20'. Опорное количество импульсов монитора выбиралось таким, чтобы время его набора было равным 0,5—1,0 мин. При таком режиме работы дифрактометра кривая рассеяния во всем интервале углов могла быть получена за 2,5—5 ч.

Затем на основании количества, положения и формы максимумов пробной кривой интенсивности выбирались условия получения дифракционной кривой с максимально возможной точностью регистрации интенсивности рассеяния. Обычно дифракционная кривая разбивалась на несколько участков. В каждом из этих участков съемку осуществляли совершенно независимо. Для каждого участка выбирались оптимальные размеры приемной щели детектора таким образом, чтобы при минимальном искажении хода кривой рассеяния можно было получить максимальную регистрируемую интенсивность рассеяния.

При выборе участков дифракционной кривой, на которых съемка проводилась независимо, учитывали, что угловые интервалы двух последовательных участков должны были перекрываться по крайней мере в 5—6 точках. Значения интенсивности рассеяния в таких интервалах, называемых интервалами стыковки, использовались для получения из кривых интенсивности рассеяния на отдельных участках общей дифракционной кривой. Обычно интервалы стыковки выбирались в таких местах дифракционной кривой, которые характеризуются плавными изменениями интенсивности. При съемке дифрактограммы на отдельных участках кривой рассеяния время одного цикла регистрации импульсов выбиралось в пределах 3—5 мин.

Съемку каждого участка дифракционной кривой производили, как правило, 6 раз. Результаты повторных экспериментов исполь-

зовали для последующей статистической обработки данных. После получения дифракционной кривой исследуемый образец удаляли из кюветы, пустую кювету помещали в камеру дифрактометра и определяли фоновое рассеяние при тех же условиях эксперимента.

2.2. ФУРЬЕ-АНАЛИЗ ДАННЫХ РАССЕЯНИЯ

При переходе от «сырых» экспериментальных данных рассеяния, получаемых непосредственно с ленты цифропечатающего устройства рентгеновского дифрактометра, к функциям радиального распределения межатомных расстояний возникает необходимость в выполнении большого количества промежуточных расчетов. Эти расчеты можно условно разделить на две части. Первая из них относится к первичной обработке данных, которая преследует цель получения наиболее вероятных значений функции рассеяния веществом после введения всевозможных поправок. Вторая связана только с обработкой функции $J(u)$ вплоть до ее Фурье-преобразования, являющегося настолько трудоемкой операцией, что даже при первых попытках его применения в рентгенографии соответствующие расчеты производились с использованием ЭВМ. Широкое внедрение ЭВМ создает возможности для автоматизации всего вычислительного процесса при расчете функций радиального распределения межатомных расстояний, включая и процедуры первичной обработки данных. В настоящее время для этой цели реализовано несколько программ [50, 141—143]. Используемая нами методика обработки результатов эксперимента в рентгенографии жидких и аморфных полимеров также предполагает проведение всех этапов вычислительного процесса на ЭВМ.

Рассмотрим последовательность осуществляемых при этом расчетов.

Первичная обработка данных

В качестве исходных для проведения первичной обработки используются данные рассеяния веществом и кюветой, полученные в различных угловых интервалах в соответствии с описанной выше экспериментальной процедурой. При этом на каждом участке кривой рассеяния имеются результаты нескольких повторных измерений. На основании этих данных находят наиболее вероятные значения интенсивности рассеяния в каждой точке анализируемого углового интервала дифракционной кривой. Результаты некоторых единичных экспериментов, выходящие за рамки допустимого статистического разброса, удаляют. Эти расчеты основаны на использовании стандартных методов статистической обработки данных [144].

Следующая процедура первичной обработки данных состоит в «сглаживании» кривых интенсивности. Необходимость выполнения этой операции основана на предположении, что «истинные» кривые рассеяния в определенном интервале углов являются гладкими

функциями величины u . В соответствии с этим функции рассеяния на таких интервалах можно аппроксимировать полиномом определенной степени. Пусть экспериментальная функция интенсивности содержит N точек, а в интервал сглаживания мы включаем n точек, начиная с i -ой. Тогда после нахождения коэффициентов аппроксимирующего полинома можно рассчитать значение $J_{i + \frac{n}{2}}(u)$,

соответствующее средней точке выбранного интервала. Затем, взяв дальнейшие n точек из массива экспериментальных данных, начиная с $i + 1$ -ой, мы получаем значение $J(u)$ для следующей точки и т. д. Продолжая подобную процедуру до тех пор, пока не переберем все экспериментальные данные, получаем сглаженную кривую рассеяния. Коэффициенты аппроксимирующего полинома обычно находят по методу наименьших квадратов [142].

На следующем этапе первичной обработки в сглаженную функцию рассеяния необходимо внести поправку на поглощение рентгеновских лучей. Эта процедура включает деление данных рассеяния на коэффициент поглощения плоского образца для случая съемки «на просвет» [6, 145]:

$$A = \frac{1 - \exp[-\mu t(\sec(2\theta) - 1)]}{\mu t(\sec(2\theta) - 1)}. \quad (2.14)$$

В результате внесения данной поправки величина поглощения на всех углах рассеяния приводится к уровню поглощения при $2\theta = 0^\circ$. После введения поправки на поглощение вычитают рассеяние кюветой из общей интенсивности рассеяния. В данном случае принимается во внимание, что в используемом методе съемки с монитором величина поглощения при нулевом угле автоматически учитывается за счет изменения времени накопления импульсов с изменением величины поглощения.

Поляризационная поправка для съемки с монохроматором вводится посредством деления кривой интенсивности на величину

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}, \quad (2.15)$$

где α — угол отражения K_α -линии используемого излучения для кристалла-монокристалла.

Завершением первичной обработки является комбинирование из кривых рассеяния в отдельных угловых интервалах общей кривой. Коэффициенты приведения кривых рассеяния на различных участках к одной из них рассчитываются по значениям интенсивности в перекрывающихся интервалах кривых.

Расчет функций радиального распределения атомных центров

Наиболее важными этапами этого расчета являются следующие: нормировка функций интенсивности к абсолютным единицам; вычисление структурно-чувствительной части кривой

интенсивности $i(s)$; выполнение Фурье-преобразования функций $si(s) M_1(s)$.

Смысл приведения функции к абсолютным единицам состоит в следующем. После введения в функцию $J(u)$ поправок на поляризацию и поглощение рентгеновского излучения получаем значения функции интенсивности в соответствии с (1.25) в виде:

$$J(u) = I(u) \frac{I_p T}{r^2}, \quad (2.16)$$

где размерность $I(u) = n^2$ (n — число электронов в исследуемом образце).

Однако намного удобнее выразить абсолютную интенсивность рассеяния в виде числа электронов в единице объема, в молекуле или в еще какой-либо структурной единице. В случае высокомолекулярных соединений в качестве таковой удобно использовать усредненный атом — гипотетическую единицу, рассеяние которой определяется вкладами рассеяния каждым из сортов атомов исследуемого вещества в пропорции, определяемой их атомными долями. Таким образом имеем:

$$I_{\text{ат}}(u) = I(u)/N, \quad (2.17)$$

где N — число усредненных атомов в исследуемом веществе.

В настоящее время используется несколько методов нормировки кривых интенсивности к рассеянию какой-либо структурной единицей [21]. Один из наиболее обоснованных из них — метод Крэг-Му — Нормана [146—147] — базируется на том факте, что интегральная интенсивность рассеяния какой-либо структурной единицей в широком интервале изменения величины u не зависит от структурного состояния вещества. Если в качестве такой структурной единицы выбрать усредненный атом, то его формфактор можно записать так:

$$\bar{f}(u) = \sum_{i=1}^n \alpha_i f_i(u), \quad (2.18)$$

где n — число сортов атомов; α_i — доля атомов сорта i .

В таком случае оказывается справедливым следующее соотношение:

$$\int_0^{s_{\text{макс}}} \frac{(\bar{f}^2(s) + I_{\text{некор}}(s)) s^2 ds}{\bar{f}^2(s)} - 2\pi^2 \bar{\rho} = C \int_0^{s_{\text{макс}}} \frac{J(s) s^2}{\bar{f}^2(s)} ds, \quad (2.19)$$

здесь $2\pi^2 \bar{\rho}$ — определяет вклад объемного рассеяния исследуемым веществом; C — коэффициент перехода к абсолютным единицам.

Используя соотношение (2.19), можно определить коэффициент нормировки:

$$C = \frac{\int_0^{s_{\text{макс}}} (\bar{f}^2(s) + I_{\text{некор}}(s)) s^2 ds - 2\pi^2 \bar{\rho}}{\int_0^{s_{\text{макс}}} (s^2 J(s) / \bar{f}^2(s)) ds}. \quad (2.20)$$

Умножая кривую интенсивности на величину этого коэффициента, находим суммарную интенсивность когерентного рассеяния в расчете на усредненный атом вещества.

Для расчета кривой интенсивности когерентного рассеяния из кривой $I_{\text{ат}}(s)$ необходимо удалить вклад интенсивности некогерентного рассеяния. Поэтому дальнейшие расчеты для вычисления функции $i(s)$ производятся в соответствии с выражением

$$i(s) = I_{\text{ат}}(s) - (\bar{f}^2(s) + I_{\text{неког}}(s)). \quad (2.21)$$

Для нахождения интенсивности когерентного внутриатомного и некогерентного рассеяния при величинах s_i , соответствующих экспериментальным точкам, обычно используется интерполиционная процедура. В качестве узлов интерполяции используют табличные значения атомных формфакторов и интенсивностей некогерентного рассеяния, имеющиеся в литературе [6, 15].

Расчет функций радиального распределения производился нами по формуле (1.167). При этом традиционная схема расчета была дополнена двумя деталями: во-первых, при расчете функции радиального распределения величины $s^{\text{макс}} = 2\pi u_0$ в интегралах выражения (1.165) выбирались автоматически; во-вторых, в кривые $si(s)$ $M_1(s)$ вводилась поправка на низкочастотные ошибки.

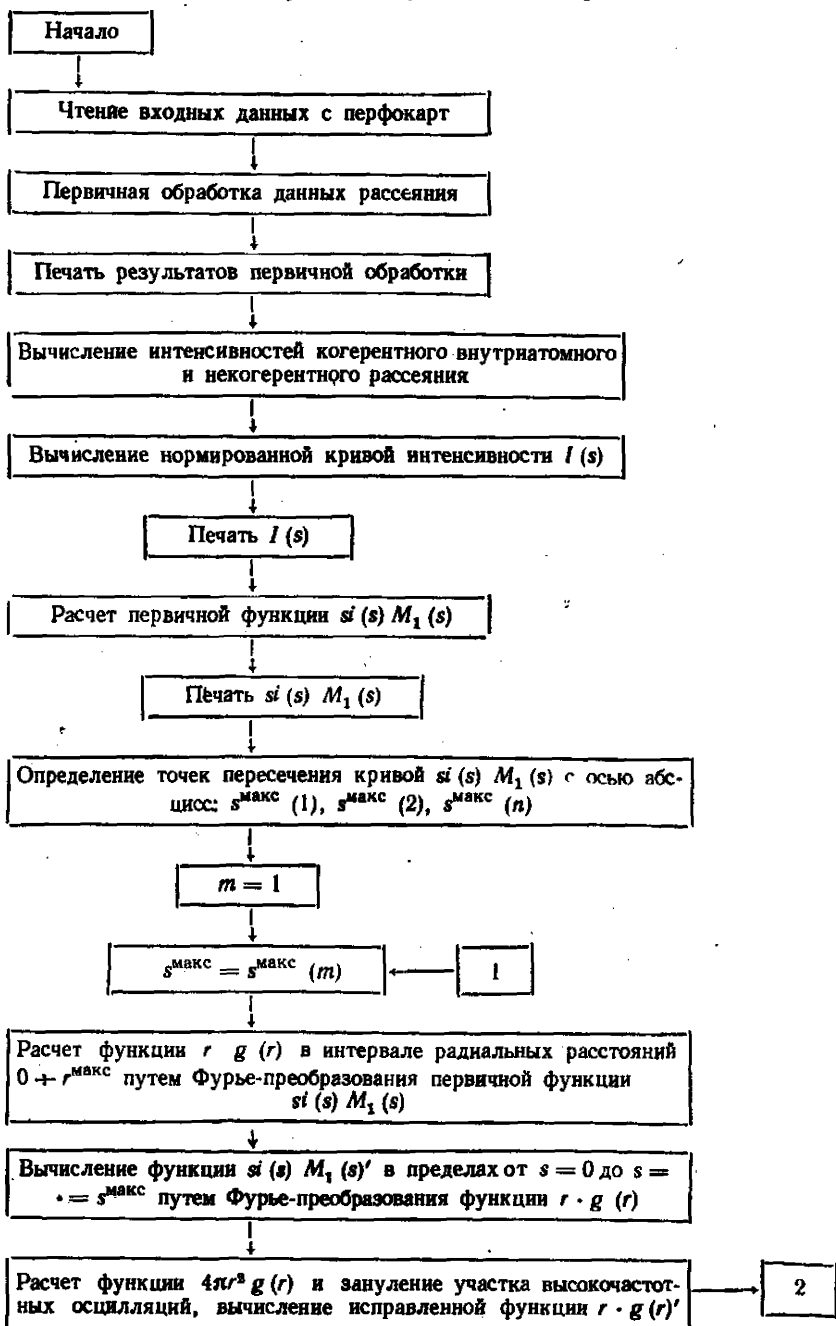
Величины $s^{\text{макс}}$ выбирались из условий, определяемых пересечением кривых $si(s)$ с осью абсцисс. Нахождение этих точек начиналось с некоторого начального значения s_1 и продолжалось вплоть до достижения максимального значения s_2 , задаваемых заранее. После нахождения очередной величины $s^{\text{макс}}$ для нее производится расчет функций радиального распределения.

«Низкочастотные» ошибки являются результатом того, что известные из литературы значения атомных формфакторов, интенсивностей некогерентного рассеяния или коэффициентов поглощения рентгеновских лучей имеют ограниченную точность. В результате в экспериментальной кривой $i(s)$ возникают отклонения от истинных значений, слабо зависящие от угла рассеяния, т. е. «низкочастотные» ошибки. После Фурье-преобразования эти ошибки локализуются в виде высокочастотного вклада в области $r = 0 \div 1 \text{ \AA}$. Поскольку минимальные межатомные расстояния больше $1 \text{ \AA}$, указанные ошибки легко идентифицировать. Поправки на низкочастотные ошибки мы вводили путем двойного Фурье-преобразования по алгоритму, описанному Нартеном [137].

Программу обработки данных рассеяния вплоть до расчета функций радиального распределения атомных центров можно представить в виде функциональной блок-схемы (с. 80, 81).

В качестве исходных в этой программе используются следующие данные:

- 1) первичные данные рассеяния образцом и кюветой;
- 2) степень аппроксимирующего полинома и количество точек в интервале аппроксимации для сглаживания данных рассеяния;



2

Фурье-преобразование исправленной функции $r \cdot g(r)'$ для нахождения исправленной на низкочастотные ошибки функции $sl(s) M_1(s)''$

Вычисление угловой зависимости поправки на низкочастотные ошибки путем вычитания функции $sl(s) M_1(s)''$ из функции $sl(s) M_1(s)'$

Вычитание поправки на низкочастотные ошибки из первичной кривой $sl(s) M_1(s)$

Печать исправленной первичной кривой $sl(s) M_1(s)$

Фурье-преобразование исправленной первичной функции $sl(s) M_1(s)$ для нахождения функций распределения $D(r) = 4\pi r^2 g(r)$ (по формуле (1.133)) и $G(r) = D(r)/4\pi r^2 \rho$

Печать $D(r)$ и $G(r)$

$m = m + 1$

Если $m \leq n$

Да

1

Нет

Конец

3) длина волны рентгеновского излучения, угол отражения кристалла монохроматора;

4) указания для комбинирования общей кривой рассеяния на основании данных для отдельных ее участков;

5) значения s_1 и s_2 ;

6) доля атомов каждого сорта в усредненном атоме;

7) макроскопическая плотность вещества;

8) максимальное значение радиального расстояния, до которого рассчитывается функция радиального распределения, и шаг, с которым этот расчет производится;

9) значение максимального радиального расстояния, используемое при Фурье-преобразовании функции радиального распределения в процедуре исправления низкочастотных ошибок.

В результате работы программы на печать выдаются такие параметры:

1) результаты статистической обработки первичных данных рассеяния;

2) скомбинированная кривая рассеяния;

3) нормированная функция интенсивности;

4) первичная функция $si(s) M_1(s)$;

5) исправленная функция $si(s) M_1(s)$;

6) функция радиального распределения $4\pi r^2 g(r)$;

7) нормированная функция распределения, или функция корреляции межатомных расстояний, $G(r) = 4\pi r^2 g(r) / 4\pi r^2 \bar{\rho}$.

Программа описана на языке ФОРТРАН IV для ЭВМ БЭСМ-6.

2.3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФУНКЦИЙ

РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Функции радиального распределения жидких и аморфных полимеров отражают распределение расстояний между взвешенными точками (центрами атомов) в сферически симметричном пространстве. Интерпретация этих функций в рамках определенных моделей паракристаллической упорядоченности предполагает определение характера элементарной ячейки паракристалла, постоянных его решетки и параметров статистики смещений.

Из приложения теории рассеяния рентгеновских лучей к молекулярным структурам сильно искаженного типа (см. главу I) видим, что решение подобной задачи связано с последующим сопоставлением результатов этих расчетов с экспериментальными функциями радиального распределения. При попытках реализации такого подхода использовались различные методы анализа кривых радиального распределения. Так, Бьернауг [104], а затем Вигналл и Лонгманн [105], Йех [106, 107] применили для интерпретации кривых радиального распределения метод, основанный на отдельной оценке вкладов в площади под максимумами внутримолекулярных и межмолекулярных расстояний. При расчете площадей, обусловленных вкладом внутримолекулярных расстояний, авторы

исходили из предположения, что конформация цепей та же, что и в кристаллическом полимере. Рассчитанные значения внутримолекулярных вкладов вычитали затем из площадей под максимумами экспериментальной кривой. На основании разностных площадей оценивали количество ближайших соседей данной макромолекулы. Следует заметить, что такая оценка является весьма приблизительной. Это обусловлено как проявлением на кривых распределения эффекта обрыва, так и невозможностью корректного разделения максимумов, представляющих собой суперпозицию очень большого числа вкладов различных внутри- и межмолекулярных расстояний.

Моделирование полной кривой радиального распределения для аморфного полистирола проводили Векер и сотрудники [148]. Авторы рассчитали модельную гистограмму межатомных расстояний в предположении гексагональной упаковки изотактических цепей полистирола и сравнили ее затем с экспериментальной кривой. В сущности близкий подход при моделировании кривой радиального распределения аморфизированного полиэтилена использовал Йех [135]. Однако он моделировал кривую радиального распределения, основываясь на генерировании структур паракристаллического типа. В этом большое достоинство используемого Йехом метода. Расчет производился для гексагонально упакованных вытянутых цепей полиэтилена. Следовательно, как и в предыдущих работах, в данном случае не учитывались конформационные дефекты, являющиеся основными источниками искажений второго рода.

Таким образом, в предлагаемых подходах к анализу кривых радиального распределения жидких и аморфных полимеров не принимаются во внимание две существенные детали: во-первых, не учитываются искажения экспериментальной кривой вследствие конечной величины $z_{\text{макс}}$; во-вторых, рассчитанные внутримолекулярные вклады явно не соответствуют реальной ситуации, поскольку не принимается во внимание изменение конформационного состояния макромолекул при переходе из кристаллического состояния в жидкое.

Хорошо известно, что плавление кристаллического полимера сопровождается изменением конформаций связей гибких цепных макромолекул. Поэтому при моделировании внутримолекулярной части кривой радиального распределения желательно знать, какие именно конформационные переходы характерны для молекул исследуемого вещества, вращение вокруг каких связей наиболее вероятно и какие последовательности конформаций соседних связей реализуются с большей вероятностью в жидком состоянии. Такую информацию можно получить с помощью теоретического конформационного анализа.

Теоретический конформационный анализ получил широкое распространение при изучении структуры кристаллических полимеров [30, 149—151]. Проведение конформационных расчетов позволяет предсказать наиболее стабильную конформацию макромолекулы исследуемого вещества. Поскольку именно такие конформа-

ции, как правило, реализуются в кристаллах, данные теоретического конформационного анализа помогают получить строгую и корректную интерпретацию данных рентгеноструктурного анализа при исследовании структуры кристаллических полимеров.

Значения энергий различных конформеров, полученные с помощью конформационных расчетов, используются также при статистических расчетах в рамках поворотно-изомерной модели [152] усредненных характеристик макромолекул (расстояния между концами цепей, радиус инерции, дипольный момент и т. д.) в идеальном растворе или расплаве [87, 153—154].

Основная трудность использования данных конформационных расчетов при анализе кривых радиального распределения аморфных или жидких полимеров заключается в том, что, с одной стороны, моделирование реальных макромолекул, содержащих все возможные конформации цепей, в соответствии с их статистическими весами является очень трудоемкой задачей, требующей сложных и длительных расчетов по методу Монте-Карло, с другой — заранее не известно, в какой степени корреляция между отдельными сегментами цепей в аморфном (жидком) полимере может ограничить набор возможных конформаций, по сравнению с таковым для молекулы в растворе. Возможно, именно этими обстоятельствами обусловлен тот факт, что до настоящего времени нет работ, в которых анализ кривых радиального распределения аморфных (жидких) полимеров был со строгим анализом конформационного состояния макромолекул. Тем не менее, целесообразность такого подхода очевидна, по крайней мере, при моделировании внутримолекулярной части кривой радиального распределения.

В изложенной ниже методике анализа кривых радиального распределения аморфных и жидких полимеров мы использовали данные конформационного анализа именно при моделировании внутримолекулярных вкладов в кривую радиального распределения. При этом мы исходили из положения, высказанного впервые О. Б. Птицыным и Ю. А. Шароновым [155] и получившего затем экспериментальное подтверждение [156—159], согласно которому макромолекула в растворе и в блочном высокоэластическом состоянии лишена одномерного дальнего порядка, но ее ближний одномерный порядок аналогичен дальнему одномерному порядку в кристаллическом состоянии. В рамках таких представлений о ближнем порядке вдоль цепи макромолекулы последнюю можно представить как цепь, состоящую из небольших сегментов, связи в которых находятся в «кристаллических» конформациях, между которыми распределены «возбужденные» связи, т. е. находящиеся в менее выгодных, по сравнению с «кристаллическими», состояниях. Таким образом, имея данные конформационного анализа, т. е. зная наиболее стабильную конформацию, а также относительные вероятности других возможных конформаций, можно смоделировать цепь с той или иной степенью одномерного ближнего порядка.

Предварительная оценка конформационного состояния макромолекулы

В основе теоретического конформационного анализа лежит представление об атомах, как о частицах, отталкивающихся на малых и притягивающихся на больших расстояниях. Энергия межатомных взаимодействий является функцией расстояний между центрами соответствующих атомов. Оценка этой энергии в зависимости от расстояний между атомами обычно производится на основании эмпирических соотношений. Одной из наиболее часто используемых форм межатомного потенциала является потенциал Леннарда — Джонса:

$$V = Br^{-12} - Ar^{-6}.$$

Используя этот или подобный ему потенциал, можно рассчитать энергию взаимодействия между всеми парами атомов макромолекулы при заданном пространственном расположении атомов. Если принять, что расстояния между валентно-связанными атомами и величины валентных углов постоянны, то потенциальная энергия макромолекулы, рассчитанная как сумма энергий взаимодействия между всеми парами атомов (попарно аддитивное приближение), зависит только от значений углов внутреннего вращения (диэдрических углов). Величина диэдрического угла для какой-либо связи, как известно, соответствует величине угла между двумя плоскостями, пересекающимися по этой связи и содержащими каждая по одной соседней связи.

Потенциал Леннарда-Джонса удовлетворительно описывает взаимодействия атомов на больших расстояниях и хуже — на малых, т. е. таких, на которых возможно перекрывание электронных оболочек атомов, приводящее к возникновению дополнительного отталкивания между атомами.

Если рассчитывать потенциальную энергию молекулы в зависимости от угла поворота вокруг какой-либо связи, то данный эффект сказывается наиболее существенным образом при таком значении диэдрического угла, при котором валентно-несвязанные атомы максимально сближаются. Для учета возникающего при этом дополнительного отталкивания в формулу для потенциальной энергии вводится дополнительный член — торсионный потенциал. Для молекул типа этана, обладающих симметрией C_{2v} , т. е. содержащих в цепи атомы с sp^3 -гибридизацией орбиталей, выражение для торсионного потенциала записывается так:

$$U_{\text{торс}} = \frac{U_0}{2} (1 + \cos(3\tau)),$$

где U_0 — эмпирическая постоянная; τ — диэдрический угол, отсчитываемый от заслоненной конформации.

Таким образом, общая формула для расчета потенциальной энергии молекулы приобретает вид:

$$U = \sum_{i < j}^N \left(\frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{k=1}^n \frac{U_{0k}}{2} (1 + \cos(3\tau_k)), \quad (2.22)$$

где N — число атомов в молекуле; n — число одинарных связей.

В зависимости от специфики исследуемых соединений, в формулу для расчета потенциальной энергии могут входить члены, учитывающие и другие взаимодействия. В частности, это могут быть электростатические взаимодействия или водородная связь.

Если произвести расчет энергии взаимодействия между атомами молекулы по формуле (2.22) при вращении одной из частей молекулы вокруг какой-либо межатомной связи, допустим i -ой, то получим зависимость потенциальной энергии молекулы от значений i -го угла внутреннего вращения.

Положения минимумов на кривой, описывающей данную зависимость, определяют значения диэдрических углов для различных конформеров такой модельной системы. В приложении к реальным макромолекулам подобный расчет дает сугубо приближенные значения углов внутреннего вращения для устойчивых конформеров. В частности, если, усложняя расчет, при вращении на определенный угол вокруг связи i каждый раз определять минимум потенциальной энергии для всех значений угла вращения вокруг связи $i + 1$, то положения минимумов потенциальной энергии для связи i могут быть уточнены. Подобный расчет дает зависимость потенциальной энергии относительно двух углов внутреннего вращения. Результаты такого расчета могут быть изображены в виде так называемых карт потенциальной энергии. Можно отметить некоторую приближенность и этого расчета, поскольку одновременное изменение углов внутреннего вращения для трех соседних связей даст более точные результаты. Однако в смысле графического изображения подобная трехмерная поверхность является менее наглядной, чем конформационные карты.

В принципе, наиболее точные значения энергетических минимумов можно получить при одновременном изменении всех диэдрических углов молекулы. Результат соответствующих расчетов представляет собой поверхность потенциальной энергии в n -мерном пространстве.

Изложенная схема определения положений минимумов потенциальной энергии, соответствующих стабильным конформерам макромолекулы, не содержит принципиальных трудностей для расчета, если известны координаты атомов для всех последовательных значений углов внутреннего вращения. Можно отметить, что расчет этих координат в некоторых случаях представляет известную трудность.

Естественно, что при изучении широкого круга полимерных материалов наиболее целесообразным является метод расчета декарто-

вых координат атомов, не зависящих от вида конкретной молекулы. В одном из таких методов, основанном на алгоритме Z -матрицы [160], используется предварительное описание молекулы с помощью последовательности ее внутренних координат: длин связей, величин валентных и диэдрических углов, с последующим переходом от этих координат к декартовым координатам атомов. Если соответствующий алгоритм реализован, проблема определения межатомных расстояний для любого конформационного состояния макромолекулы, а значит, и проблема расчета ее потенциальной энергии может быть успешно решена.

Для проведения теоретического конформационного анализа макромолекул мы разработали комплекс, состоящий из следующих программ: оптимизации геометрии молекулы по всем диэдрическим углам; расчета двух-, трех- и четырехмерных поверхностей потенциальной энергии; расчета и построения двумерной поверхности потенциальной энергии в виде конформационных карт.

На практике наиболее наглядную информацию о положении и форме минимумов потенциальной энергии, а также о путях конформационных перестроек молекулярных цепей дают карты потенциальной энергии. Программа оптимизации обычно используется в случае необходимости для уточнения положений минимумов потенциальной энергии и глубины соответствующих потенциальных ям.

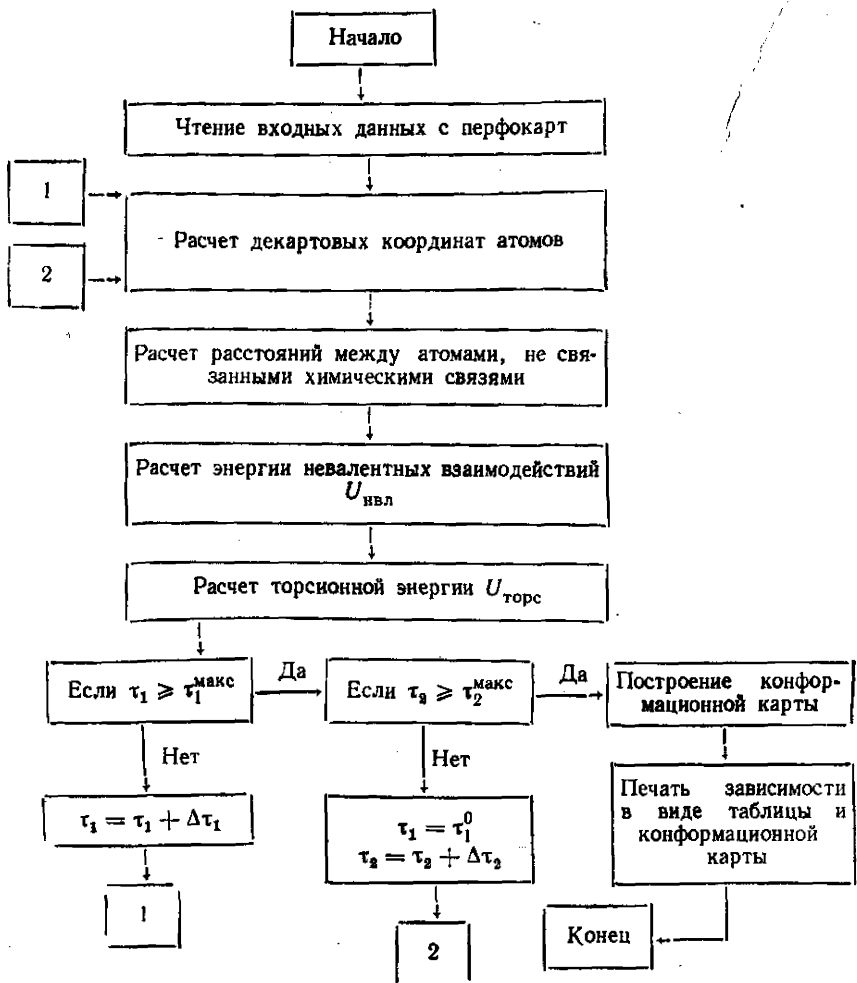
Блок-схема программы расчета конформационных карт показана на стр. 88.

Для построения одной конформационной карты необходимо задать следующие данные:

- 1) число атомов в рассматриваемой молекуле или молекулярном агрегате;
- 2) внутренние координаты молекулы или молекулярного агрегата (длины связей, величины валентных углов, величины диэдрических углов);
- 3) номера связей, вокруг которых осуществляется вращение;
- 4) пределы ($\tau_1^0, \tau_1^{\text{макс}}, \tau_2^0, \tau_2^{\text{макс}}$) и шаг изменения диэдрических углов ($\Delta\tau_1, \Delta\tau_2$), определяющих положение связей, вокруг которых осуществляется вращение;
- 5) атомные номера атомов молекулы или молекулярного агрегата;
- 6) значения U_0 для связей, вокруг которых осуществляется вращение;
- 7) номера атомов (для каждого из N атомов), с которыми данный атом связан химической связью.

В результате работы программы на печать выдаются зависимости потенциальной энергии от пары диэдрических углов $U(\tau_1, \tau_2)$ в виде таблиц и конформационных карт. Программа расчета трех- и четырехмерных поверхностей построена аналогичным образом и требует задания такого же набора входных данных.

В программе оптимизации геометрии по всем диэдрическим углам осуществляется минимизация энергетического функционала



$U(\tau_1, \tau_2 \dots \tau_n)$ для молекулы или молекулярного фрагмента, содержащего n связей, вокруг которых возможно вращение. Процедура оптимизации построена по алгоритму, описанному в [161].

Как известно, при проведении конформационных расчетов устанавливаются ограничения на предельные расстояния, при превышении которых энергия межатомных взаимодействий принимается равной нулю. В качестве меры этих расстояний зачастую используется количество связей, разделяющих валентно-несвязанные атомы. В частности, во многих расчетах вычисление энергии производится с учетом взаимодействий атомов, разделенных, максимум, четырьмя связями. При конформационном анализе молекулярных цепей с объемными заместителями такой критерий оказывается неверным,

поскольку два атома, разделенные более чем четырьмя связями, могут в данном случае сближаться на небольшие расстояния. В наших программах величины энергий межатомных взаимодействий рассчитывались для всех пар атомов, расстояние между которыми не превышает 10 Å. Эта величина является более надежным критерием пренебрежимости величины межатомных взаимодействий.

Зная положения минимумов потенциальной энергии для полимерной цепи, можно рассмотреть дискретный набор конформеров, соответствующих каждому из этих минимумов. Такой метод создает необходимую основу для оценки внутримолекулярных вкладов в функцию радиального распределения в зависимости от конформационного состояния цепи.

Моделирование внутримолекулярных вкладов в функцию радиального распределения

Рассмотрим фрагмент какой-либо полимерной цепи, состоящий из пяти-шести мономерных единиц. Этот фрагмент можно «размножить» в виде последовательности аналогичных фрагментов, каждый из которых характеризуется реализацией определенного набора «доступных» конформеров.

Поскольку мы заранее не знаем, какой из фрагментов данной последовательности реализуется в среднем в исследуемом жидком или аморфном полимере, необходимо рассчитать теоретические функции распределения межатомных расстояний для каждого рассматриваемого фрагмента. Очевидно, для получения теоретической кривой следует определить профили максимумов, соответствующих вкладу в функцию распределения каждого расстояния между атомами фрагмента, а затем эти максимумы суммировать. Поскольку для многих внутримолекулярных расстояний амплитуды их отклонений от равновесных величин незначительны [162], то для расчета профилей соответствующих максимумов необходимо пользоваться точной формулой (1.170). Причем значения $s^{\text{макс}}$ в этой формуле должны быть такими же, как и при расчете экспериментальной функции радиального распределения. Простая, на первый взгляд, схема такого расчета исключительно трудна для реализации, поскольку при нескольких десятках атомов в рассматриваемом фрагменте количество межатомных расстояний достигает нескольких тысяч. Это первая проблема, связанная с моделированием внутримолекулярных вкладов в экспериментальную функцию радиального распределения. Очевидно, решение этой проблемы возможно при автоматизации модельных расчетов с помощью ЭВМ. Вторая проблема состоит в том, что необходимы критерии выбора из нескольких модельных кривых распределения внутримолекулярных расстояний той, которая наилучшим образом описывает среднестатистическую конформацию полимерной цепи. Как известно, в экспериментальной кривой распределения вклады внутрцепных и межцепных расстояний не разделены. Однако расстояния между сравнительно «тяжелыми»

атомами различных цепей меньше 3,6—3,8 А маловероятны. Следовательно, в качестве основы для нахождения оптимального набора конформеров в модельном фрагменте цепи можно рассматривать разность между экспериментальной функцией распределения и теоретической функцией распределения внутримолекулярных расстояний. Если на разностной кривой в указанном интервале расстояний отсутствуют характерные максимумы, модельный фрагмент, на основании которого рассчитана соответствующая кривая радиального распределения внутримолекулярных расстояний, содержит в среднем тот же набор конформеров, что и молекула жидкого (аморфного) полимера.

Для расчета внутрицепных функций радиального распределения полимерных фрагментов конечной длины мы разработали программу [163], с помощью которой можно рассчитать кривые радиального распределения внутримолекулярных расстояний и корреляции внутримолекулярных расстояний в соответствии с выражениями:

$$D(r) = \frac{2r}{\pi N} \sum_{i < j}^N \sum_{s=0}^{s_{\max}} \frac{1}{r_{ij}} \int_0^{s_{\max}} F_{ij}(s') \cos(s'(r - r_{ij})) - \\ - \cos(s'(r + r_{ij})) e^{-s^2 \beta_{ij}^2 / 2} ds; \quad (2.23)$$

$$G(r) = D(r) / 4\pi r^2 \bar{\rho}. \quad (2.24)$$

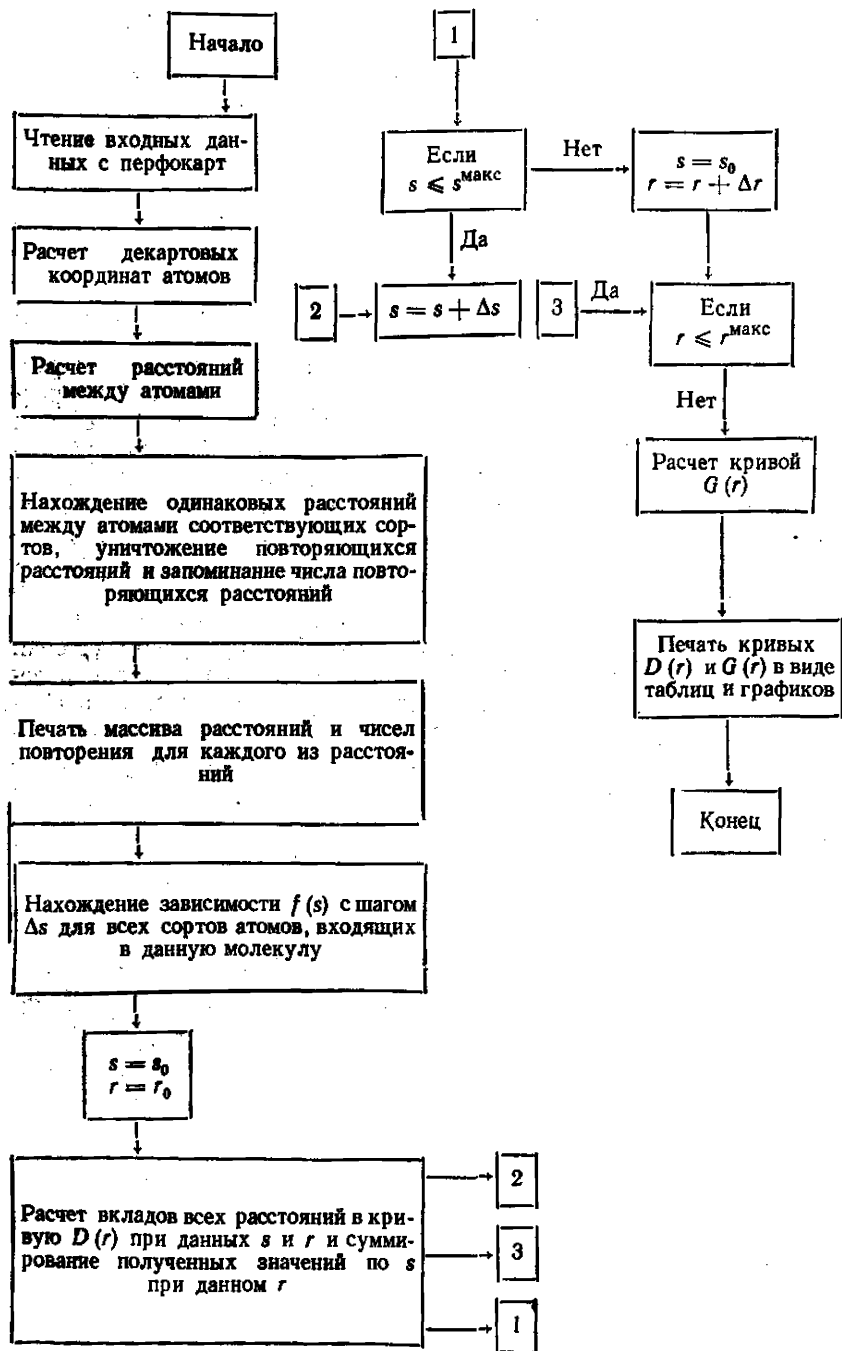
Блок-схема программы расчета функций распределения, написанной на языке ФОРТРАН-IV и реализованной на ЭВМ БЭСМ-6, дана на стр. 91.

Для расчета одной кривой необходимо задать следующие данные:

- 1) число атомов в молекулярном фрагменте, для которого рассчитывается кривая распределения;
- 2) внутренние координаты молекулярного фрагмента в виде Z-матрицы;
- 3) доля атомов каждого сорта в молекулярном фрагменте;
- 4) значение $s_{\max}$ и шаг изменения по s ;
- 5) начальное и конечное значения r , определяющие интервал радиальных расстояний, в котором рассчитывается кривая распределения;
- 6) шаг изменения по r ;
- 7) макроскопическая плотность вещества $\bar{\rho}$;
- 8) атомный номер для каждого атома.

На печать выдаются функции $D(r)$ и $G(r)$ в виде таблиц и графиков.

Все внутримолекулярные расстояния можно разделить на две большие группы. К первой относятся расстояния между первыми и вторыми соседями в макромолекуле; эти расстояния определяются длинами валентных связей и значениями валентных углов. Поскольку величины данных расстояний идентичны для всех фрагментов макромолекулы, независимо от их конформационного состояния, их можно назвать конформационно-независимыми. Все остальные



межатомные расстояния в полимерной цепи являются конформационно-зависимыми.

Первые два наиболее выраженных максимума функции распределения определяются набором конформационно-независимых расстояний и соответствующих амплитуд атомов. Длины связей и значения валентных углов, необходимые для расчета функций распределения, берутся на основе данных для соответствующих полимеров в кристаллическом состоянии или же данных для близких по природе низкомолекулярных соединений. Амплитуды изменения межатомных конформационно-независимых расстояний также выбираются на основе справочных данных для аналогичных низкомолекулярных соединений [162].

Варьируя значения величин конформационно-независимых расстояний и амплитуд их изменений посредством серии пробных расчетов функций распределения, необходимо добиться совпадения профилей первых двух максимумов на теоретической и экспериментальной кривых. Затем, зная параметры для конформационно-независимых расстояний, можно приступить к расчету функций радиального распределения всех внутрицепных расстояний для всех модельных фрагментов макромолекулы исследуемого полимера. На основании результатов подобных расчетов имеется возможность произвести выбор молекулярного фрагмента с оптимальным соотношением конформеров. Если затем вычесть рассчитанную функцию распределения внутрицепных расстояний из экспериментальной функции распределения, то соответствующая разностная функция будет отражать распределение расстояний между атомами, принадлежащими разным цепям, т. е. фактически она будет представлять собой функцию радиального распределения межмолекулярных межатомных расстояний. Эта функция является основой для дальнейшего анализа экспериментальных данных в рамках паракристаллической упорядоченности.

Моделирование межмолекулярной части функции радиального распределения

Для проведения модельных расчетов с целью определения параметров паракристаллической упорядоченности посредством анализа межмолекулярной части функции радиального распределения можно идти таким же путем, что и при моделировании ее внутримолекулярной части. В данном случае это означает, что прежде всего необходимо построить модельную структуру, состоящую из нескольких фрагментов молекулярных цепей, расположенных определенным образом относительно друг друга. Затем следует найти расстояния между всеми атомами фрагмента, принимаемого за центральный, и всеми атомами окружающих его фрагментов. Для каждого из найденных расстояний необходимо рассчитать профиль максимума, дающего вклад в функцию $D(r)$ и, наконец, суммировать эти максимумы.

Естественно, что при проведении таких расчетов приходится брать исходные фрагменты макромолекул определенной, конечной длины. Очевидно, для центрального фрагмента достаточно взять длину, равную периоду идентичности. Поскольку от каждого атома центрального фрагмента рассчитываются расстояния до каждого атома остальных фрагментов, то длины последних должны быть больше длины центрального фрагмента на $2r_{\text{макс}}$, где $r_{\text{макс}}$ — значение радиального расстояния, до которого производится расчет функции $D(r)$. Произведем приближенную оценку количества межатомных расстояний в модельных структурах.

Допустим, что мы проводим анализ межмолекулярной части функции радиального распределения в интервале радиальных расстояний до $10 \text{ \AA}$. Пусть в периоде идентичности макромолекулы, также равном $10 \text{ \AA}$, содержится 20 атомов. Тогда в окружающих центральный фрагмент отрезках макромолекул должно быть приблизительно по 60 атомов. Примем, что элементарная ячейка состоит из одного молекулярного фрагмента и периодичность паракристаллической решетки в экваториальной плоскости близка к $5 \text{ \AA}$. При этом в одном квадранте паракристаллической решетки оказывается несколько более 5 молекулярных фрагментов (рис. 14).

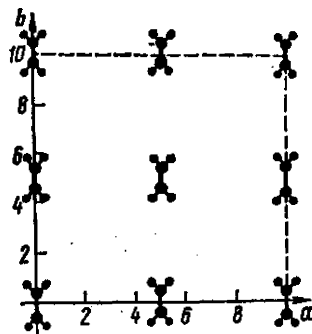


Рис. 14. Квадрант простой паракристаллической решетки.

При расчете величин межатомных расстояний в модельной структуре производится сканирование по всем атомам центрального фрагмента. Таким образом, для каждого из фрагментов, окружающих центральный, набирается до 20×40 расстояний. Это означает, что для всего рассматриваемого квадранта паракристаллической решетки количество межатомных расстояний должно быть не менее 4000. Учет такого количества межатомных расстояний, дающих вклады в функцию радиального распределения, создает определенные трудности вычислительного характера.

При условии, что характерные для статистики смещений соответствующих паракристаллических решеток амплитуды отклонений от равновесных межатомных расстояний достаточно велики, чтобы выполнялось условие (1.168 а), для нахождения профиля максимума для одной пары атомов вместо (1.170) можно использовать выражение (1.164). В таком случае расчетное время, необходимое для моделирования межмолекулярной части функции радиального распределения, существенно сокращается.

Учитывая, что максимумы функций радиального распределения для расстояний между атомами различных молекул могут иметь очень диффузный характер, можно пойти на дальнейшее упрощение расчетной схемы моделирования межмолекулярной части функций

распределения, а именно: заменить каждый из этих максимумов прямоугольниками. Таким образом, вместо точной функции распределения получаем аппроксимацию ее профиля соответствующей гистограммой.

Наиболее грубую, но и наиболее доступную схему моделирования межмолекулярных вкладов в функцию распределения можно осуществить, учитывая только наиболее существенные из этих вкладов, т. е. игнорируя атомы водорода. По приближенным оценкам, для полиэтилена это приведет к уменьшению площади под кривой на 25 %. Можно предполагать, что при этом ход модельной кривой распределения существенно не исказится.

Для проведения модельных расчетов функции радиального распределения межатомных расстояний для молекул ближнего окружения в соответствии с каждой из изложенных схем мы получили различные варианты программ.

В наиболее корректном варианте расчета (по формуле (2.23)) использовалась программа, практически идентичная программе моделирования внутримолекулярной части функции распределения. Отличия других вариантов программ состоят только в методе расчета профилей отдельных максимумов функции распределения. В простейшем случае, при расчете гистограмм каждому межатомному расстоянию ставится в соответствие прямоугольник с высотой, равной $F_{ij}s'4\pi r_{ij}^2\bar{\rho}N$ (здесь $F_{ij}(s') = \frac{f_i(s')f_j(s')}{f^2(s')}$; r_{ij} — расстояние между атомами i и j , $\bar{\rho}$ — макроскопическая плотность исследуемого вещества; N — число атомов в модельной системе, для которой производится расчет). Основанием этого прямоугольника служит величина амплитуды отклонений межатомных межмолекулярных расстояний от равновесных значений (β_{ij})

Таким образом, когда весь арсенал технических приемов моделирования межмолекулярной части функции радиального распределения получил более или менее достаточное освещение, вполне естественным представляется следующий вопрос. На основании каких соображений необходимо выбирать параметры пробных структур и насколько велика при этом степень произвола?

Одним из наиболее важных источников предварительной информации при выборе пробных структур для последующего проведения модельных расчетов являются особенности кристаллической структуры исследуемых или близких к ним по природе полимеров. Первым этапом модификации подобной структуры для перевода ее в паракристаллическую является увеличение объема элементарной ячейки, соответствующее увеличению удельного объема при переходе в жидкое или аморфное состояние.

На следующем этапе этого процесса можно использовать особенности функции интенсивности исследуемого материала. Как упоминалось выше (см. главу I), если эта функция имеет один максимум межмолекулярной интерференции, то относительные флуктуации

периодов решетки находятся в пределах 0,18—0,35. При этом угловое положение максимума межмолекулярной интерференции соответствует средней величине периодичности паракристаллической решетки.

На основании этих данных можно выбрать параметры пробной модели паракристаллической структуры в базисной плоскости. Данные конформационного анализа и результаты моделирования внутримолекулярной части функции радиального распределения позволяют приписать периоду идентичности макромолекулы в паракристаллической структуре определенное среднестатистическое значение.

При удовлетворительном согласии хода модельной кривой функции распределения расстояний между атомами разных молекул в пределах ближнего окружения с ходом экспериментальной кривой можно говорить о том, что пробная структура отражает реальную структуру жидкого или аморфного полимера.

Полученные при рассмотрении пробных моделей параметры паракристаллической структуры исследуемого полимера позволяют, распространяя такую структуру на весь объем последнего, определить характерные размеры зоны взаимодействия.

Изложенные представления об особенностях экспериментальной и расчетной методик изучения структурного состояния жидких и аморфных полимеров, а также данная методика анализа экспериментальных функций радиального распределения таких полимеров использованы нами для изучения ближней упорядоченности ряда олигомерных гликолей: олигоэтиленгликоля, олигопропиленгликоля и олиготетраметиленгликоля. Результаты этих исследований излагаются ниже.

2.4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОЛИГОМЕРНЫХ ГЛИКОЛЕЙ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

По строению молекулярной цепи олигомерные гликоли относятся к классу полиоксисоединений. В ряду незамещенных полиоксиролефинов структурные и физико-химические закономерности изменяются очень характерным образом. В последовательности возрастающего количества метиленовых групп этот ряд содержит полиметиленоксид, полиэтиленоксид, полиоксациклубутан, политетраметиленоксид и т. д. вплоть до полиэтилена. При переходе от полиметиленоксида к следующим членам данного гомологического ряда температура плавления постепенно понижается (полиметиленоксид — 183° С, полиэтиленоксид — 66° С) до минимальных величин в случае полиоксициклубутана (37° С) и политетраметиленоксида (40° С) [30, 185, 187]. В результате последующего увеличения количества метиленовых групп в мономерной единице происходит повышение температуры плавления до 138° С (полиэтилен) [30].

В соответствии с наблюдаемым изменением температуры плавления происходит изменение конформационного состояния макромолекул в кристаллах: полиметиленоксид существует только в спираль-

ной конформации, для полиэтиленоксида и для полиоксациклобутана существует вероятность кристаллизации в конформации плоского зигзага (одна из возможных форм), а в случае политетраметилоксида молекулярная цепь в кристаллах имеет плоскую конформацию и остается в такой конформации вплоть до чисто полиметилоксиновой цепи [30, 164—168].

При замене одного атома водорода метиленовой группы полиэтиленоксида на группу CH_3 получаем полипропиленоксид. В результате этой замены температура плавления кристалла незначительно возрастает, а основной стабильной конформацией цепи становится конформация возмущенного плоского зигзага [169—170, 186]. При этом величины углов внутреннего вращения отклоняются от величин, характерных для плоского зигзага на $15\text{—}30^\circ$ [87, 169].

Представляется очевидным, что наиболее интересные особенности рассмотренного ряда полиоксисоединений связаны со строением молекулярных цепей полиэтиленоксида, полипропиленоксида и политетраметилоксида, т. е. высокомолекулярных аналогов полиэтиленгликоля (ПЭГ), полипропиленгликоля (ППГ) и политетраметилгликоля (ПТМГ). Именно для этих олигомерных гликолей мы изучили особенности структурно-конформационных превращений при переходе из кристаллического состояния в жидкое и особенности реализации ближней упорядоченности в соответствующих жидкостях.

Дополнительный интерес к изучению строения указанных олигомеров связан с тем, что данные олигомеры получили наибольшее распространение в качестве гибкоцепных составляющих ряда исключительно важных многокомпонентных полимерных систем, а именно: блок-сополиуретанов и полиуретанов пространственного строения [171—174, 185—187]. Гликолевая компонента в таких системах, выделяясь в отдельную фазу, может находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Однако и в том, и в другом случае особенности структурного состояния гликолевой составляющей оказывают решающее влияние на весь комплекс физико-механических характеристик таких полимеров [171].

Характеристика исследуемых олигомерных гликолей

В качестве объектов структурных исследований были взяты олигомеры с такими характеристиками: ПЭГ — мол. масса — 1000, температура плавления — 39°C ; ППГ — мол. масса — 1000, атактический, не кристаллизуется; ПТМГ — мол. масса — 1350, температура плавления — 26°C , способен к сильному переохлаждению ниже температуры плавления.

ПЭГ изучен в двух агрегатных состояниях: в кристаллическом ($t = 30^\circ\text{C}$) и в жидком ($t = 50^\circ\text{C}$); ППГ — при комнатной температуре в жидком состоянии; ПТМГ — в кристаллическом и в жидком состояниях при одинаковой температуре (20°C).

Экспериментальные результаты

На рис. 15 показана первичная экспериментальная кривая рассеяния для жидкого ПЭГ, полученная в соответствии с описанной выше методикой эксперимента. В различных интервалах углов дифракции кривые рассеяния были получены при различной ширине приемной щели детектора. На рисунке указаны перекрывающиеся участки кривых, значения интенсивности в которых используются для приведения рассеяния во всем интервале углов к единым условиям эксперимента.

На рис. 16 показаны функции $I(s)$ для всех исследуемых олигомеров. Эти кривые представляют собой результат первичной обработки данных и последующей нормировки рассеяния к абсолютным единицам, согласно (2.16) и (2.17). В соответствии с используемыми условиями нормировки, интенсивность выражается в электронах²/усредненный атом.

Функции интенсивности кристаллических олигомеров, как видно из приведенных рисунков, характеризуются принципиальными отличиями от соответствующих функций для олигомерных жидкостей

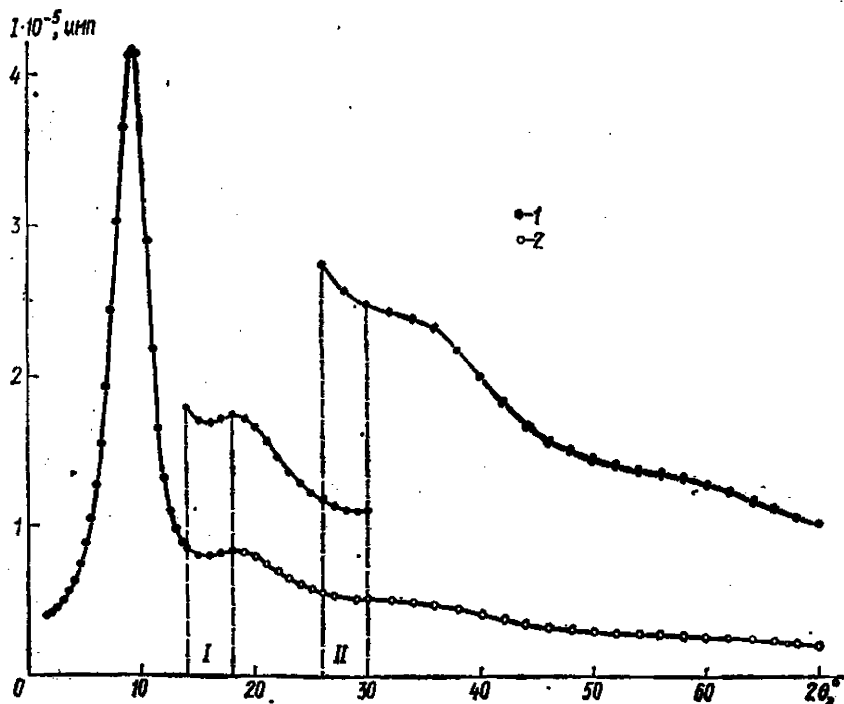


Рис. 15. Кривая рассеяния рентгеновских лучей жидким олигоэтиленгликолем молекулярной массы 1000 при 50° С:

1 — экспериментальные значения; 2 — состыкованная и сглаженная кривые. (Штриховыми линиями указаны перекрывающиеся участки экспериментальных кривых, полученных при различных размерах приемной щели перед детектором.)

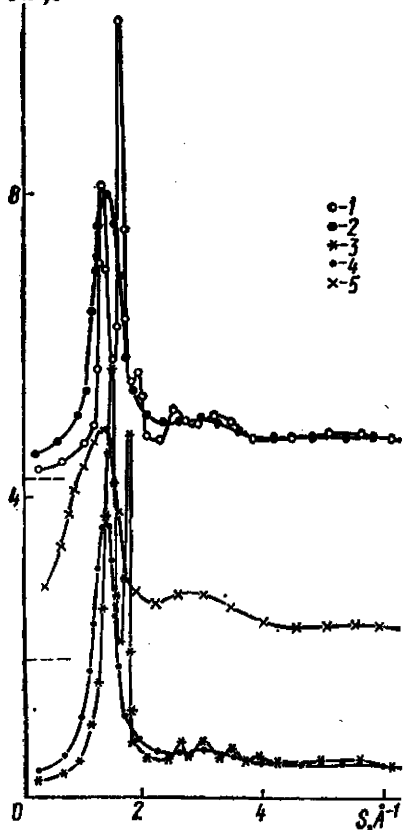
$I \cdot 10^{-1}, \text{e}^2$ 

Рис. 16. Нормированные кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей жидкими и кристаллическими олигомерами:

1 — кристаллический ПЭГ (30° С); 2 — жидкий ПЭГ (50° С); 3 — кристаллический ПТМГ (20° С); 4 — жидкий ПТМГ (20° С); 5 — жидкий ППГ (20° С).

го, главный максимум кривой рассеяния ППГ асимметричен. Он имеет хорошо выраженное плечо на левом склоне.

На рис. 17 приведены функции $si(s)M_1(s)$ для всех исследуемых олигомеров. В соответствии с описанной выше процедурой обработки данных рассеяния, в эти функции были введены поправки на низкочастотные ошибки.

Показанные на рис. 17 функции $si(s)M_1(s)$ отражают все особенности функции интенсивности, относящиеся к угловому положению и ширине дифракционных максимумов. Особенностью этих функций является то, что в результате вычитания из кривых $I(s)$ интенсивности

В частности, на кривых интенсивности кристаллических ПЭГ и ПТМГ виден ряд острых максимумов во всем интервале углов рассеяния. В то же время на кривых интенсивности всех исследуемых жидких олигомеров можно отметить не более трех максимумов, ширина которых с возрастанием величины s быстро возрастает, а интенсивность уменьшается. Последнее, т. е. быстрое уменьшение интенсивности с возрастанием s , является общим явлением для кривых интенсивности жидких и кристаллических олигомеров.

Первый, наиболее интенсивный максимум на кривых интенсивности аморфных тел и жидкостей, называется главным. В области главного максимума сосредоточен основной объем информации о строении жидких и аморфных полимеров, поэтому при анализе функций рассеяния такими материалами основное внимание уделяется обычно положению и форме этого максимума. В табл. 3 приведены значения величин s , соответствующих положению максимумов функций интенсивности жидких ПЭГ, ППГ и ПТМГ, а также ширины правых и левых частей главных максимумов этих кривых на половине высоты.

Как видно из рис. 15, 16 и таблицы, главные максимумы ПЭГ и ПТМГ имеют сравнительно симметричный характер. В отличие от этого,

внутриатомного рассеяния они осциллируют относительно оси абсцисс. Вследствие модификации функций $i(s)$ посредством деления на $\bar{f}^2(s)$ кривые $si(s)$ $M_1(s)$ отражают рассеяние на приблизительно «точечных» атомах. Поэтому соответствующие осцилляции не испытывают резкого затухания, как это происходит на кривых $I(s)$. Кривые $si(s)$ $M_1(s)$ представляют собой модифицированную структурно-чувствительную часть функций интенсивности и являются исходными данными для проведения Фурье-преобразования с целью расчета функций радиального распределения межатомных расстояний. Благодаря хорошо выраженному характеру максимумов и минимумов, эти кривые

Таблица 3. Положения и полуширины максимумов кривых рассеяния

Полимер	Положение максимумов $\text{\AA}^{-1}$			Полуширина главного максимума (I), $\text{\AA}^{-1}$	
	I	II	III	левая	правая
ПЭГ	1,445	2,90	5,20	0,295	0,292
ППГ	1,409	2,90	5,20	0,620	0,270
ПТМГ	1,377	2,92	5,18	0,270	0,210

представляют собой модифицированную структурно-чувствительную часть функций интенсивности и являются исходными данными для проведения Фурье-преобразования с целью расчета функций радиального распределения межатомных расстояний. Благодаря хорошо выраженному характеру максимумов и минимумов, эти кривые

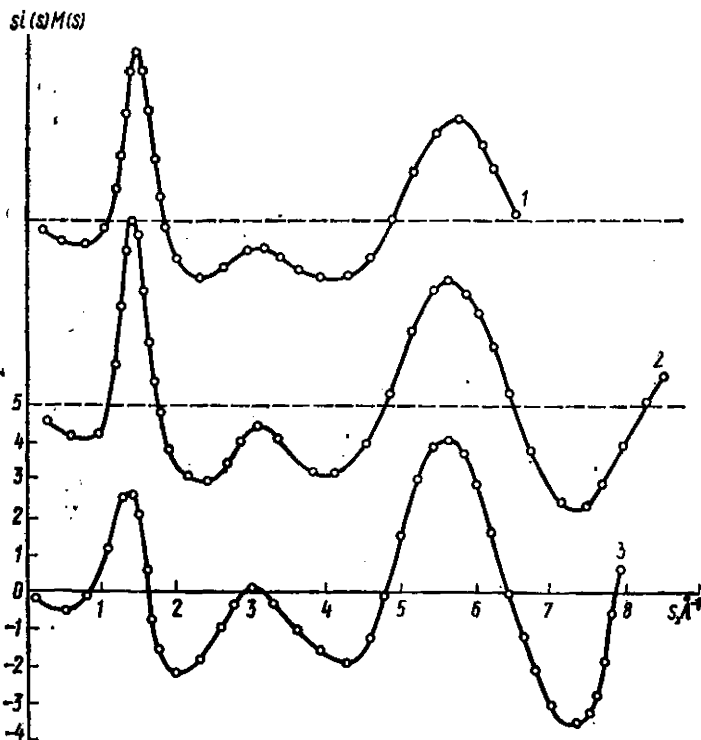


Рис. 17. Структурно-чувствительная часть кривых $si(s)$ $M_1(s)$ для жидких олигомеров:

1 — ПЭГ; 2 — ПТМГ; 3 — ППГ.

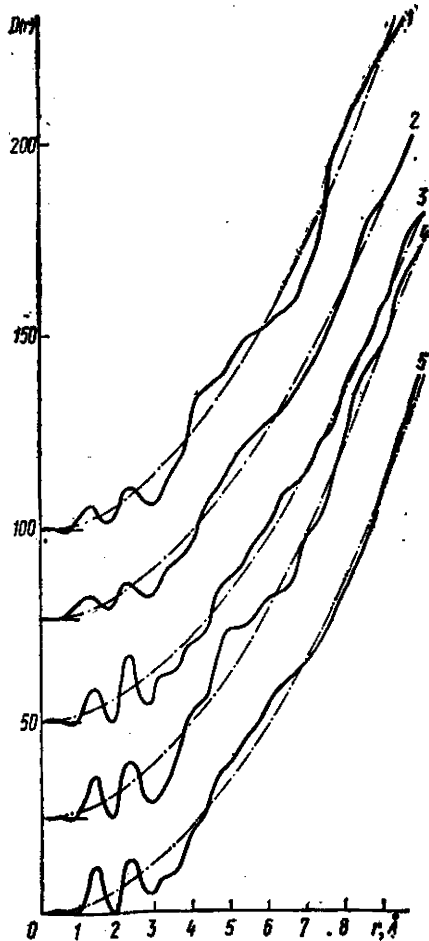


Рис. 18. Функции радиального распределения $4\pi r^2 g(r)$ исследуемых олигомеров:

1 — кристаллический ПЭГ; 2 — жидкий ПЭГ; 3 — жидкий ППГ; 4 — кристаллический ПТМГ; 5 — жидкий ПТМГ.

происходит быстрое возрастание кривых $4\pi r^2 g(r)$. В этом случае особенности поведения данных функций, вызванные их отклонением от параболической зависимости $4\pi r^2 \bar{\rho}$, проявляются хуже.

Для удобства сопоставления различных функций радиального распределения в области расстояний больших $3 \text{ \AA}$ и для анализа и интерпретации их в этом интервале расстояний принято выражать данные функции в другой форме. Это, в частности, может быть разностная функция радиального распределения $4\pi r^2 (g(r) - \bar{\rho})$ или

можно рассматривать как «паспортные» данные для жидких и аморфных соединений.

Функции радиального распределения ($4\pi r^2 g(r)$) для ПЭГ, ППГ и ПТМГ (рис. 18) были рассчитаны на основании приведенных на рис. 17 функций $s\bar{i}(s) M_1(s)$ при следующих значениях $s_{\text{макс}} (\text{\AA}^{-1})$: для ПЭГ — 6,5, для ППГ — 7,9, для ПТМГ — 6,4, для ПТМГ — 8,7.

Сопоставляя кривые радиального распределения жидкостей и соответствующих кристаллов, видим, что на этих кривых не находят отражения те существенные отличия, которые характерны для функций интенсивности жидких и кристаллических олигомеров. В принципе, это совершенно естественно, поскольку отдельные максимумы функций интенсивности отражают все особенности структурного состояния вещества — как его ближний порядок, так и совершенство и размеры областей когерентного рассеяния; в отличие от этого, на кривых радиального распределения находят отражение только характеристики ближней упорядоченности.

Из рис. 18 можно видеть, что особенности функций $4\pi r^2 g(r)$ наилучшим образом проявляются в интервале радиальных расстояний от 0 до $3 \text{ \AA}$. При дальнейшем увеличении радиального расстояния

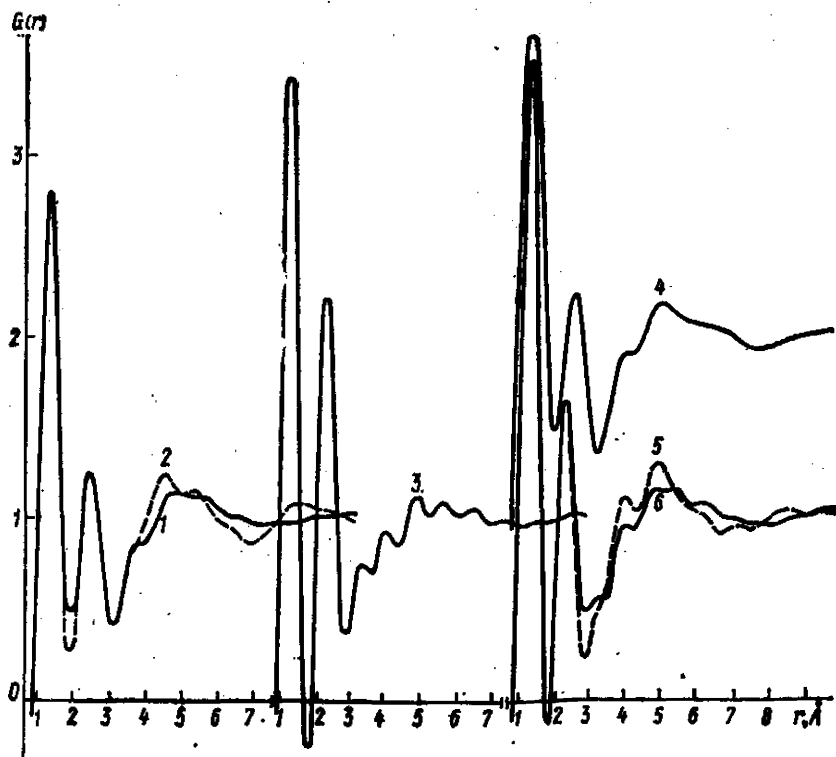


Рис. 19. Экспериментальные кривые корреляции $G(r)$:

1 — жидкий ПЭГ; 2 — кристаллический ПЭГ; 3 — жидкий ППГ; 4 — жидкий ПТМГ ($S_{\text{макс}} = 8,4$); 5 — кристаллический ПТМГ; 6 — жидкий ПТМГ ($S_{\text{макс}} = 8,7$).

нормированная функция распределения $G(r)$:

$$G(r) = 4\pi r^2 g(r) / 4\pi r^2 \bar{\rho}.$$

На рис. 19 приведены функции $G(r)$ для исследуемых олигомеров. По определению, эти функции характеризуют степень отклонения количества атомных центров, расположенных в тонком сферическом слое плотностью $g(r)$ на расстоянии r от центрального атома, от количества этих центров в таком же слое плотностью $\bar{\rho}$. Из рис. 19 видно, что функции $G(r)$ осциллируют относительно значения, равного 1. В области конформационно-независимых расстояний (1—3 Å) отклонения от 1 очень велики. В интервале $r = 3 \div 10$ Å осцилляции $G(r)$ становятся меньше и постепенно затухают. Анализ функции точности используемого нами дифрактометра показывает, что при больших значениях r уже не имеет смысла анализировать функцию $G(r)$. Поэтому значения этих функций при величинах радиальных расстояний больших 10 Å на рис. 19 не приводятся.

Из сопоставления функции $G(r)$ для жидкого и кристаллического ПЭГ видно, что в области конформационно-независимых

расстояний они практически идентичны. В интервале $r = 3 \div 10 \text{ \AA}$ в результате перехода олигомера в жидкое состояние функция $G(r)$ становится более диффузной: максимумы понижаются, а глубины минимумов между ними уменьшаются; при этом положения максимумов сдвигаются в сторону больших величин радиальных расстояний.

Аналогичные различия функций $G(r)$ для кристаллического и жидкого олигомера можно отметить и на кривых распределения, полученных для ПТМГ.

Анализ данных рассеяния рентгеновских лучей олигомерными гликолями

Анализ функций интенсивности. К настоящему времени изучено большое количество жидких и аморфных полимеров разных химической природы, характеризующихся различной гибкостью цепей и наличием различных по величине боковых заместителей. Как правило, кривые интенсивности таких полимеров содержат один-два интенсивных максимума, соответствующих средним межплоскостным расстояниям, равным $4 \text{ \AA}$ и выше. Кроме того, на этих кривых имеется два-три очень слабых и диффузных максимума в области довольно больших углов рассеяния.

Наличие двух интенсивных максимумов на кривой рассеяния характерно для аморфных полимеров с плоскими боковыми заместителями (полистирол, поливинилкарбазол) [175, 176]. В этом случае первый максимум обычно связан с боковой периодичностью макромолекул, а второй является отражением периодичного расположения громоздких плоских боковых заместителей в полимерной цепи.

Для аморфных и жидких полимеров, в цепях которых отсутствуют заместители, либо величина этих заместителей незначительна (например, группа CH_3), единственный интенсивный максимум на дифракционной кривой (так называемый главный максимум) связан с реализацией боковой упорядоченности в расположении фрагментов полимерных цепей [177]. К системам последнего типа относятся исследуемые олигомерные гликоли. Очевидно, как и во всех подобных гибкоцепных полимерах, положения главных максимумов на кривых интенсивности исследуемых жидких олигогликолей необходимо связывать с проявлением указанного эффекта боковой упорядоченности фрагментов макромолекул. Положения остальных двух максимумов на кривых интенсивности связаны с величинами средних расстояний между первыми и вторыми соседями внутри цепей. Последнее можно показать, сопоставляя положения этих максимумов с положениями максимумов интерференционных функций, рассчитанных для соответствующих величин внутрицепных расстояний [80].

Если принять во внимание, что положения дифракционных максимумов кристаллической структуры определяются исключительно

постоянными решетки и не зависят от координат атомов внутри ячейки, то очевидно, что такое же положение справедливо и для структур паракристаллического типа. Учитывая это обстоятельство и сказанное выше об отсутствии дифракционных эффектов продольной упорядоченности, делаем вывод о том, что положение главного максимума на кривых интенсивности жидких олигомеров необходимо связывать только с параметрами базисных плоскостей соответствующих паракристаллических решеток.

В таком случае симметричная форма главного максимума функций интенсивности жидких ПЭГ и ПТМГ позволяет предположить, что базисные плоскости паракристаллических решеток этих олигомеров близки к гексагональным. При этом средние межплоскостные расстояния для двумерных решеток ПЭГ и ПТМГ равны 4,34 и 4,46 Å соответственно.

Рассматривая аналогичным образом главный максимум функции $I(s)$ ППГ, видим, что сложный характер его можно интерпретировать как результат наложения отражений первого порядка от нескольких систем плоскостей паракристаллической решетки с различными величинами межплоскостных расстояний. В настоящем случае эти величины равны 4,56 Å для положения вершины максимума и 6,2 Å для выступа на его левом склоне.

Наличие на кривых интенсивности всех исследуемых жидких олигомеров максимумов межмолекулярной интерференции не более первого порядка позволяет дать приближенную оценку флуктуациям величин соответствующих периодов двумерных решеток. Из теории рассеяния рентгеновских лучей на паракристаллических структурах сильно искаженного типа следует, что в данном случае величины относительных флуктуаций находятся в пределах 0,18—0,35. Это соответствует абсолютным значениям флуктуаций межплоскостных расстояний около 0,8—1,5 Å. Отметим, что указанные характеристики определяют упорядоченность жидких олигомеров в направлениях, перпендикулярных молекулярным осям. Анализируя функции интенсивности, мы не рассматриваем ни характер трехмерной упорядоченности, ни зависимость интерференционных эффектов от координат атомов внутри молекулярных цепей.

Рассмотрение этих вопросов начнем с теоретического анализа возможных конформационных состояний фрагментов цепей ПЭГ, ППГ и ПТМГ.

Конформационный анализ молекулярных цепей исследуемых олигомеров. Вычисление энергии невалентных взаимодействий производилось с использованием потенциала Леннарда — Джонса с параметрами a и b , предложенными Скоттом и Шерагой [178—180]. Для расчета торсионных потенциалов были взяты следующие значения: $U_{0,CC} = 3$, $U_{0,CO} = 1,7$ ккал/моль. Во всех случаях использовались стандартные длины связей: $l_{CC} = 1,54$, $l_{CO} = 1,43$, $l_{CH} = 1,10$ Å. Все тетраэдрические углы брались равными $109,5^\circ$.

Величины углов τ_1 , τ_2 , τ_3 определяют положения связей 1, 2 и 3 фрагмента цепи ПЭГ (рис. 20), причем значения этих углов отсчи-

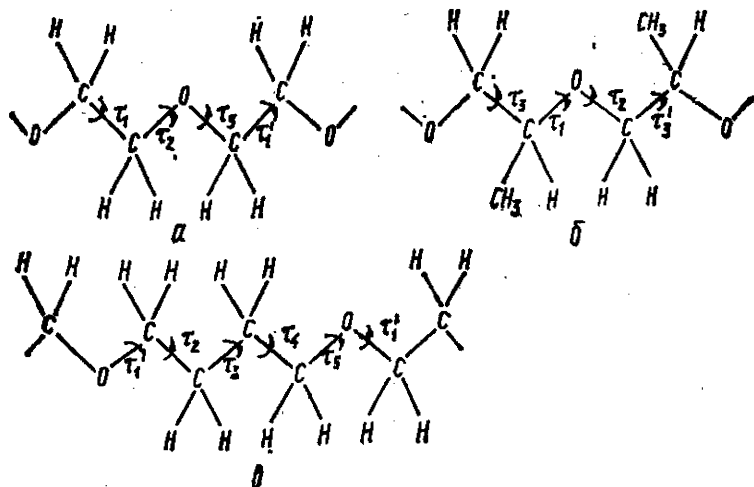


Рис. 20. Фрагменты цепей ПЭГ (а), ППГ (б) и ПТМГ (в).

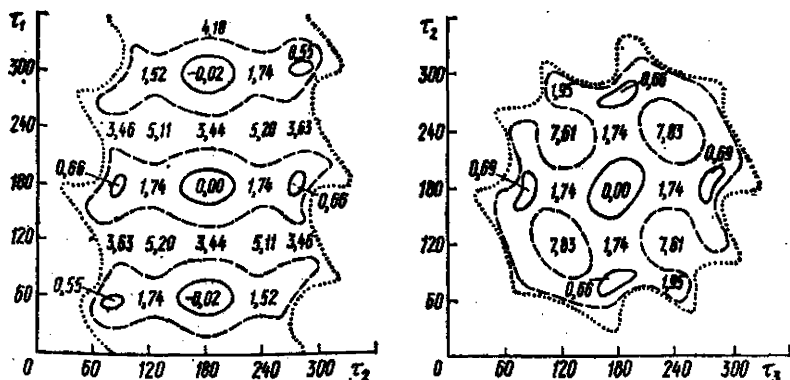


Рис. 21. Карты зависимости потенциальной энергии от углов внутреннего вращения вокруг пары соседних связей в цепи ПЭГ:

— — — — — 1; - - - - - 3; — 10 ккал/моль.

тываются от *цис*-конформации. Из приведенных конформационных карт (рис. 21) видно, что наиболее выгодной, т. е. обладающей минимальной энергией, является такая конформация данного фрагмента, в которой связи СО и ОС находятся в *транс*-положении, а связь СС — в *гош*-положении. Нетрудно убедиться, что именно такая конформация образует спираль типа 7/2, характерную для этого полимера в кристаллическом состоянии [164—166]. Из конформационных карт видно, что для молекулярной цепи ПЭГ возможна реализация и другой стабильной конформации — плоского зигзага. Возможность существования такой модификации кристаллической структуры подтверждается экспериментально [165]. Энергия плоской конформации лишь незначительно отличается от энергии спи-

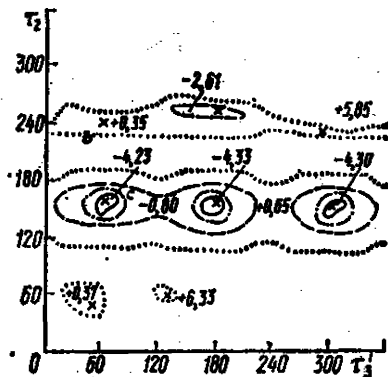
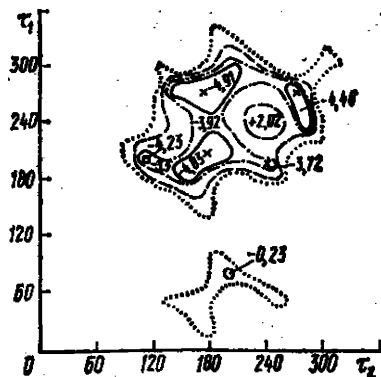
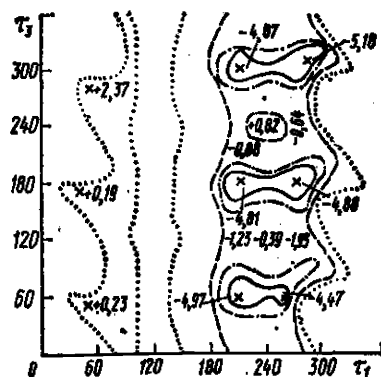


Рис. 22. Карты зависимости потенциальной энергии от углов внутреннего вращения вокруг пары соседних связей в цепи ППГ:

— — — — — 4; — — — — — 3; — — — — — 0;
..... — 10 ккал/моль.



ральной конформации. Последнее дает основание полагать, что конформационные дефекты в кристаллической структуре ПЭГ со спиральной конформацией цепей могут быть вызваны образованием фрагментов с плоской конформацией цепей. Очевидно,

накопление именно такого рода дефектов приводит к переходу из кристаллического состояния в жидкое.

Конформационные карты для фрагмента цепи ППГ приведены на рис. 22. Обозначения диэдрических углов соответствуют указанным на схематическом изображении фрагмента ППГ (см. рис. 20).

Из приведенных конформационных карт следует, что связь СС может находиться в *транс*- (Т), *гош*⁺- (G⁺) и *гош*⁻- (G⁻) положении с приблизительно равной вероятностью. Связь СО при этом может быть либо в *транс*-, либо в *гош*⁺-положении, а связь ОС — преимущественно в *транс*-положении. Результаты проведенных нами конформационных расчетов в основном согласуются с результатами работы [87]. Имеющиеся различия сводятся к тому, что некоторые, возможные, по мнению авторов работы [87], конформации, по нашим данным, оказываются практически запрещенными. Это является следствием стерического взаимодействия СН₃-групп, которое не учитывалось в цитируемой работе.

Расчеты показывают, что диэдрические углы, определяющие положения связей СО и ОС, не соответствуют «чистым» *транс*- и *гош*-положениям, а отклоняются от них в пределах 20—30°. Проведенная нами минимизация потенциальной энергии по всем диэдрическим

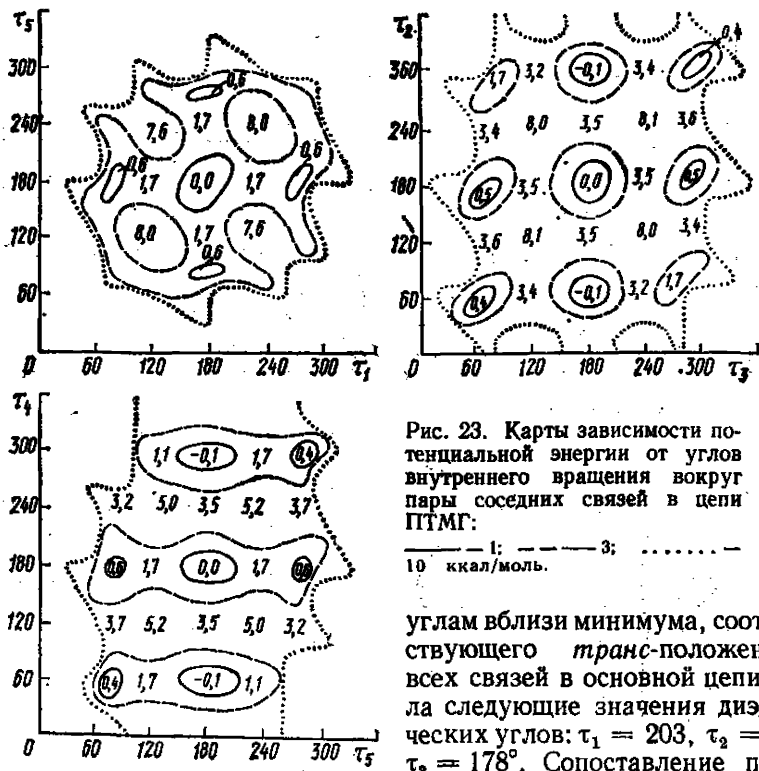


Рис. 23. Карты зависимости потенциальной энергии от углов внутреннего вращения вокруг пары соседних связей в цепи ПТМГ:

— 1; --- 3; 10 ккал/моль.

углам вблизи минимума, соответствующего *транс*-положениям всех связей в основной цепи, дала следующие значения диэдрических углов: $\tau_1 = 203$, $\tau_2 = 178$, $\tau_3 = 178^\circ$. Сопоставление полу-

ченного результата с данными рентгеноструктурного анализа кристаллов полипропиленоксида ($\tau_1 = 195$, $\tau_2 = 165$, $\tau_3 = 180^\circ$) [169] показывает, что углы τ_1 и τ_2 несколько отличаются от полученных нами равновесных значений. Однако из конформационных карт видно, что реализация экспериментально найденных углов внутреннего вращения приводит к незначительному (меньше 1 ккал/моль) повышению внутримолекулярной потенциальной энергии. Очевидно, выигрыш в энергии за счет межмолекулярных взаимодействий в кристалле способен компенсировать указанное повышение внутримолекулярной энергии.

Полученные результаты показывают, что конформационные дефекты в структуре полипропиленоксида и соответственно ППГ могут быть в основном связаны с реализацией G^+ - и G^- -состояний связи CC и G^+ -состояния связи CO .

На рис. 23 приведены карты потенциальной энергии для молекулярной цепи ПТМГ, фрагмент которой изображен на рис. 20.

Из приведенных карт следует, что наиболее низкоэнергетическими конформациями для последовательности связей $O-C-C-C-O$ являются конформации TG^+TG^-T и $TTTTT$. В кристаллическом состоянии, как известно [167, 168], реализуется конформация $TTTTT$,

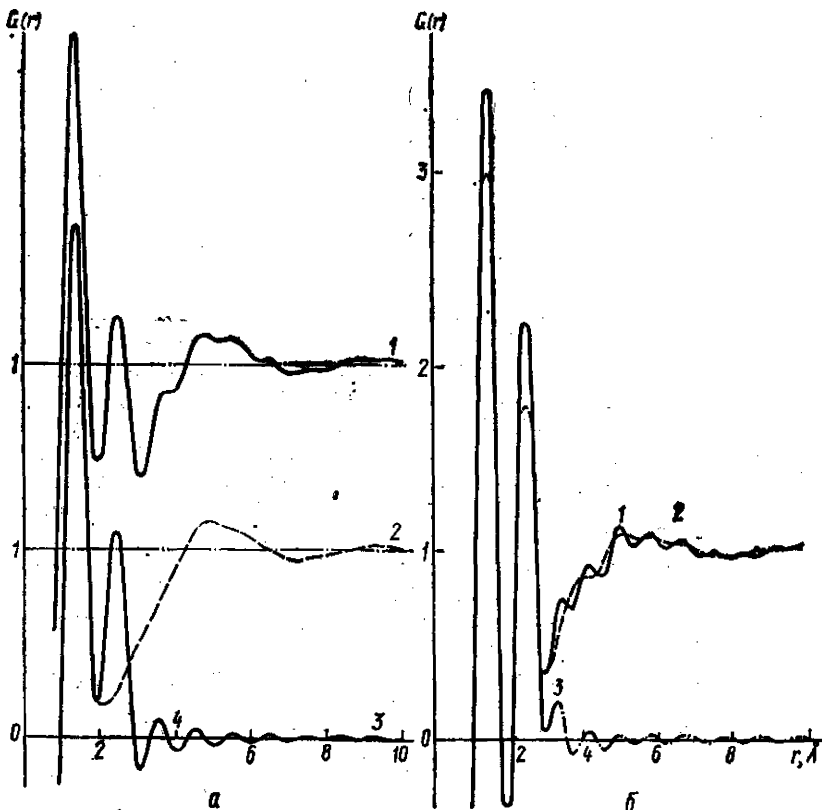


Рис. 24. Кривые корреляции межатомных расстояний для ПЭГ (а) и ППГ (б): 1 — экспериментальная для жидких олигомеров; 3 — модельная для конформационно-независимых расстояний; 2 — разностная.

т. е. конформация плоской цепи. По нашим данным, внутримолекулярная энергия в этом случае несколько выше, чем для конформации TG^+TG^-T . Надо полагать, что реализация именно таких конформаций молекулярной цепи ПТМГ способна приводить к возникновению кинк-изомеров в структуре соответствующих кристаллов.

Моделирование внутримолекулярных вкладов в функцию распределения межатомных расстояний олигомерных гликолей. На рис. 24 приведена функция $G(r)$ для внутримолекулярных конформационно-независимых расстояний цепи ПЭГ. Эта кривая представляет собой наилучший вариант из серии кривых, рассчитанных при различных значениях амплитуд отклонений конформационно-независимых расстояний от равновесных величин. На этом же рисунке для сравнения дана кривая $G(r)$ для ПЭГ, полученная Фурье-преобразованием данных рассеяния жидкого олигомера. Расчет обеих кривых производился при одинаковых значениях $s^{\text{макс}}$. Сравнивая эти кривые, видим, что первые два максимума теоретической

кривой хорошо воспроизводят максимумы экспериментальной. При дальнейшем возрастании величины радиального расстояния ход кривых существенно различается. Последнее является закономерным, поскольку в экспериментальную кривую при $r > 2,5 \text{ \AA}$ дают вклад внутримолекулярные конформационно-зависимые расстояния и расстояния между атомами различных молекул. В то же время для теоретической кривой максимальным межатомным расстоянием является величина, близкая к $2,5 \text{ \AA}$. Во всей остальной области радиальных расстояний вкладов в эту кривую нет. Тем не менее, мы видим, что теоретическая кривая во всей области радиальных расстояний вплоть до $10 \text{ \AA}$ не равна нулю. При $r > 3 \text{ \AA}$ она характеризуется наличием постепенно затухающих осцилляций. Такие же осцилляции можно видеть на экспериментальной кривой $G(r)$. Эти осцилляции представляют собой побочные максимумы, которые сопровождают вклад каждого межатомного расстояния в функцию радиального распределения и обусловлены конечной величиной $s^{\text{эко}}$. В данном случае ясно, что для конформационно-независимых расстояний этих максимумов в функцию $G(r)$ является ощутимым. Однако предстоит выяснить, в какой степени выражен вклад побочных осцилляций для остальных расстояний, т. е. для конформационно-зависимых и для межмолекулярных.

На рис. 24 приведена также разностная кривая (штриховая линия), представляющая собой результат вычитания кривой, соответствующей вкладу конформационно-независимых расстояний из экспериментальной кривой $G(r)$. Как видно из рисунка, на разностной кривой n проявляются отмеченные выше осцилляции. Последнее может быть свидетельством того, что для внутримолекулярных конформационно-зависимых расстояний и для межмолекулярных расстояний амплитуды отклонений от их равновесных величин достаточно велики, чтобы в хорошем приближении выполнялось условие (1.168, а). В таком случае, вклады этих расстояний могут быть представлены максимумами приблизительно экспоненциальной формы без побочных осцилляций.

Другой иллюстрацией сказанного являются соответствующие данные: экспериментальная функция $G(r)$ и теоретическая для конформационно-независимых расстояний, для жидкого ППГ (рис. 24, б). Кривые были получены при большей величине $s^{\text{макс}}$, чем в предыдущем случае. Разностная кривая, приведенная на этом рисунке, также не содержит осцилляций, характерных для экспериментальной кривой.

Естественно, что наблюдаемые на функциях радиального распределения осцилляции (дифракционная рябь) представляют собой исключительно нежелательное явление. На первый взгляд, можно рекомендовать сравнительно простой метод их устранения, заключающийся в проведении по кривым рис. 24, а, б в интервале радиальных расстояний $3\text{--}10 \text{ \AA}$ плавной огибающей. Действительно, подобные методы устранения дифракционной ряби использовались некоторыми авторами [102]. Однако из рис. 24, б видим, что при произвольном проведении такой огибающей было бы заглажено харак-

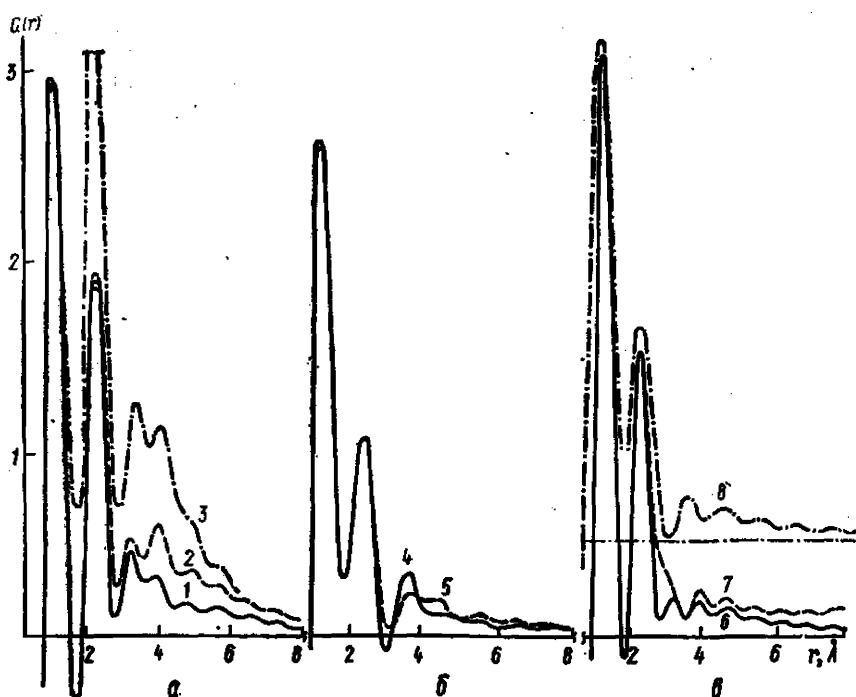


Рис. 25. Модельные кривые корреляции внутриатомных расстояний, рассчитанные для цепей ППГ (а), ПЭГ (б) и ПТМГ (в), содержащих 100 атомов и находящихся в различных конформациях:

1 — «возмущенного» плоского зигзага (TTT); 2 — скрученной (G^+TG^-); 3 — скрученной (G^+TG^+); 4 — плоской *транс*-(TTT); 5 — спиральной (QTT); 6 — плоской *транс*-(TTTT); 7 — скрученной (TG^+TG^-T) при $S_{\text{макс}} = 8,7$; 8 — скрученной (TG^+TG^-T) при $S_{\text{макс}} = 6,4$.

терное плечо, проявляющееся на разностной кривой при $r = 3,8 \div 4,0$ Å. Таким образом, для устранения указанного эффекта явно желательно использование расчетных методов.

Рассмотрим теперь модельные кривые распределения всех внутримолекулярных расстояний в молекулярных цепях исследуемых олигомеров.

Для проведения этих расчетов брались достаточно протяженные фрагменты молекулярных цепей, каждый из которых содержал порядка 100 атомов. При этом на основании конформационного анализа были выбраны фрагменты в нескольких, наиболее вероятных конформациях. В частности, для ПЭГ — конформация плоского зигзага и спираль типа 7/2, для ППГ — конформация возмущенного плоского зигзага и конформации со следующими значениями диэдрических углов; $\tau_1 = 270^\circ$, $\tau_2 = 170^\circ$, $\tau_3 = 300^\circ$ (состояние G^+TG^+); $\tau_1 = 270^\circ$, $\tau_2 = 170^\circ$, $\tau_3 = 60^\circ$ (состояние G^+TG^-), а для ПТМГ — конформация плоского зигзага и конформация типа TG^+TG^-T .

На рис. 25 приведены теоретические кривые $G(r)$ для указанных конформаций цепей исследуемых олигомеров. Эти кривые представляют собой результат наложения функций распределения конформационно-независимых и конформационно-зависимых расстояний между атомами внутри цепи. Поэтому на данных кривых проявляется характерная для расстояний первого типа дифракционная рябь. Среди рассчитанных функций $G(r)$ необходимо отметить функцию для внутримолекулярных расстояний молекулярной цепи ППГ в конформации G^+TG^+ . Как следует из конформационных расчетов, данная конформация должна быть стабильной. Однако из рис. 25 видно, что соответствующая ей функция $G(r)$ в интервале 3,5—4,5 Å проходит намного выше единицы. Это говорит о том, что молекулярная цепь в этой конформации сворачивается. Последнее приводит к тому, что удаленные фрагменты цепи приближаются друг к другу на расстояния даже меньше вандерваальсовских. Таким образом, эта конформация является нереальной.

Для получения функций распределения расстояний между атомами различных молекул необходимо вычесть из экспериментальных кривых соответствующие теоретические кривые распределения внутрицепных расстояний. Однако результат подобного вычитания будет отражать реальную картину распределения расстояний между атомами различных молекул только в том случае, когда вычитаемая теоретическая кривая $G(r)$ для внутримолекулярных расстояний была рассчитана для действительно реализуемой в полимере конформации макромолекулы. В противном случае на разностной кривой будут присутствовать ложные эффекты. Если последние удастся идентифицировать, можно подобрать такую внутримолекулярную кривую $G(r)$, после вычитания которой из экспериментальной кривой указанные эффекты отсутствуют. Данная внутримолекулярная кривая будет характеризовать конформационное состояние макромолекул в полимере, а разностная — в хорошем приближении отражать картину распределения расстояний между атомами различных молекул. Действенность подобной методики лучше всего демонстрирует анализ функций распределения полимеров с хорошо известным конформационным состоянием макромолекул. К числу таких материалов относятся кристаллические олигомеры ПЭГ и ПТМГ.

На рис. 26 приведены разностные кривые, полученные при вычитании из кривой $G(r)$ кристаллического ПЭГ теоретической кривой внутримолекулярных расстояний для конформации цепи типа GTT (1) и для конформации плоской цепи (2). Последняя разностная кривая соответствует явно нереальной ситуации: из экспериментальной кривой для кристалла, в котором реализуется спиральная конформация макромолекулы, вычитается кривая для плоской конформации. Первая кривая, наоборот, соответствует истинной функции распределения расстояний между атомами различных молекул кристаллического ПЭГ. Как видно из рисунка, основные различия разностных кривых 1 и 2 сводятся к наличию на кривой 2 «ложного» эффекта в

виде максимума в области 2,8 Å. Положение этого максимума соответствует расстоянию между третьими соседями молекулярного фрагмента в *гош*-конформации, т. е. отражает вклад неучтенных *гош*-изомеров. На разностной кривой 1, которую можно считать «истинной», в области от 2,6 до 4,3 Å никаких характерных максимумов и минимумов не проявляется. Это отражает тот факт, что основное количество ближайших контактов между «тяжелыми» атомами различных молекул в кристаллическом ПЭГ соответствует большим величинам радиальных расстояний.

Аналогичный плавный характер разностной кривой в указанном интервале расстояний можно наблюдать на рис. 28, кривая 4 которого представляет собой результат вычитания из экспериментальной кривой $G(r)$ кристаллического ПТМГ теоретической кривой, рассчитанной для плоской конформации цепи, реализуемой в кристалле.

Основываясь на результатах, для кристаллических ПЭГ и ПТМГ, рассмотрим разностные функции $G(r)$ для олигомерных жидкостей.

На рис. 26 приведены также результаты вычитания из кривой $G(r)$ жидкого ПЭГ внутримолекулярных кривых для цепи в спиральной конформации (кривая 3) и для цепи в плоскости конформации (кривая 4). На первой из этих кривых проявляется плечо при $r = 3,5$ Å, которое может быть обусловлено наличием в жидком ПЭГ молекулярных фрагментов с плоской конформацией цепи (неучтенный *транс*-изомер). На второй разностной кривой, как и в случае кристалла (кривая 2), проявляется максимум при $r = 2,8$ Å (неучтенный *гош*-изомер). Очевидно, ни одна из используемых в данном случае теоретических кривых не соответствует картине конформационного состояния макромолекул жидкого ПЭГ. В связи с этим был рассчитан ряд внутримолекулярных кривых для цепей с различным соотношением *транс*- и *гош*-изомеров. Наиболее «реальная» разностная кривая была получена при вычитании из экспериментальной кривой $G(r)$ внутримолекулярной кривой для цепи, в которой половина связей С-С находится в *гош*-положениях, а половина — в *транс*-положениях (рис. 26, 5).

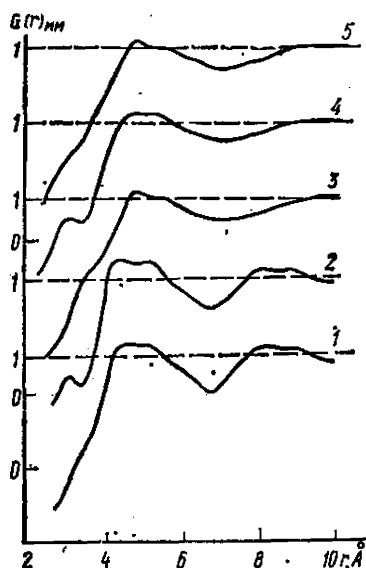


Рис. 26. Модельные кривые распределения межмолекулярных расстояний, $G(r_{\text{мм}})$, для ПЭГ:

1 — кристаллического, цепи находятся в спиральной конформации (ГТТ); 2 — кристаллического, цепи находятся в плоской конформации (ТТТ); 3 — жидкого, цепи находятся в конформации (ГТТ); 4 — жидкого, цепи находятся в конформации (ТТТ); 5 — жидкого, половина связей С-С находится в *транс*-положении, а половина — в *гош*-положении.

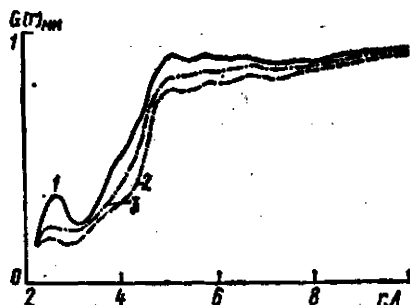


Рис. 27. Модельные кривые распределения межмолекулярных расстояний, $G(r)$ мм, для цепей ППГ:

1 — конформация «возмущенного» плоского зигзага (ТТТ); 2 — срученная конформация (G^+TG^-); 3 — одна половина связей С—С — в *транс*-, другая — в *гош*-положении.

интерпретировать как проявление неучтенных *транс*-изомеров в модельной кривой для конформации типа G^+TG^- . Очевидно, в макромолекулах ППГ в чистом виде не реализуется ни одна из рассмотренных конформаций. Кривая 3 на рис. 27 представляет собой результат вычитания из экспериментальной кривой $G(r)$ теоретической внутримолекулярной кривой, рассчитанной в предположении, что только половина всех связей СС и СО находятся в *транс*-положении. Эта кривая характеризуется отсутствием заметных выступов в конформационно-чувствительном интервале радиальных расстояний (2,6—4,2 Å). В этом аспекте она представляет собой хорошее приближение для функции распределения расстояний между атомами различных молекул в жидком ППГ.

Разностные кривые $G(r)$ для жидкого ПТМГ (рис. 28) соответствуют результатам вычитания из экспериментальных кривых теоретических, рассчитанных при тех же значениях $s_{\text{макс}}$, что и экспериментальные.

Из рис. 28 следует очень важный результат, состоящий в том, что разностные кривые, полученные при различных $s_{\text{макс}}$ (в случае прочих равных условий), совершенно идентичны. Этот вывод является существенным подтверждением того факта, что форма максимумов, соответствующих вкладам в функцию $G(r)$ расстояний между атомами различных молекул, не зависит от величины $s_{\text{макс}}$ и, следовательно, может быть описана экспоненциальной функцией. На кривых 1 и 2 хорошо проявляются максимумы неучтенных *гош*-изомеров, а на кривой 3 — максимум неучтенных *транс*-изомеров. Это говорит о наличии в молекулярных цепях жидкого ПТМГ большого количества конформационных дефектов, обусловленных появлением *гош*-изомеров. Как и в предыдущих случаях, в случае жидкого ПТМГ оптимальной является модель, содержащая смесь исходных моделей цепи в приблизительно равном соотношении. Кривая 5 данного рисунка, полученная для такой модели, представляется наиболее удовлетворительной.

Разностные кривые распределения для ППГ (рис. 27) соответствуют результатам вычитания из экспериментальной кривой $G(r)$ кривой для цепи в конформации возмущенного плоского зигзага (кривая 1) и теоретической кривой для возмущенного G^+TG^- -состояния (кривая 2). Как видим, на первой кривой имеется отчетливый максимум при $r = 2,7$ Å, что говорит о проявлении *гош*-изомеров, неучтенных в соответствующей внутримолекулярной кривой. На второй разностной кривой имеется плечо при $r = 3,7$ Å, которое можно

Таким образом, суммируя результаты моделирования внутримолекулярных кривых $G(r)$ для исследуемых олигомеров, в качестве исходных данных для анализа молекулярной упаковки жидких олигомеров можно выбрать кривую 5 (рис. 26, ПЭГ), кривую 3 (рис. 27, ППГ) и кривую 5 (рис. 28, ПТМГ).

Определение характера упаковки фрагментов макромолекул олигомерных гликолей в жидком состоянии на основании результатов модельных расчетов функций распределения. Анализ межмолекулярных вкладов в экспериментальные функции исследуемых олигомерных гликолей проводился в соответствии с описанной выше методикой. При этом для пробных моделей ближней упорядоченности рассчитывали гистограммы межатомных расстояний.

Для начала рассмотрим, насколько сопоставимы профили суммарных максимумов, отражающие вклады в функцию распределения большого количества расстояний между атомами различных молекул при расчете по точной формуле (1.170) и по методу гистограмм. В качестве исходной модели для проведения таких расчетов используем ближайшее окружение молекулярного фрагмента цепи ПТМГ в

кристаллической структуре этого олигомера. На рис. 29 показано распределение молекул в базисной плоскости структуры политетраметиленоксида, высокомолекулярного аналога ПТМГ по данным работы [168]. Известно, что элементарная ячейка этого полимера состоит из четырех мономерных единиц. Две из них образуют фрагмент, определяющий период идентичности макромолекулы в кристалле. Две другие мономерные единицы входят в состав другого молекулярного фрагмента, проходящего через точку $(1/2, 1/2, 0)$ на базисной плоскости. Этот фрагмент сдвинут относительно центрального вдоль оси c на величину, равную $a \sin 134^\circ 30'$. Из рис. 29, а видно, что центральный фрагмент окружен четырьмя фрагментами, проходящими через центры граней базисной плоскости решетки, и двумя, сдвинутыми на величину периода b решетки.

На рис. 30 приведены профили максимумов, соответствующих суммарному вкладу в функцию $G(r)$ расстояний между всеми парами атомов для четырех молекулярных фрагментов первого типа (а) и

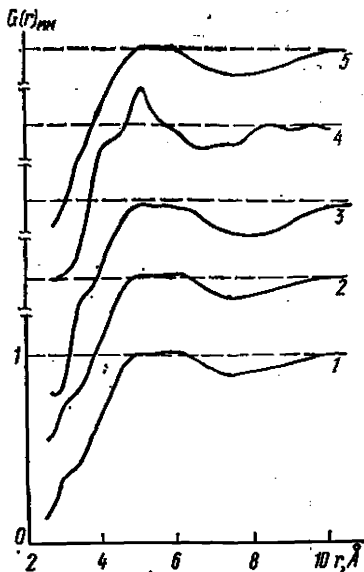


Рис. 28. Модельные кривые распределения межмолекулярных расстояний, $G(r)_{mm}$, для ПТМГ:

1 — жидкого, цепи находятся в плоской конформации, $S_{\text{макс}} = 8,7$; 2 — жидкого, цепи находятся в плоской конформации, $S_{\text{макс}} = 6,4$; 3 — жидкого, цепи находятся в скрученной конформации (TG+TG-T); 4 — кристаллического, цепи находятся в плоской конформации; 5 — жидкого, $2/3$ связей C—C находятся в транс-положении, а $1/3$ — в gauche-положении.

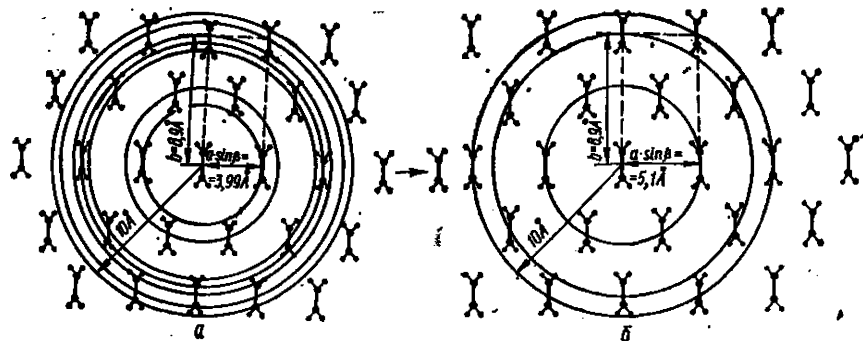


Рис. 29. Схема расположения молекул в базисных плоскостях кристаллической ячейки (а) и модельной паракристаллической решетки (б) жидкого ПТМГ.

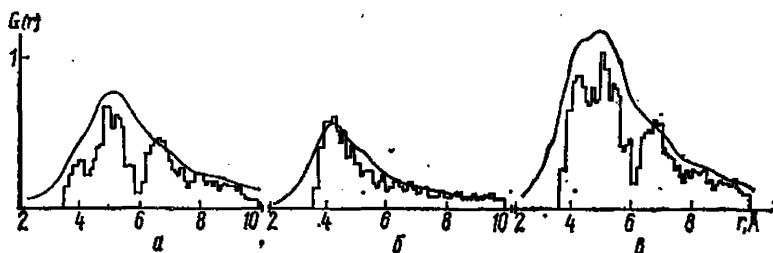


Рис. 30. Теоретические кривые радиального распределения межмолекулярных расстояний в кристаллическом ПТМГ, рассчитанные по точной формуле (1.170) и по методу гистограмм.

двух — второго типа (б), рассчитанные с использованием точной формулы (1.170) и по методу гистограмм, а также максимумы для суммарного вклада расстояний для шести фрагментов ближайшего окружения (в). При этих расчетах было принято, что амплитуды отклонений всех межатомных расстояний от равновесных величин равны $0,5 \text{ \AA}$. Из рисунка видно, что гистограммы правильно передают особенности точных профилей вкладов межмолекулярных расстояний в функцию $G(r)$.

Рассмотрим теперь, в какой степени гистограммы способны воспроизводить профили экспериментальных функций $G(r)$. Для этой цели необходимо сопоставить гистограммы, рассчитанные для веществ с хорошо известной структурой, и экспериментальные функции $G(r)$ для этих соединений. В качестве таких «тестовых» объектов были использованы кристаллические ПТМГ и ПЭГ. Расчет гистограмм производился с учетом расстояний между «тяжелыми» атомами центральных фрагментов и молекулярных фрагментов ближнего окружения в радиусе $10 \text{ \AA}$. Базисные плоскости соответствующих кристаллических структур приведены на рис. 29, а и 31, а, из которых видно, что в этом случае для ПТМГ (рис. 29, а) необходимо учесть 18 фрагментов, а для ПЭГ (рис. 31, а) — 20 фрагментов. Соответствующие гистограммы в сопоставлении с межмолекулярными функциями

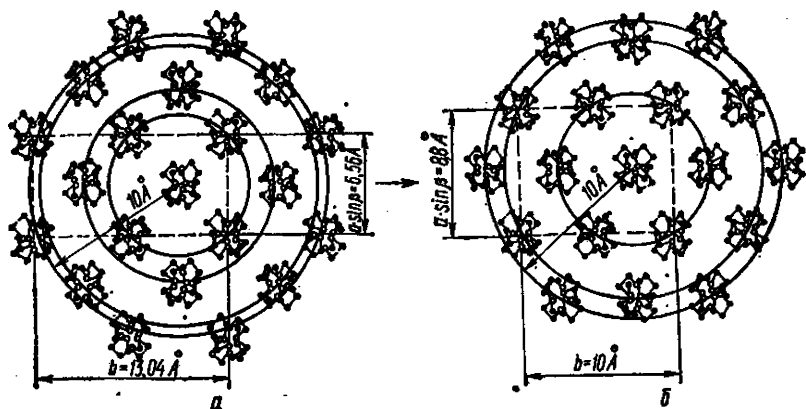


Рис. 31. Схема расположения молекул в базисных плоскостях кристаллической ячейки (а) и модельной паракристаллической решетки (б) жидкого ПЭГ.

ми $G(r)$ представлены на рис. 32, а (ПТМГ) и рис. 33, а (ПЭГ). Как видно из этих рисунков, гистограммы хорошо воспроизводят профили экспериментальных функций и отражают их характерные особенности. Следовательно, при анализе функций $G(r)$ жидких олигомерных гликолей можно быть уверенным, что если модельная структура выбрана правильно, соответствующая гистограмма должна воспроизводить особенности функции $G(r)$.

Из сопоставления межмолекулярных кривых $G(r)$ для жидких ПЭГ и ПТМГ (рис. 32, б и 33, б) с данными для кристаллических олигомеров видно, что максимумы этих кривых сдвинуты в область больших радиальных расстояний и выражены в меньшей степени. То и другое является естественным следствием перехода в жидкое состояние. Сдвиг межмолекулярных максимумов к большим расстояниям говорит о возрастании межмолекулярных расстояний и соответствует наблюдаемому увеличению удельных объемов, а размытие максимумов отражает переход от кристаллической решетки со строго фиксированными параметрами к паракристаллической

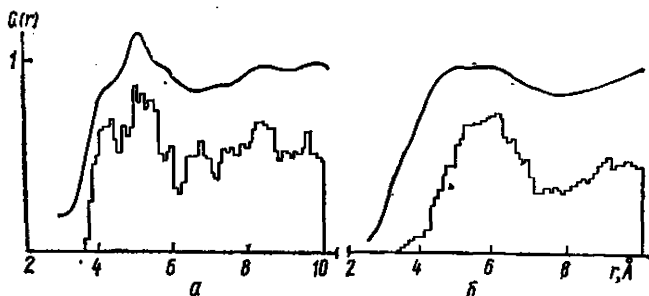


Рис. 32. Кривые распределения межмолекулярных расстояний в кристаллическом (а) и жидком (б) ПТМГ.

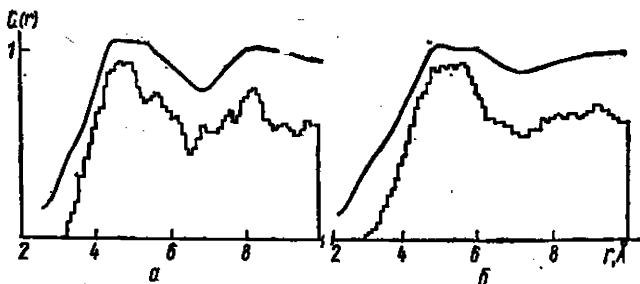


Рис. 33. Кривые распределения межмолекулярных расстояний в кристаллическом (а) и жидком (б) ПЭГ.

решетке, постоянные которой характеризуются среднестатистическими значениями.

Если для построения модели паракристаллической упорядоченности исходить из структур соответствующих кристаллов, возникает вопрос о том, в каком направлении и до каких величин должен изменяться каждый из параметров кристаллической решетки при ее преобразовании в паракристаллическую.

Для исследуемых олигомеров удельные объемы в жидком состоянии на 10—12% больше, чем в кристаллическом (табл. 4). Принимая, что количество молекулярных фрагментов в ячейках кристалла и паракристалла одинаково, видим, что объем ячейки последнего больше на 10÷12%, чем у кристалла.

Рассмотрим, за счет изменения каких параметров кристаллической решетки происходит увеличение объема элементарной ячейки ПЭГ и ПТМГ.

При анализе кривых интенсивности этих олигомеров в жидком состоянии было установлено, что базисные плоскости их паракристаллических решеток соответствуют приблизительно гексагональному расположению молекулярных осей. Средняя величина межплоскостного расстояния для ПЭГ равна 4,38 Å, а для ПТМГ — 4,46 Å. В приближении совершенной гексагональной решетки в базисной плоскости это означает, что расстояния между центрами молекул в жидких ПЭГ и ПТМГ должны быть около 5,1 Å. Такую величину межмолекулярных расстояний в случае ПЭГ можно получить при переходе от базисной плоскости кристалла (рис. 31, а) к базис-

Таблица 4. Значения макроскопической плотности (ρ) и удельных объемов (v) для исследуемых олигомеров в жидком и в кристаллическом состоянии

Полимер	$\bar{\rho}_{кр}$ г/см ³	$\bar{\rho}_{ж}$ г/см ³	$v_{кр}$ см ³ /г	$v_{ж}$ см ³ /г	$(v_{ж} - v_{кр})$ %
ПЭГ	1,239 [30]	1,12 [185]	0,807	0,893	10,6
ППГ	1,126 [30]	1,01 [186]	0,888	0,990	11,5
ПТМГ	1,112 [30]	0,99 [187]	0,899	1,010	12,3

ной плоскости паракристаллического ПЭГ (рис. 31, б). Для удобства сопоставления количество молекулярных фрагментов в ячейках кристалла и паракристалла взято одинаковым. Как видим, величина периода вдоль оси b уменьшается от 13,04 до 10,2 Å, а величина $a \sin \beta$ возрастает от 6,56 до 8,8 Å. В результате оказывается, что площадь базисной плоскости, приходящейся на одну молекулу, увеличивается приблизительно на 4%.

В случае ПТМГ, для того чтобы расстояния между центрами молекул стали равными 5,1 Å, значение $a \sin \beta$ в кристаллической решетке необходимо увеличить от 3,99 Å до 5,1 Å (постоянную b можно оставить практически неизменной). Возможность перехода от кристалла к паракристаллу по такой схеме подтверждается тем фактом, что при повышении температуры в политетраметиленоксиде происходит преимущественное увеличение постоянной a кристаллической решетки [181]. Сопоставление площадей базисных плоскостей, приходящихся на одну молекулу в кристалле и паракристалле ПТМГ, показывает, что площадь паракристалла больше на 30% (см. рис. 29).

Поскольку удельные объемы ПЭГ и ПТМГ при переходе в жидкое состояние изменяются приблизительно одинаково, столь большое различие в изменении площадей базисных плоскостей решеток (4 и 30%) кажется, на первый взгляд, странным. Однако этот факт можно объяснить с помощью полученных выше данных о конформационном состоянии цепей ПЭГ и ПТМГ в кристалле и жидкости.

В кристалле ПТМГ молекулярные цепи находятся в конформации плоского зигзага. В результате плавления значительная часть C—C-связей переходит в *gash*-положения. При этом появляются конформационные дефекты типа *кинк*-изомеров. Появление в молекулярной цепи одного кинка типа $2g1$ (G^+TG^-) приводит к укорочению цепи на 1,26 Å при сохранении ее направления.

Анализ кривых распределения для жидкого ПТМГ показал, что в среднем на каждый участок цепи, соответствующий периоду идентичности s , приходится по одному дефекту типа кинка $2g1$, что приводит к укорочению периода. Если из этих соображений рассчитать изменение объема элементарной ячейки при переходе в жидкое состояние, окажется, что такое изменение будет приблизительно равно 13%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по изменению макроскопической плотности ПТМГ.

Для ПЭГ ситуация совершенно иная. В кристаллическом состоянии молекулярные цепи этого олигомера образуют спираль типа $7/2$. При плавлении часть C—C-связей переходит из *gash*- в *транс*-положение. Естественно, что подобные дефекты со спиральными конформациями не могут приводить к уменьшению периода идентичности. Этим и объясняется тот факт, что при переходе ПЭГ из кристаллического состояния в жидкое площадь базисной плоскости решетки изменяется значительно меньше, чем в случае ПТМГ.

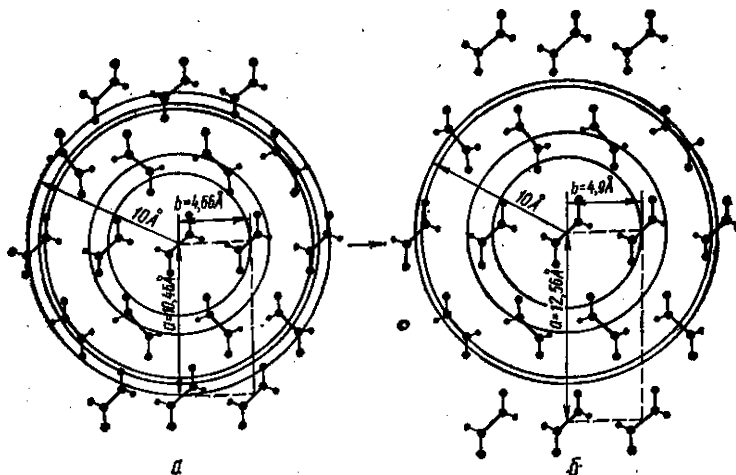


Рис. 34. Схема расположения молекул в базисных плоскостях кристаллической ячейки (а) и модельной паракристаллической решетки (б) жидкого ППГ.

Таким образом, структурные модели ПЭГ и ПТМГ в жидком состоянии могут быть основаны на схемах расположения молекул в базисных плоскостях паракристаллических решеток (см. рис. 29, 31). Для таких моделей паракристаллической упорядоченности были рассчитаны гистограммы расстояний между «тяжелыми» атомами. Из сопоставления гистограмм с межмолекулярными кривыми (рис. 32, 33) видно, что они хорошо воспроизводят как особенности кривых для соответствующих жидкостей, так и характерные черты изменений, происходящих при переходе из кристаллического состояния в жидкое. Это дает основание полагать, что предлагаемые модели паракристаллической упорядоченности жидких ПЭГ и ПТМГ удовлетворительно отражают особенности ближней упорядоченности данных олигомеров в жидком состоянии.

Кривая интенсивности рассеяния ППГ рентгеновских лучей отличается большей сложностью. Как было показано, главный максимум этой кривой определяется вкладом отражений от двух систем плоскостей с различающимися межплоскостными расстояниями. Это не дает возможности выбрать структурную модель в рамках сравнительно простой схемы гексагонального расположения молекулярных осей в базисной плоскости.

Для начала рассмотрим схему расположения молекул в базисной плоскости кристаллической решетки изотактического полипропиленоксида, изображенную в соответствии с данными структурных исследований кристаллов [169, 170] (рис. 34, а). При этом в сферу радиусом $10 \text{ \AA}$ вокруг центральной молекулы попадает около 18 фрагментов других молекул. Рассчитанная для такой схемы гистограмма расстояний между атомами центрального фраг-

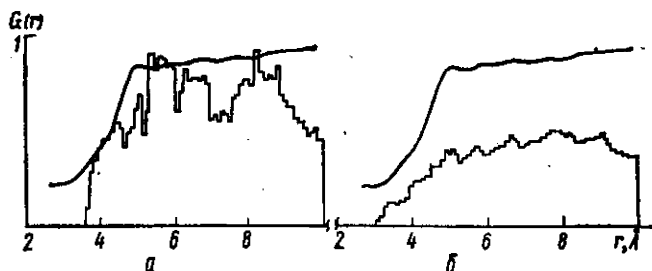


Рис. 35. Кривые распределения межмолекулярных расстояний в кристаллическом (а) и жидком (б) ППГ.

мента и молекул ближнего окружения сопоставлена с кривой $G(r)$ для межмолекулярных расстояний жидкого ППГ (рис. 35, а). Из рисунка видно, что ход гистограммы расстояний для кристалла находится в явном противоречии с ходом кривой $G(r)$ для жидкости. Очевидно, на модельной гистограмме необходимо достичь перемещения некоторого количества межатомных расстояний в интервале 4—7 Å в сторону больших величин и тем самым более равномерно «размазать» вклады межатомных расстояний во всем интервале от 5 до 10 Å.

Поскольку при плавлении ППГ, как и в случае ПТМГ, возникают дефекты типа кинков, причем примерно в том же соотношении (в среднем один кинк на один фрагмент, соответствующий периоду идентичности), то, по аналогии с ПТМГ, можно считать, что площадь базисной плоскости, приходящейся на одну молекулу, должна увеличиться при плавлении приблизительно на 30%. Учитывая последнее, а также принимая во внимание значения межплоскостных расстояний, полученные для жидкого ППГ (4,56 и ~6 Å), мы предположили, что при переходе к паракристаллу происходит увеличение периода вдоль оси b от 4,66 до 4,9 Å и вдоль оси a — от 10,46 до 12,56 Å. При таких значениях периодов в базисной плоскости имеются три системы плоскостей с расстояниями 4,56, 4,56 и 6,2 Å. Площадь ячейки в базисной плоскости такой решетки на 26% больше, чем ячейки в базисной плоскости кристаллической решетки. Как и в случае ПТМГ, такое возрастание площади компенсируется уменьшением периода вдоль оси c . Если, исходя из данных анализа функции $G(r)$ жидкого ППГ, считать, что на один фрагмент макромолекулы, соответствующий периоду идентичности, приходится в среднем по одному дефекту типа кинка $2g_1$, то различие в объемах паракристаллической и кристаллической ячеек будет составлять приблизительно 7%.

Форма гистограммы расстояний между атомами такой модельной структуры, приведенной на рис. 35, б, близка профилю кривой $G(r)$. Поэтому предложенная модель структурного состояния жидкого ППГ является, на наш взгляд, вполне реальной.

Расчеты модельных гистограмм для жидких олигомерных гликолей исследуемого ряда удовлетворительно согласуются с экспериментальными межмолекулярными функциями $G(r)$. Это

означает, что структурные модели ближней упорядоченности данных олигомеров, основанные на экспериментальных значениях средних межплоскостных расстояний и результатах моделирования внутри-молекулярных функций радиального распределения, выдержали достаточно строгую проверку. Найденные модели ближней упорядоченности фрагментов олигомерных цепей согласуются с данными по изменению плотностей олигомеров при переходе от кристаллического состояния к жидкому.

Остается рассмотреть, каким образом характерная для жидких олигомеров упорядоченность паракристаллического типа распространяется на расстояния, заведомо выходящие за пределы объема зоны информации используемой рентгеновской камеры.

В настоящее время имеется много данных о размерах областей упорядоченности в жидких и аморфных полимерах [61, 105, 135, 148, 182—184]. Большинство результатов получено при анализе отклонений функций $4\pi r^2 (g(r) - \bar{\rho})$ от нулевых величин с увеличением радиального расстояния. При этом предполагается, что величины радиальных расстояний, при которых соответствующие отклонения становятся пренебрежительно малыми, определяют радиусы упорядоченных областей.

Оставаясь в рамках представлений о гетерогенной структуре аморфных полимеров, к такому подходу необходимо относиться с большой осторожностью. Во-первых, если анализируются отклонения указанных функций распределения от нулевых значений (допустим, до $r = 30 \text{ \AA}$) и на основании этого делаются выводы о предельных размерах областей упорядоченности (например, равных $25 \text{ \AA}$), то необходимо быть уверенным, что доступный прибору объем зоны информации не меньше $25\text{--}30 \text{ \AA}$. Во-вторых, функции радиального распределения по определению (см. главу 1) представляют собой обобщенные характеристики распределения атомных центров для всего облучаемого объема полимера: внутри областей упорядоченности и неупорядоченности, а также на границах этих областей. Соответствующие эффекты суммируются в экспериментальной функции распределения, поэтому выделить те из них, которые относятся к распределению атомных центров внутри упорядоченных областей, практически невозможно.

Предположив гомогенную структуру жидкого или аморфного полимера, характеризующуюся искаженной паракристаллической решеткой, необходимо учитывать размерные характеристики, связанные с зоной взаимодействия. Однако понятие зоны взаимодействия паракристаллической решетки принципиально отличается от понятия упорядоченных и разупорядоченных микрообластей, вводимых в двухфазных моделях. Образно говоря, зона взаимодействия ограничивается таким расстоянием между молекулярными фрагментами, при удалении на которое периодичность их расположения полностью исчезает.

При рассмотрении функции интенсивности исследуемых жидких олигомеров мы отмечали, что предельные значения относительных

величин флуктуаций межплоскостных расстояний в базисной плоскости паракристаллической решетки олигомеров составляют 0,18—0,35. Это соответствует зоне взаимодействия, размеры которой находятся в интервале от 8 до 30 межплоскостных расстояний. При модельных расчетах межмолекулярных функций распределения наилучшее согласие с экспериментом было получено для гистограмм, рассчитанных при значениях амплитуд смещений, близких к верхнему пределу. Размер зоны взаимодействия паракристаллической решетки в направлении, перпендикулярном молекулярным осям в этом случае составлял 50—60 Å; очевидно, это максимально возможный размер зоны взаимодействия, удовлетворяющий экспериментальным данным.

Тот факт, что на кривых интенсивности исследуемых жидких олигомеров отсутствуют дифракционные максимумы, связанные с внутрицепной периодичностью, свидетельствует о больших величинах флуктуаций межплоскостных расстояний вдоль оси *c*. Как уже отмечалось, дифракционные максимумы, соответствующие определенному межплоскостному расстоянию, полностью исчезают, если относительная величина флуктуации этого расстояния в паракристалле достигает 35%. Отсюда следует, что протяженность зоны взаимодействия вдоль оси *c* паракристаллической решетки в данных олигомерных гликолях не превышает нескольких мономерных единиц.

2.5. ХАРАКТЕР БЛИЗКОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ЖИДКИХ ОЛИГОГЛИКОЛЕЙ В СВЕТЕ ОБЩИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ ЖИДКИХ И АМОРФНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Результаты исследований строения жидких олигомерных гликолей позволяют сделать несколько общих замечаний относительно структурного состояния таких полимеров.

Прежде всего рассмотрим особенности структурных перестроек в ближнем окружении (включающем несколько периодов решетки) при переходе из кристаллического состояния в жидкое. Общим для всех исследованных соединений является принципиально важное при таком переходе сохранение периодичности в расположении фрагментов молекулярных цепей. Естественно, что характер этой периодичности может претерпевать существенные изменения. Величины статистического разброса расстояний между атомами различных молекул относительно средних величин достигают в ближнем окружении (сфера радиусом 10 Å) значений около 1,5 Å.

Фрагменты макромолекул с симметричными цепями (ПЭГ, ПТМГ) при переходе в жидкое состояние стремятся к гексагональной упаковке в базисной плоскости паракристаллической решетки. В отличие от этого, для макромолекул с объемными боковыми заместителями в цепи (ППГ) не наблюдается подобной тенденции.

Очень характерными являются изменения размеров базисной плоскости решетки при переходе в жидкое состояние. Здесь существуют большие различия между полимерами, которые кристаллизуются с цепями в *транс*-конформациях (ППГ, ПТМГ), и полимерами, макромолекулы которых в кристалле образуют спираль (ПЭГ). В первом случае базисная плоскость паракристаллов может возрасти до величины, превышающей на одну треть площадь базисной плоскости соответствующих кристаллов. Во втором же случае эти изменения сравнительно невелики.

Упорядоченность вдоль полимерной цепи в жидком состоянии зависит от возможных конформационных перестроек при плавлении и от характера этих перестроек. Для молекулярных цепей без громоздких плоских заместителей отсутствуют межмолекулярные эффекты, существенно ограничивающие вероятность смещений соседних цепей в продольном направлении. Поэтому на дифракционных кривых подобных полимеров совершенно не проявляется периодичность вдоль молекулярных цепей, т. е. амплитуды смещений вдоль цепей очень велики.

Для полимеров с *транс*-конформацией цепей в кристаллах переход в жидкое состояние сопровождается уменьшением средне-статической величины периода идентичности. В то же время в случае макромолекул, кристаллизующихся в виде спирали, при плавлении возможно увеличение среднего периода идентичности.

Распространяя характерные особенности ближнего окружения на всю паракристаллическую решетку жидких полимеров, видим, что корреляция межатомных расстояний вдоль цепи макромолекулы не проявляется далее протяженности нескольких мономерных единиц. В отличие от этого, зона взаимодействия в базисной плоскости паракристаллической решетки распространяется на расстояния, равные одному-двум десяткам соответствующих межплоскостных расстояний.

При рассмотрении характера ближней упорядоченности исследуемых олигомерных гликолей мы исходили из представлений о гомогенности их структуры и принимали, что имеющиеся дефекты их паракристаллических решеток характеризуются статистическим распределением. Подобная модель позволила удовлетворительно описать структурное состояние таких систем. Это говорит о том, что нет необходимости в привлечении для этой цели «двух-фазных» моделей строения жидких и аморфных полимеров.

Возникает вопрос, какая из существующих моделей аморфных (жидких) полимеров находит экспериментальное подтверждение. Ясно, что ближняя упорядоченность может быть описана в рамках гомогенных представлений на основе сильно искаженной паракристаллической решетки. При этом наблюдается корреляция в положениях и взаимной ориентации молекулярных фрагментов соседних цепей, по крайней мере, не меньшая, чем в молекулярных жидкостях типа бензола [188]. Наряду с этим, как уже отмечалось, многие характерные свойства аморфных полимеров удовлетвори-

тельно объясняются в рамках модели перекрывающихся статистических клубков без привлечения представлений об упорядоченности фрагментов молекулярных цепей в ближнем окружении. В пользу модели статистических клубков говорят также результаты некоторых машинных экспериментов, выполненных в последнее время [121, 126, 189]. Поскольку необходимо делать выбор между такими, различающимися на первый взгляд, точками зрения, дискуссия по вопросу об адекватности тех или иных моделей и реальной структуры аморфных полимеров резко обострилась [190—193]. Учитывая все сказанное выше о приемлемости гомогенной модели ближней упорядоченности для жидких полимеров и о принципиальном различии понятий «размеры упорядоченных областей» и «зона взаимодействия паракристаллической решетки», разногласия в отношении структурных моделей мы будем рассматривать только в аспекте наличия или отсутствия скоррелированности соседних фрагментов макромолекул. Очевидно, в данном случае следует рассматривать жидкое (включая высокоэластическое) и стеклообразное состояния полимеров. Если мы имеем в виду полимерную жидкость, необходимо определить, в рамках какого пространственного масштаба моделей и какого временного масштаба свойств мы работаем.

Естественно, что если рассматриваются свойства, определяемые временами порядка времени релаксации макромолекул в виртуальной трубе зацеплений [194], то удовлетворительное описание таких свойств может быть достигнуто в рамках модели статистических клубков. Следовательно, при модельных расчетах соответствующих характеристик могут быть использованы представления о гауссовых цепях без привлечения данных о реальных конформерах и без учета молекулярной структуры на уровне отдельных атомов. В тех же случаях, когда нас интересуют свойства, определяемые временами порядка диффузионных перескоков фрагментов молекулярных цепей, необходим учет реальных микроконформеров, тонкой молекулярной структуры и особенностей ближнего окружения фрагментов макромолекул. Здесь более приемлема модель типа кинк-изомеров и вряд ли может использоваться модель перекрывающихся статистических клубков.

Если в отношении жидких полимеров мы более или менее определились, то в отношении аморфных стеклообразных полимеров необходимо сделать некоторые замечания. Дело в том, что между полимерными жидкостями и стеклами имеются принципиальные различия. Линденмейер подробно рассмотрел этот вопрос [195, 196]. Указанные различия связаны с тем, что процесс стеклования полимеров происходит в условиях, далеких от равновесных. Вследствие необратимости этого процесса в полимерных стеклах образуются неравновесные, так называемые диссипативные структуры [197]. В противоположность характерным для жидких полимеров равновесным структурам, являющимся гомогенными, диссипативные структуры негомогенны и имеют определенные размеры. Они

образуются в результате того, что устойчивое состояние необратимого процесса затвердевания (отвод тепловой энергии молекулярного движения во внешнюю среду) становится нестабильным к флуктуациям определенных размеров, которые усиливаются, и неомогенная структура становится более вероятной за счет возможной диссипации избыточной энергии необратимого процесса. Следовательно, структура полимерного стекла зависит от количества энергии, уходящей в окружение, и от количества энергии, запасаемой в виде внутренней энергии твердого тела. В соответствии с этим, образуются более упорядоченные, низкоэнергетические микрообласти, а рядом с ними — менее упорядоченные, высокоэнергетические.

Таким образом, структура стеклообразных полимеров несет на себе «исторически» обусловленные следы неомогенности. Очевидно, попытки описания такой структуры в рамках гомогенных моделей не будут учитывать наиболее характерных особенностей полимерных стекол, связанных с возникновением диссипативных структур.

ГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Структурное состояние аморфных гомополимеров определяется конформационным состоянием макромолекул, характерными особенностями упаковки молекулярных фрагментов и образуемой благодаря упорядоченному расположению этих фрагментов паракристаллической решеткой. Естественно, что, характеризуя подобным образом строение аморфных гомополимеров, мы предполагаем гомогенность их структуры.

Относительно вероятной гетерогенности структурного состояния типичных аморфных полимеров до настоящего времени ведутся споры [91, 98, 200]. Многие структурные модели таких полимеров предполагают наличие гетерогенности [31, 33, 34, 125, 126]. Тем не менее, данные рентгенографии показывают, что тот сравнительно низкий уровень малоуглового рассеяния, который характерен для этих полимеров, не может быть интерпретирован в рамках гетерогенных моделей, предполагающих существование в объеме полимера приблизительно сопоставимого количества упорядоченных и неупорядоченных микрообластей, образуемых за счет более или менее плотной упаковки молекулярных фрагментов [81—85, 202, 203].

Наличие в аморфных полимерных системах нескольких компонентов различной химической природы существенно изменяет ситуацию. Как известно, для большинства систем на основе высокомолекулярных соединений характерно фазовое разделение компонентов [204—208]. Однако в зависимости от характера взаимодействия компонентов простейшие бинарные системы могут быть однофазными или двухфазными. Если система однофазна, в ней имеются микрообласти с негомогенным распределением компонентов или флуктуации состава. Характерной особенностью, позволяющей отнести ту или иную систему к однофазной, является наличие равновесного распределения флуктуаций [198, 199]. Такое распределение полностью контролируется температурой, давлением и составом и не зависит от времени. Внешне сходными с однофазными могут быть некоторые двухфазные системы, характеризующиеся

высокой степени дисперсности. Основным отличием подобных двухфазных систем от однофазных является отсутствие равновесного распределения микрообластей неомогенности. Важным различием однофазных и двухфазных систем является также и то, что в двухфазном случае микрообласти неомогенности представляют собой микрообъемы со свойствами чистых фаз. Переход от однофазной системы к двухфазной связан с усилением флуктуаций состава и с развитием на их основе микрообластей новой фазы. Последнее происходит в тех случаях, когда система оказывается в метастабильном или нестабильном районе фазовой диаграммы.

Если исходная однофазная система, состоящая из нескольких компонентов, в результате изменения температуры, удаления растворителя или протекания полимеризационных процессов начинает расслаиваться, то степень завершенности этого процесса зависит от многих причин. Имеется по крайней мере две из них, способных ограничить процесс разделения фаз микроуровнем: наличие химической связи между компонентами (линейные и сетчатые сополимеры, блок- и привитые сополимеры), а также межцепные зацепления химически не взаимодействующих полимерных компонентов (взаимопроникающие полимерные сетки). Физико-химические свойства таких систем находятся в сильной зависимости от степени микрофазового разделения компонентов, размеров, формы, характера распределения областей микрогетерогенности, а также от степени совершенства образуемой ими макрорешетки [174, 204—227].

К числу наиболее изученных полимерных систем подобного типа относятся блок-сополимеры. Для блок-сополимеров, цепи которых состоят из последовательностей различных по химической природе компонентов, обычным явлением представляется образование областей микрофазового разделения размером в несколько сотен ангстремов [228—279]. В зависимости от длины блоков и химической природы составляющих их мономерных единиц, наблюдаются различная степень микрофазового разделения и широкий спектр возникающих при этом надмолекулярных структур. Микрообласти гетерогенной структуры могут приобретать пластинчатую, цилиндрическую или шарообразную форму, а образуемая ими макрорешетка способна достигать высокой степени совершенства [236, 243, 247—267]. Предельным случаем совершенства являются макрорешетки специально приготовленных из блок-сополимеров макромонокристаллов [236, 237, 242, 266].

Характерная для блок-сополимерных систем микрогетерогенная структура оказывает существенное влияние на характер их взаимодействия с различными растворителями [228—234, 267, 272]. Особенно интересны случаи взаимодействия блок-сополимеров с селективными растворителями, т. е. с такими, которые являются хорошими для микрообластей одного компонента и плохими для микрообластей другого. Для систем блок-сополимер — растворитель наблюдаются характерные изменения надмолекулярной структуры при переходе от одного типа растворителя к другому.

Наибольшие успехи достигнуты в изучении надмолекулярной структуры блок-сополимерных систем на основе хорошо изученных полимеров с известной длиной и, как правило, небольшим количеством блоков. К их числу относятся такие широко используемые системы, как сополимеры бутадиена со стиролом и изопрена со стиролом. Изучение характеристик микрофазового разделения другого класса полимеров — термоэластопластов типа сегментированных полиуретанов или блок-сополиуретанов, позволило прийти к пониманию особенностей наиболее важных в практическом отношении свойств этих систем [174, 222, 280—305].

В последнее время получены результаты прямых структурных исследований гетерогенной структуры сетчатых блок-сополимеров [306—308] и взаимопроникающих сеток на их основе [308—314]. В настоящей главе рассматривается приложение методов рентгенографии к изучению гетерогенной структуры подобных аморфных многокомпонентных полимеров пространственного строения, характеризующихся наряду с развитием процессов микрофазового разделения определенной степенью вынужденной совместимости компонентов.

3.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ДИФфуЗНОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

Требования к рентгеновской аппаратуре для структурных исследований аморфных полимерных систем под малыми углами

В главе 2 было показано, что для аппаратуры, используемой при определении параметров ближней упорядоченности жидких и аморфных полимеров методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей, достаточен сравнительно небольшой объем информации в физическом пространстве. Размеры областей микрогетерогенности, представляющих в случае полимеров надмолекулярные образования, обычно не превышают 1000 Å. Однако, как видно из соотношения (2.4), для достижения подобных размеров зоны информации необходимо использование камер с очень малой шириной функции точности $G_i(u)$. При анализе возможностей широкоугольного дифрактометра для изучения диффузного рассеяния было показано, что параметры рентгеновской схемы выбираются из соображений достижения компромисса между требованием приближенной «точности» функции $G_i(u)$ и необходимостью обеспечения светосилы, достаточной для получения данных рассеяния в пределах желаемой точности. Для описанного выше варианта широкоугольного дифрактометра при использовании излучения молибденового анода радиус зоны информации составляет 13 Å, а

при переходе к излучению медного анода — повышается до $25 \text{ \AA}$. Если для изучения гетерогенной структуры полимеров необходимо повысить эту величину хотя бы в 20 раз, то во столько же раз следует уменьшить ширину функции точности рентгеновского дифрактометра. Для этого необходимо уменьшить сечение первичного пучка и площадь приемной щели детектора приблизительно в 20^2 раз при постоянстве всех прочих параметров рентгенооптической схемы. В результате регистрируемая интенсивность рассеяния уменьшится в $1,6 \cdot 10^5$ раз. Естественно, что для получения разумных величин статистической ошибки счета время набора импульсов придется увеличить, по сравнению с широкоугольной камерой, в тысячи раз. Ясно, что при этом пришлось бы предъявить совершенно необычные требования к фоновым характеристикам камеры и системы регистрации дифрактометра, поэтому проведение подобных длительных экспериментов при «точечной» коллимации пучка представляется нереальным. Существуют, однако, единичные экземпляры малоугольного оборудования, в котором подобные проблемы решаются благодаря использованию чрезвычайно мощных источников излучения и уникальных систем регистрации [315—317]. Необходимость выбора оптимальных способов повышения интенсивности рассеяния при сохранении требуемой ширины функции точности привела к модернизации рентгенооптической схемы малоугольных камер, состоящей в использовании щелевой коллимации с пучком «бесконечной» длины. Сущность этой схемы состоит в том, что используется первичный пучок, ширина которого в несколько десятков раз меньше, чем в широкоугольной камере, а длина, наоборот, больше и может достигать нескольких сантиметров. Приемная щель детектора также имеет большую длину при очень малой ширине. В результате оказывается, что регистрируемая величина интенсивности, по сравнению с обычной широкоугольной аппаратурой, уменьшается всего на один-два порядка. Это дает возможность производить набор необходимого количества импульсов при съемке кривой интенсивности в оптимальные сроки. Подобная рентгенооптическая схема применяется с большой эффективностью, если исследуемые образцы изотропны. В таком случае введением так называемой коллимационной поправки [55] из экспериментальной функции рассеяния, полученной при щелевой коллимации, можно рассчитать соответствующую функцию в приближении «точечной» коллимации. Существуют также модификации рассмотренных в главе I формул для определения параметров гетерогенной структуры изотропных систем непосредственно из функций рассеяния, полученных при щелевой коллимации, без предварительного введения коллимационных поправок.

Еще одной отличительной особенностью малоугольного эксперимента является способ приведения данных рассеяния к абсолютной шкале. Очевидно, что применение методов нормировки кривых рассеяния, используемых в широкоугольной рентгенографии (см. главу 2), в малоугольных исследованиях невозможно. Для

перехода к абсолютным единицам в малоугловой рентгенографии разработаны специфические приемы [318—325]. Наиболее надежным, простым и получившим поэтому наибольшее распространение является метод стандартного образца, разработанный Кратки [322—324]. Этот метод основан на определении интенсивности первичного пучка на основании данных рассеяния от стандартного образца. Он предполагает обязательную бесконечность первичного пучка.

Сравнительно малая интенсивность диффузного малоуглового рассеяния требует использования рентгеновских камер и систем регистрации с низким уровнем собственного фона. Это делает нежелательным использование рентгеновских камер, в которых образец располагается вне вакуумируемого объема. Наиболее простым способом уменьшения фона камеры является, очевидно, вакуумирование всего рабочего объема камеры, включая систему коллимации первичного пучка, образец и пространство от образца до приемной щели детектора.

Мы сконструировали малоугловой рентгеновский дифрактометр с учетом требований, предъявляемых к аппаратуре для определения абсолютной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами при изучении изотропных полимерных систем.

Описание рентгеновского малоуглового автоматического дифрактометра

Источником излучения в дифрактометре служит острофокусная трубка БСВ-11, которая питается от источника высокого напряжения ВИП-2-50-60М.

Для монохроматизации излучения медного анода использованы никелевый фильтр (для удаления CuK_β -излучения) и монохроматор полного внутреннего отражения (для удаления «белого» излучения). Последний представляет собой блок из свинцового стекла, расположенный на входе коллиматора первичного пучка [326, 327]. Подобная система монохроматизации обеспечивает получение практически чистой CuK_α -линии.

Рентгенооптическая схема дифрактометра основана на известном методе коллимации рентгеновского пучка по Кратки [322—329]. Конструкция такого коллиматора характеризуется надежностью в работе, сравнительно большой светосилой при хорошем разрешении и простотой юстировки.

На рис. 36 представлена оптическая схема рентгеновской малоугловой камеры. Рентгеновское излучение, исходящее из фокального пятна трубки 1, проходит через никелевый фильтр и, отражаясь от монохроматора полного внутреннего отражения 2, попадает на вход коллиматора Кратки 3, представляющий собой блок из свинцового стекла, внутренняя поверхность которого подвергнута оптической шлифовке. Выходящий из коллиматора рентгеновский пучок падает на исследуемый образец 4. Пройдя через образец, расходящийся в горизонтальной плоскости пучок попа-

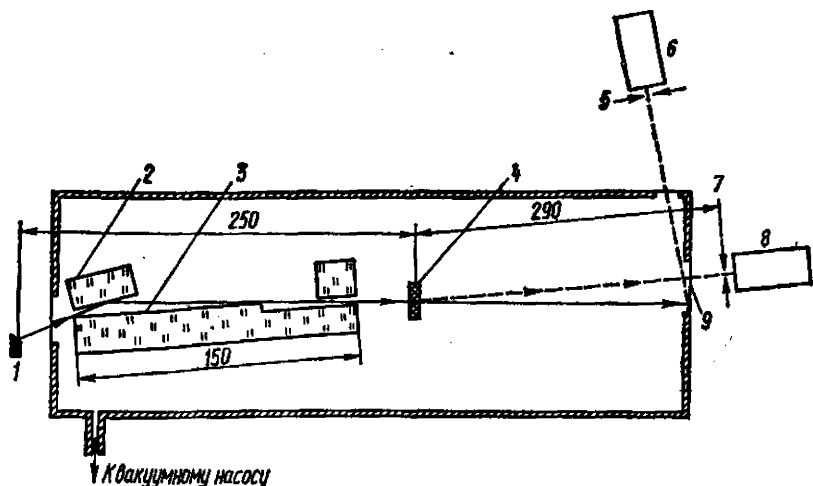


Рис. 36. Оптическая схема малоуглового рентгеновского дифрактометра.

дает краями на заднюю стенку стального корпуса камеры. Флюоресцентное излучение железа, возникающее при этом, выходит из камеры через окно 9, заклеенное лавсановой пленкой. После прохождения через щелевую систему детектора мониторингового канала 5 флюоресцентное излучение регистрируется детектором мониторингового канала 6 и используется для управления временем набора импульсов в основном канале (7 — приемная щель детектора основного канала, 8 — детектор основного канала) в соответствии со схемой, предложенной в [330].

В задней стенке камеры имеется отверстие шириной 20 мм для выхода первичного пучка и излучения, рассеянного образцом. Рассеянное излучение регистрируется детектором основного канала.

Расстояние между образцом и приемной щелью составляет 290 мм, а ширина первичного пучка в плоскости регистрации — минимум 30 мкм. Таким образом, при ширине приемной щели детектора, равной 100 мкм, возможна регистрация рассеянного излучения, начиная с 0,2 мм, что соответствует брэгговскому периоду, равному 2200 Å. Ширина приемной щели детектора основного канала может плавно изменяться в пределах от 20 до 1800 мкм. Благодаря этому можно реализовать максимальное разрешение камеры при съемке начального участка кривой рассеяния и регистрировать достаточно большую интенсивность рассеяния в областях плавного изменения профиля кривой интенсивности в ее «хвостовой» части.

Уровень собственного фона камеры при угле рассеяния, равном 5—6°, при ширине приемной щели детектора 100 мкм и оптимальных режимах питания трубки достигает 5—10 имп./мин. Собственный фон системы регистрации порядка 1 имп./мин.

В обоих каналах использованы сцинтилляционные счетчики БДС-6 и усилители-анализаторы VAV-100. Импульсы мониторингового

канала поступают на линейку времени пересчетного прибора VAG-120, а импульсы основного канала — на линейку импульсов того же прибора. Вся система регистрации работает так же, как в широкоугольном дифрактометре (см. главу 2).

Автоматическое шаговое сканирование детектора основного канала осуществляется исполнительным механизмом по командам, поступающим из связанного с пересчетным прибором VAG-120 электронного блока управления. Детектор может перемещаться в угловом интервале от 2° до 8° с шагом, варьируемым от $1,2$ до $12'$.

Анализ возможностей малоуглового дифрактометра

Ввиду идентичности систем регистрации широкоугольного дифрактометра, описанного в главе 2, и настоящего малоуглового дифрактометра, для обоих приборов будет одинаковой зависимость относительной ошибки счета от количества импульсов, регистрируемого в мониторинговом и основном каналах.

При проведении малоугловых исследований в канале монитора в течение одного цикла измерения накапливали от 10^5 до $4 \cdot 10^5$ импульсов; в основном канале при этом регистрировали 10^3 — 10^4 импульсов; при этом относительная ошибка единичного измерения составляла 3—1%.

Ширину функции точности дифрактометра $\Delta G_i(u)$ получаем в соответствии с соотношением, аналогичным (2.6):

$$(\Delta G_i)^2 = (\Delta G_{in})^2 + (\Delta G_{ip})^2 + (\Delta G_{id})^2. \quad (3.1)$$

Величина ΔG_{in} определяется несовершенством механических узлов системы шагового сканирования и оценивается величиной $1,7 \cdot 10^{-5}$ радиан. При ширине пучка в плоскости регистрации, равной 30 мкм, величина ΔG_{ip} была равна 10^{-4} радиан. Если ширина приемной щели детектора равна 30 мкм, то общая ширина функции G_i составляет $1,47 \cdot 10^{-4}$ радиан. В соответствии с выражением (2.4), для такой ширины функции точности рентгеновского дифрактометра зона информации Δx_d составляет 1600 Å. При ширине приемной щели детектора 100 мкм значение Δx_d снижается до 680 Å.

Требования к дифрактометру при использовании калибровочного образца для определения абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния

Необходимым условием использования калибровочного образца* из лаборатории профессора Кратки для определения интенсивности рассеяния в абсолютных единицах является применение рентгенооптической схемы съемки с пучком «бесконечной» длины. В соответствии с этим условием пучок считается бесконеч-

* Авторы признательны профессору Кратки за предоставления калибровочного образца Люполена.

ным, если длина гомогенной части его в плоскости регистрации находится в пределах 0,1—0,25 расстояния между образцом и приемной щелью детектора [322]. В описываемом варианте дифрактометра это расстояние составляет 290 мм при длине облучаемой части образца 30 мм. В соответствии с другим условием, длина приемной щели детектора не должна превышать 0,05 расстояния образец — детектор [322]. В нашем случае длина этой щели равна 14 мм. Таким образом, используемая рентгенооптическая схема дифрактометра удовлетворяет предъявляемым к ней требованиям для использования калибровочного образца.

Опорное значение угла рассеяния стандартного образца при использовании излучения медного анода составляет 35,3'. Интенсивность рассеяния под этим углом используется для приведения интенсивности малоуглового рассеяния исследуемого образца к электронным единицам.

Ввиду того, что структурное состояние калибровочного образца при длительном воздействии рентгеновского излучения может изменяться, интенсивность рассеяния под углом 35,3' может оказаться большей или меньшей величины, полученной при эталонировании. Для сохранения образца обычно используется вторичный эталон, интенсивность рассеяния которым при определенном угле время от времени сверяется с интенсивностью рассеяния стандартного образца.

Съемку вторичного эталона производят непосредственно перед съемкой исследуемого образца при тех же режимах работы дифрактометра, что и последующую съемку исследуемого образца.

Требования к исследуемым образцам. Держатели образцов

Для исследования блочных полимеров из них готовят образцы в виде пластин длиной 40 и шириной 5—10 мм. Если изучаемые соединения содержат только атомы водорода, углерода, азота и кислорода, толщина пластин составляет 1—2 мм.

Полимеры, находящиеся в равновесии с растворителем, для съемки помещают в разборный капилляр, аналогичный показанному на рис. 13. Длина прорези для первичного пучка в таком капилляре равна 40 мм.

Для съемки полимерных и олигомерных образцов, находящихся при комнатной температуре в жидком состоянии, использовали открытые кюветы сечением $40 \times 10 \text{ мм}^2$ и толщиной 2 мм, окна этих кювет заклеивали пленкой из лавсана толщиной 0,02 мм.

Особенности проведения эксперимента

Процесс получения дифракционных кривых малоуглового рассеяния во многих отношениях аналогичен получению широкоугловых дифрактограмм, описанному в главе 2. Как пра-

вило, на первом, предварительном этапе производят съемку пробной кривой рассеяния в интервале углов от $2,4'$ до $3-4^\circ$. С учетом характерных особенностей этой кривой ее разбивают на участки, съемка в которых производится независимо и может осуществляться при различных размерах приемной щели дифрактометра. Выбор ширины щели основан на необходимости регистрации максимально возможной интенсивности рассеяния при минимальных искажениях профиля дифракционной кривой. Если в каждой экспериментальной точке регистрируется $10^3-2 \cdot 10^3$ импульсов, то при 5—20 повторных пробегах счетчика статистическая ошибка счета находится в допустимых пределах.

Интервалы стыковки кривых, как и в широкоугловых экспериментах (см. главу 2), выбираются таким образом, чтобы на каждом из них было 5—10 общих точек, принадлежащих различным интервалам.

На первом участке съемка кривых должна производиться со сравнительно узкой приемной щелью детектора (порядка 100 мкм). При съемке дифрактограмм на хвостовой части, где тонкие детали на кривой рассеяния отсутствуют и интенсивность рассеяния сравнительно мала, желательно увеличить приемную щель до максимально возможной ширины (1—1,5 мм).

3.2. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ КРИВЫХ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ

Сложность и большое количество вычислительных процедур, используемых для определения по данным диффузного малоуглового рассеяния различных параметров гетерогенной структуры, обусловили широкое использование ЭВМ для проведения соответствующих расчетов. В настоящее время для этой цели разработано несколько программных комплексов [52, 331—333]. Одной из наиболее общих систем малоугловых расчетов является комплекс программ FFSAXS, разработанный Фонком [52, 333]. Этот комплекс служит основой используемой нами методики обработки данных малоуглового эксперимента.

Приведение к абсолютной интенсивности с использованием калибровочного образца

В области малых углов на основании соотношений (1.24) и (1.25) интенсивность рассеяния можно записать в виде

$$J(u) = \frac{I_e^2(u)}{a^2} \int J_p dv, \quad (3.2)$$

где $I(u)$ — абсолютная интенсивность, выраженная в единицах $e^2/\text{см}^3$ (e — число электронов); a — расстояние образец — детектор; dv — элемент рассеивающего объема.

Если поверхность поперечного сечения первичного пучка рентгеновских лучей разбить на элементы площадью dF , то для образ-

ца толщиной D и площадью, большей площади сечения первичного пучка, справедливы следующие соотношения:

$$dv = DdF, \quad dP = I_0 dF, \quad (3.3)$$

где P — мощность первичного пучка.

В этом случае, из соотношения

$$\int I_0 dv = D \int dP = DP \quad (3.4)$$

имеем

$$J(u) = \frac{I(u) f_e^2 DP}{a^2}. \quad (3.5)$$

В случае щелевой коллимации при «бесконечной» длине первичного пучка для интенсивности рассеяния $\tilde{J}(U)$ можно записать следующее:

$$\tilde{J}(U) = \frac{\tilde{I}(U) f_e^2 DP_1}{a^2}, \quad (3.6)$$

где P_1 — мощность первичного пучка на -1 см, $\tilde{I}(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{I}(r) dy$ — абсолютная интенсивность рассеяния при щелевой коллимации на 1 см длины первичного пучка, выраженная в $e^2/\text{см}^2$.

В паспорте калибровочного образца Люполена [322] даются значения двух констант K и A_c . Первая из них определяется соотношением, справедливым для любой рентгеновской камеры:

$$K = \frac{\tilde{J}_{cal} a}{P_c}, \quad (3.7)$$

где $\tilde{J}_{cal}$ — интенсивность рассеяния калибровочным образцом. Вторая константа представляет собой коэффициент поглощения SiK_α -излучения в калибровочном образце.

Если P_c — мощность на 1 см длины рентгеновского пучка, проходящего через образец Люполена, а P_s — мощность на 1 см длины рентгеновского пучка после прохождения через исследуемый образец, то справедливо соотношение

$$\frac{P_c}{A_c} = \frac{P_s}{A_s}. \quad (3.8)$$

Здесь A_s — коэффициент поглощения SiK_α -излучения в исследуемом образце.

В таком случае для функции интенсивности малоуглового рассеяния получаем

$$\tilde{J}(u) = \frac{\tilde{I}(u) f_e^2 D A_s \tilde{J}_{cal}}{a A_c K}. \quad (3.9)$$

При используемой нами схеме съемки с монитором $P_s = P_c$, поэтому абсолютную интенсивность малоуглового рассеяния при щелевой коллимации можно найти по формуле

$$\tilde{I}(u) = \tilde{J}(u) \frac{aK}{f_e^2 D \tilde{J}_{cal}}. \quad (3.10)$$

**Соотношение между параметрами
гетерогенной структуры
и интенсивностью малоуглового рассеяния
в случае щелевой коллимации**

Интенсивность рассеяния, регистрируемая при щелевой коллимации $\tilde{J}(x)$, связана с интенсивностью рассеяния при «точечной» коллимации $J(z)$ соотношением (рис. 37)

$$\tilde{J}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} D(y) J(z) dy, \quad (3.11)$$

где $D(y)$ — распределение интенсивности вдоль длины первичного пучка.

В соответствии с этим соотношением, интенсивность на хвосте малоуглового рассеяния изменяется обратно пропорционально u^{-3} , а не u^{-4} , как в случае точечной коллимации, т. е. закон Порода имеет иной вид. Для нахождения толщины переходного слоя вместо соотношения (1.206) используем зависимость [57]

$$\tilde{J}(u) = (\pi C/2) (u^{-3} - 2\pi^2 E^2/3u). \quad (3.12)$$

На основании известных соотношений, вытекающих из (3.11) [88],

$$\int_0^{\infty} \tilde{J}(x) dx = \pi \int_0^{\infty} x J(x) dx; \quad (3.13)$$

$$\int_0^{\infty} \tilde{J}(x) x dx = 2 \int_0^{\infty} x^2 J(x) dx \quad (3.14)$$

можно, используя соответствующие формулы, полученные из выражений для случая точечной коллимации, определить основные характеристики гетерогенной структуры. В частности, для среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\langle \eta^2 \rangle$ (или, в обозначениях Бонарта, $\Delta \rho^2$ [58]) получаем:

$$\langle \eta^2 \rangle = 4\pi \int_0^{\infty} u^2 I(u) du = \frac{4\pi}{a^3 \lambda^3} \int_0^{\infty} x^2 I(x) dx = \frac{2\pi}{a^3 \lambda^3} \int_0^{\infty} x \tilde{I}(x) dx \quad (3.15)$$

($\langle \rangle$ — обозначает усреднение по всем микрообъемам системы).

Эта величина, как известно, является одной из наиболее важных характеристик микрогетерогенной системы. В случае многокомпонентных систем большой интерес представляет сопоставление этой характеристики с теоретическим значением среднего квадрата флуктуации электронной плотнос-

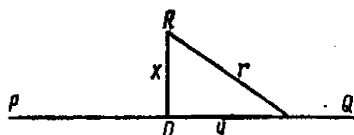


Рис. 37. Плоскость регистрации камеры со щелевой коллимацией: PQ — след первичного пучка; R — положение, в котором регистрируется интенсивность рассеяния; O — начало координат.

ти $\Delta\rho_c^2$, рассчитываемым на основании электронных плотностей фаз (ρ_1 и ρ_2) и объемной доли одной из фаз φ . В соответствии с (1.200 а) имеем:

$$\Delta\rho_c^2 = \varphi(1-\varphi)(\rho_1 - \rho_2)^2. \quad (3.16)$$

В таком случае отношение

$$\alpha = \Delta\rho^{2*}/\Delta\rho_c^2 \quad (3.17)$$

представляет степень сегрегации компонентов [58]. Еще одной важной характеристикой микрогетерогенной системы является средний квадрат флуктуации электронной плотности, получаемый из данных малоуглового рассеяния с использованием экспериментально найденной толщины переходного межфазного слоя E [58]. Значение $\Delta\rho^{2*}$ соответствует среднему квадрату флуктуации электронной плотности для такой же системы, как и исследуемая, но без учета влияния на ее величину диффузных межфазных слоев:

$$\Delta\rho^{2*} = \frac{2\pi}{a^2\lambda^3} \int_0^\infty \frac{x\tilde{f}(x) dx}{\exp(-2\pi E^2 x^2/\lambda^2 a^2)}. \quad (3.15, a)$$

Параметры $\Delta\rho^{2*}$ и $\Delta\rho_c^2$ дают возможность определить степень диффузности фазовых границ:

$$\beta = 1 - \Delta\rho^{2*}/\Delta\rho_c^2, \quad (3.17, a)$$

а на основании $\Delta\rho^{2*}$ и $\Delta\rho_c^2$ можно найти меру смешения компонентов:

$$\gamma = 1 - \Delta\rho^{2*}/\Delta\rho_c^2. \quad (3.17, b)$$

Для модели гетерогенной структуры, предполагающей определенную степень взаимного смешения компонентов, можно ввести соответствующий параметр $\Delta\rho_m^2$, зависящий от электронных плотностей микрообластей и объемной доли этих областей:

$$\Delta\rho_m^2 = \varphi(1-\varphi)(\rho_1 - \rho_2)^2. \quad (3.18)$$

В этом случае ρ_1 и ρ_2 — электронные плотности различных микрообластей, а φ — объемная доля микрообластей одного типа. Сопоставление $\Delta\rho^{2*}$ и $\Delta\rho_m^2$ позволяет произвести верификацию предполагаемой модели микрогетерогенной структуры.

Удельная внутренняя поверхность системы может быть рассчитана на основании соотношения:

$$\frac{S}{V} = \frac{16\pi^2 u^3 \varphi(1-\varphi)}{a\lambda \langle \eta^2 \rangle} \tilde{I}(u) \quad (3.19)$$

или

$$\frac{S}{V} = \frac{8\pi\varphi(1-\varphi)u^3}{\int_0^\infty \tilde{J}(u) u du} \tilde{J}(u). \quad (3.20)$$

Средняя протяженность областей гетерогенности определяется из выражения

$$l_c = \frac{1}{\pi} \frac{\int_0^{\infty} \tilde{J}(u) du}{\int_0^{\infty} u \tilde{J}(u) du}. \quad (3.21)$$

В некоторых случаях, например для оценки периодичности макрорешетки, возникает необходимость в переходе от функции $\tilde{J}(u)$ к $J(u)$, т. е. во введении коллимационной поправки. Для этой цели разработано несколько методов [334—342]. В частности, для нахождения $J(u)$ из (3.11) это соотношение необходимо записать в следующем виде [341]:

$$\tilde{J}(x_i) = \sum_j D(\sqrt{r_j^2 - x_i^2}) J(r_j) \Delta y_j, \quad (3.22)$$

где, в соответствии с рис. 37, $\Delta y_i = \sqrt{r_i^2 - x_i^2} - \sqrt{r_{i-1}^2 - x_i^2}$; индексом i отмечен порядковый номер экспериментальной точки на кривой $\tilde{J}$, а j — порядковый номер интервала в исправленной кривой J . При условии, что $\Delta r = \Delta x$ и M — число экспериментальных точек, соотношение (3.22) можно рассматривать как систему M линейных уравнений с M неизвестными:

$$\tilde{J}_i = \sum_j a_{i,j} J_j. \quad (3.23)$$

Коэффициенты $a_{i,j}$ при неизвестных J_j определяются по выражению

$$a_{i,j} = D(\sqrt{r_j^2 - x_i^2}) \{\sqrt{r_j^2 - x_i^2} - \sqrt{r_{j-1}^2 - x_i^2}\}. \quad (3.24)$$

На практике подобное введение коллимационной поправки вызывает существенное искажение формы кривой $J(u)$ за счет случайных ошибок в экспериментальной функции $\tilde{J}(u)$ [341]. Для уменьшения соответствующих эффектов количество неизвестных снижают до M/n . В таком случае в качестве неизвестных рассматриваются лишь значения J_j для точек $j = 1, n+1, 2n+1$ и т. д. При этом M уравнений с M/n неизвестными решают методом наименьших квадратов: следующий набор неизвестных определяется точками $j = 2, n+2, 2n+2$ и т. д., пока после n пробогов все значения J не будут найдены.

Функции корреляции $\gamma(r)$ можно рассчитать на основании как данных щелевой коллимации (используя преобразование Фурье — Бесселя), так и кривых $I(u)$ (преобразование Фурье). В последнем случае, используя (1.200), можно записать:

$$\gamma(r) = \frac{\mathcal{F}^{-1}(I(u))}{\langle \eta^2 \rangle}. \quad (3.25)$$

Следовательно, для $\gamma(r)$ имеем:

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^{\infty} u^2 I(u) \frac{\sin(2\pi ur)}{2\pi ur} du}{\int_0^{\infty} u^2 I(u) du} \quad (3.26)$$

Приведенные соотношения, наряду с параметрами, определенными в главе 1, содержат необходимую основу для оценки параметров микрогетерогенной двухфазной системы. Эти характеристики мы использовали при изучении гетерогенной структуры полимерных материалов на основе полиуретанов пространственного строения.

3.3. ГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИУРЕТАНОВ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ И ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Сетчатые полиуретаны получили широкое распространение в различных областях современной технологии и медицине [343—346]. Этим они обязаны ценному комплексу физико-химических характеристик [171—173, 347].

Полиуретановые сетки представляют собой многокомпонентные полимерные системы. Для их синтеза используются олигомерные гликоли (полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, политетраметиленгликоль, полиэтиленгликольадипинат и пр.), диизоцианаты (толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат) и какой-либо многоатомный спирт, например триметилолпропан [173].

Известно, что многие характерные особенности полиуретанов на основе олигомерных гликолей, например такие как их способность к одновременному проявлению свойств эластомеров и термопластов, связаны с реализацией гетерогенной структуры этих соединений: микрофазового разделения гибких гликолевых цепей и жестких уретановых блоков [171—174, 347]. Особенно важным в практическом отношении является то обстоятельство, что, изменяя степень микрофазового разделения, можно в широких пределах регулировать свойства данных систем. В этом аспекте наиболее изучены линейные блок-сополиуретаны или так называемые сегментированные полиуретаны с различной природой жестких и гибких блоков [174, 280—305]. Как было установлено, в таких полимерах за счет сегрегации жестких блоков формируется пространственная сетка физических узлов [348—364]. С особенностями реализующихся при этом межцепных взаимодействий связаны значительные отклонения свойств блок-сополиуретанов от предсказаний молекулярной теории высокоэластичности [355—365].

В отличие от блок-сополиуретанов на основе линейных цепей, особенности гетерогенной структуры блок-сополиуретанов пространственного строения, связанные с микрофазовым разделением ком-

компонентов, мало изучены. Результаты немногих проведенных в этом направлении исследований говорят о том, что наличие химических сшивок затрудняет протекание процессов микрофазового разделения и тем самым приводит к менее выраженной гетерогенности таких систем [305, 308, 408].

Особенности гетерогенной структуры индивидуальных полиуретановых систем на основе олигомерных гликолей представляют только одну интересную сторону свойств этих полимеров. Не менее интересными могут быть проявления их гетерогенности при взаимодействии с растворителем. Здесь уместно вспомнить, что для многих блок-сополимеров взаимодействие полимер — растворитель сопровождается весьма существенными изменениями структурной организации таких систем на надмолекулярном уровне [228—234, 267, 272]. Строение систем блок-сополиуретан — растворитель изучено в очень малой степени [307, 308], хотя это дает возможность установить взаимосвязь процессов набухания полиуретановых сеток с проявлениями гетерогенности при деформации полимерных цепей, что важно для описания соответствующих систем на основе теории высокоэластичности. Не меньшее значение имеет вопрос об особенностях гетерогенной структуры набухших сечатых полиуретанов и в практическом отношении. Это обусловлено тем обстоятельством, что через стадию набухания осуществляются процессы модификации полиуретановых сеток [223, 225, 227].

Как известно, полиуретановые эластомеры представляют собой хорошую основу для создания композиционных материалов с улучшенными свойствами. К таким материалам относятся прежде всего взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) [223, 225, 227]. Последние являются сложными системами, представляющими собой сосуществующие полимерные сетки, между составляющими которых нет химического взаимодействия.

Известны два основных метода модификации сечатых полимеров посредством приготовления ВПС: последовательное формирование сетчатой структуры компонентов ВПС и одновременное их формирование [227]. Первый метод основан на набухании исходной сетки в каком либо мономере (или смеси мономеров) и последующей полимеризации этих мономеров. Второй метод состоит в том, что сначала готовят гомогенную смесь исходных компонентов каждой из сеток, а затем осуществляют реакции полимеризации и сшивания. При этом важно, чтобы между компонентами различных сеток не происходили химические реакции.

В качестве примера ВПС последовательного отверждения можно привести систему полиуретан — сополимер стирола с дивинилбензолом [366—369]. Здесь полиуретановая сетка является исходной и представляет собой матричную сетку. Сетка же на основе стирола и дивинилбензола формируется посредством полимеризации смеси компонентов, в которой набухает матричная сетка.

К ВПС одновременного отверждения относится система на основе полиуретана и полиуретанакрилата. Исходные компоненты

составляющих данную систему сеток полимеризуются по различным механизмам и не образуют химических связей друг с другом [370, 371].

Характеристика исходных материалов и приготовление исследуемых полиуретановых систем

Индивидуальные полиуретановые сетки. Для приготовления полиуретановых сеток использовали два различных олигомера: полипропиленгликоль (ППГ) и полиэтиленгликолядипинат (ПЭГА) молекулярной массы 2000. В качестве второго компонента реакционной смеси в обоих случаях был использован аддукт три-метилолпропана с 2,4-толуилендиизационатом.

Смесь аддукта и соответствующего гликоля в растворе метилена-хлорида наносили на тефлоновую подложку, выдерживали в вакууме до полного удаления растворителя и отверждали в течении 48 ч при 80° С. Полученные полиуретановые сетки отмывали в аппарате Сокслета для удаления растворимой части и сушили в вакууме. Макроскопические характеристики сечатых полимеров на основе ППГ и ПЭГА таковы:

	Объемная доля жестких сегментов	Электронная плот- ность жестких сегментов, $e/\text{\AA}^3$	Электронная плотность гибких блоков, $e/\text{\AA}^3$
ППГ	0,23	0,473	0,334
ПЭГА	0,27	0,473	0,396

Набухшие полиуретановые сетки. Вырезанные из индивидуальных полиуретановых сеток на основе ППГ и ПЭГА образцы помещали в герметичную кювету, частично заполненную соответствующим растворителем. Исследуемые сетки выдерживали в растворителе не менее трех суток, что было достаточно для достижения равновесного набухания. Сетки на основе ППГ набухали в таких растворителях: стироле, о-ксилоле, толуоле, ацетоне и диоксане,

Таблица 5. Макроскопические характеристики систем сетка — растворитель

Сетка на основе	Параметр взаимо- действия полиуре- тан — рас- творитель	Сте- пень набу- хания	Электрон- ная плот- ность рас- творителя, $e/\text{\AA}^3$
ПЭГА + стирол	—	2,71	0,294
ППГ + стирол	—	2,22	0,294
ППГ + о-ксилол	0,94	2,42	0,290
ППГ + толуол	0,75	2,47	0,284
ППГ + ацетон	0,56	2,82	0,262
ППГ + диоксан	0,14	3,68	0,339

а сетки на основе ПЭГА — в смеси стирола с дивинил-бензолом (2% последнего), т. е. в смеси, используемой для получения проникающей сетки при приготовлении ВПС (табл. 5).

ВПС на основе полиуре-тана и сополимера стирола с дивинилбензолом. Для получения данных ВПС в качестве матричной использо-вали полиуретановую сетку на основе ПЭГА. Исходная

сетка в течение определенного времени набухала в смеси стирола и дивинилбензолом (2% дивинилбензола). Затем в набухшей системе проводили полимеризацию смеси мономеров при 80° С. В качестве инициатора реакции полимеризации использовали перекись бензоила. Таким способом были получены ВПС, содержащие 3,6, 8,6, 31,4 и 35,4% сополимера. Количество материала проникающей сетки регулировали по продолжительности набухания сетчатого полиуретана в смеси мономеров. Состав контролировали по плотности и ИК-спектрам.

ВПС на основе полиуретана и полиуретанакрилата. Для приготовления данных ВПС были использованы ППГ и аддукт 2,4-толуилендиизоцианата с триметилпропаном (первая сетка) и олигоуретанакрилат, полученный из метакрилового эфира, этиленгликоля, 2,4-толуилендиизоцианата и ППГ молекулярной массы 600 (вторая сетка). Исходный олигоуретанакрилат смешивался с ППГ и аддуктом в растворе этиленхлорида. Раствор наносили на тефлоновую подложку и выдерживали при комнатной температуре в вакууме до полного удаления растворителя. Отверждение проводили при 75° С в течение 48 ч. В качестве инициатора полимеризации олигоуретанакрилата использовали динитрилизобис-изо-масляной кислоты. Таким методом были приготовлены ВПС, содержащие 5, 10, 40, 50, 75 и 90% второй сетки.

Индивидуальные сетчатые полиуретаны

Широкоугольные дифрактограммы полиуретановых сеток на основе ППГ и ПЭГА, полученные в излучении медного анода (рис. 38), характеризуются наличием одного диффузного (главного) максимума интенсивности. Это говорит о том, что данные полиуретаны представляют собой аморфные полимерные системы. Положения соответствующих дифракционных максимумов можно связывать с усредненной периодичностью атомных плоскостей паракристаллической решетки. Однако попытки подобной интерпретации не приводят к однозначному результату. Как известно, многокомпонентность полиуретановых сеток находит выражение в существовании молекулярных фрагментов различной химической природы: жестких полиуретановых блоков и химически связанных с ними гликолевых цепей [348]. В зависимости от того, образуют ли соот-

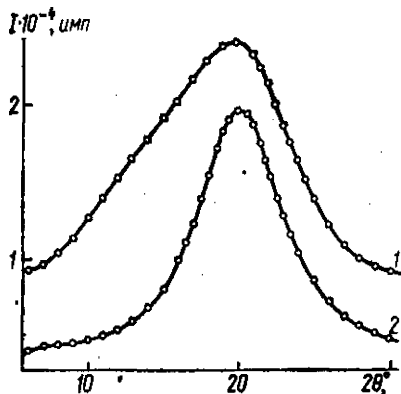


Рис. 38. Широкоугольные дифрактограммы полиуретановых сеток на основе ППГ (1) и ПЭГА (2).

ветствующие фрагменты смесь на молекулярном уровне или они выделяются в отдельные микрообласти, возможна различная интерпретация широкоуголовых дифрактограмм рис. 38. В первом случае главные максимумы кривых интенсивности являются отражением периодичности образуемых в системе атомных плоскостей паракристаллической решетки. Во втором для микрообластей гликолевой и жесткоцепной составляющих характерны различные паракристаллические решетки. При этом каждая из решеток обуславливает появление соответствующего максимума на кривой интенсивности. Если максимумы расположены в одном угловом интервале, то, сливаясь, они дают суммарный пик. Наконец, возможен и промежуточный случай, когда в полиуретановых сетках разделение на микрообласти различной химической природы протекает не до конца и в системе существуют микрообласти жесткоцепной и гликолевой составляющих с растворенными в них компонентами другой химической природы и переходными слоями конечной толщины.

Поскольку межцепные расстояния в рассмотренных структурах различаются незначительно, указанные три варианта структурного состояния полиуретановых сеток могут давать один общий дифракционный максимум на кривой широкоуголового рассеяния. Таким образом, более или менее последовательная интерпретация кривых

рис. 38 в рамках ближней упорядоченности невозможна без привлечения данных о строении сетчатых полиуретанов на более высоком

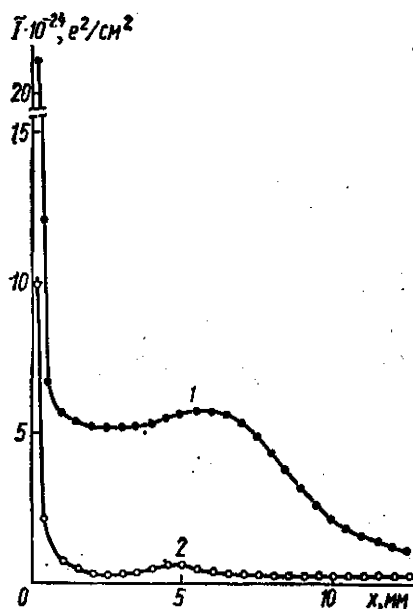


Рис. 39. Экспериментальные значения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (в электронных единицах) полиуретановыми сетками на основе ППГ (1) и ПЭГА (2).

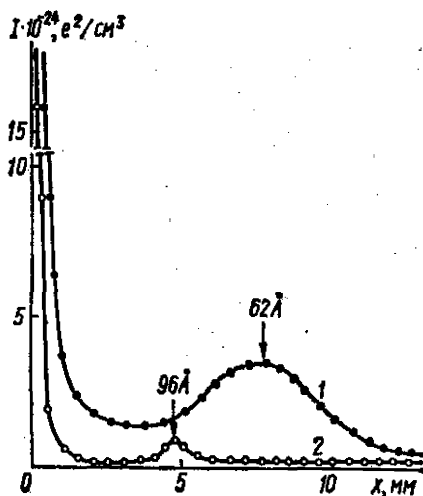


Рис. 40. Значения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (приведенные к «точечной» коллимации) полиуретановыми сетками на основе ППГ (1) и ПЭГА (2).

структурном уровне. Для этой цели необходимо получение сведений об особенностях гетерогенной структуры данных полимерных систем.

Функции интенсивности малоуглового рассеяния сетчатых полиуретанов. На рис. 39 показаны кривые рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для двух полиуретановых сеток на основе различных олигогликолей. Эти малоугловые кривые получены при щелевой коллимации рентгеновского пучка и приведены к электронным единицам. На рис. 40 даны соответствующие кривые, приведенные к точечной коллимации. Из этих кривых видно, что общим для них является наличие одного очень диффузного максимума интенсивности. Уже этот факт говорит о том, что в исследуемых сетчатых полимерах имеются микрообласти с различающейся электронной плотностью и что данные микрообласти образуют макро-решетку сильно искаженного типа, т. е. налицо гетерогенность структуры данных систем.

Учитывая, что изучаемые полиуретановые сетки являются аморфными, наблюдаемую гетерогенность их структуры необходимо связывать только с неравномерным распределением компонентов различной химической природы. Сопоставление малоугловых кривых полиуретанов на основе двух различных гликолей показывает, что для сетки из ППГ характерна большая интенсивность рассеяния. Из соотношений (1.172)—(1.180) следует, что интенсивность малоуглового рассеяния зависит от нескольких факторов и в первую очередь от различия электронных плотностей в областях гетерогенной структуры, степень которого может определяться как разницей плотностей компонентов, так и полнотой микрофазового разделения.

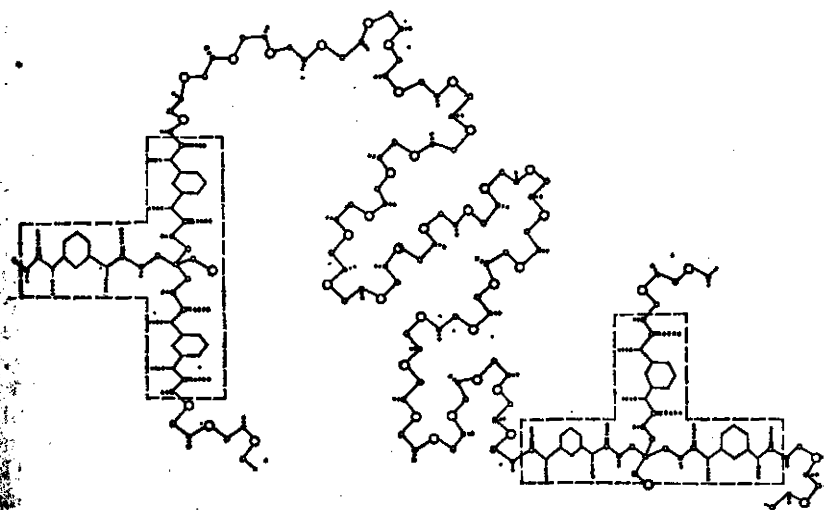


Рис. 41. Молекулярные фрагменты сетчатого полиуретана на основе ППГ.

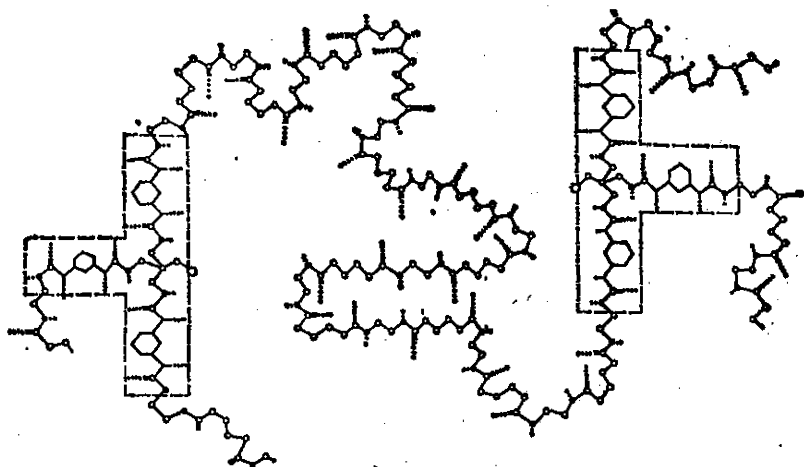


Рис. 42. Молекулярные фрагменты сетчатого полиуретана на основе ПЭГА.

В линейных блоксополиуретанах сегрегация компонентов обычно связывается с формированием агрегатов жестких блоков за счет образования водородных связей между уретановыми группировками различных цепей [174, 280—283]. Последнее получает наглядную интерпретацию на молекулярном уровне в виде схем образующихся жесткоцепных ассоциатов, распределенных в среде гликолевых цепей, также выделяющихся в микрообласти [283—289].

Рассмотрим, каким образом связаны характеристики молекулярных цепей полиуретанов пространственного строения с возможностью сегрегации компонентов различной химической природы. На рис. 41 и 42 приведены молекулярные фрагменты исследуемых сетчатых полиуретанов: цепи ППГ и ПЭГА, соответственно, соединяющие два уретановых блока в узлах сетчатой структуры. На этих рисунках сохранено соотношение контурных длин жестких сегментов и гликолевых цепей, характерное для полиуретанов на основе ППГ и ПЭГА молекулярной массы 2000. На рисунках штриховыми линиями окантованы жесткие уретановые сегменты вместе с короткой цепью сшивающего агента (триметилпропана), который выполняет роль трехмерного удлинителя жестких блоков. Таким образом, уретановые фрагменты представляют собой жесткие Т-образные структуры, протяженная часть которых имеет длину 25 Å, а прикрепленное перпендикулярно к ней основание — 12,5 Å. Контурные длины гликолевых цепей, находящиеся в свернутой конформации, составляют приблизительно 120 Å. Точками на рис. 41 и 42 изображены возможные направления взаимодействий при образовании водородных связей. Последние могут возникать между группами N—H и C=O уретановых сегментов, а также группами N—H уретановых сегментов и эфирным кислородом гликолевых цепей (в случае ППГ) либо между группами N—H уретановых сегментов

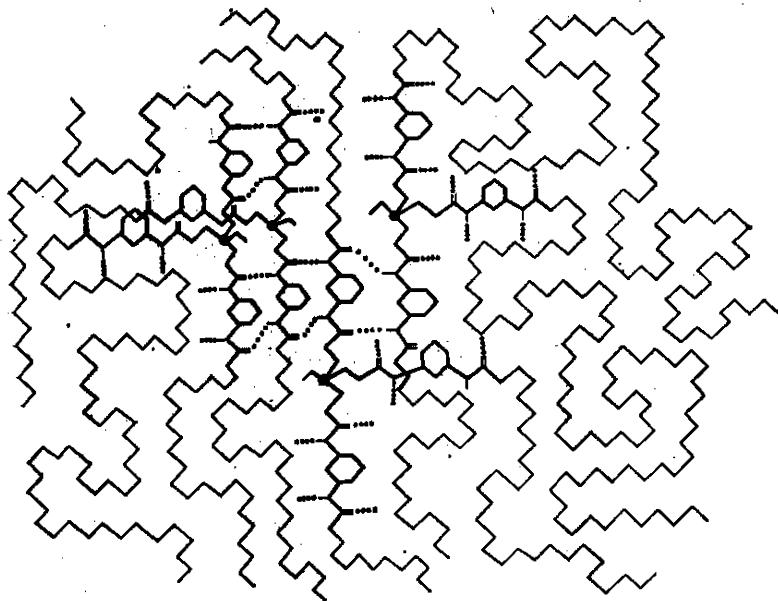


Рис. 43. Гипотетический фрагмент структуры полиуретановой сетки. Жесткоцепные блоки выделены жирными линиями.

и эфирным или карбонильным кислородом гибких цепей (в случае ПЭГА). Необходимо отметить два фактора, способных влиять на специфические взаимодействия гибких и жестких блоков и обуславливающих образование водородных связей. Во-первых, количество электроннодонорных атомов кислорода на молекулярную цепь ПЭГА больше, чем на такую же по длине цепь ППГ. Во-вторых, известно, что карбонильные группы образуют с N—H-группами более устойчивые водородные связи, чем эфирный кислород [350]. Следовательно, в целом в сетках на основе ПЭГА вероятность образования водородных связей между жесткими и гибкими сегментами больше, чем в сетках на основе ППГ.

На рис. 41 и 42 можно видеть, что фрагменты цепей исследуемых сетчатых полиуретанов очень близки к молекулярным цепям линейных блоксополиуретанов. Однако наличие трехфункционального удлинителя должно приводить к ограничению свободы движения жестких сегментов при структурообразовании. Это обусловлено влиянием разветвленной системы химических сшивок, что в отличие от соответствующих линейных систем может выступать в качестве контролирующего фактора протекания процессов микрофазового разделения гибких и жестких блоков. В то же время необходимо заметить, что для молекулярной структуры жестких сегментов характерно наличие большого количества функциональных групп, способных к специфическим взаимодействиям благодаря образованию водородных связей. Это само по себе предопределяет способность

уретановых блоков к образованию ассоциированных микрообластей на основе формирования системы межсегментных связей.

В гипотетическом фрагменте структуры полиуретановой сетки, образованном за счет ассоциации нескольких жестких блоков (рис. 43), жесткоцепной ассоциат расположен в среде гибких гликолевых цепей: одна из таких цепей входит внутрь жесткоцепной микрообласти, а один жесткоцепной сегмент, выходя из ассоциата, большей своей частью находится в окружении гликолевых цепей. В результате образующиеся микрообласти приобретают неправильную форму и могут включать в свой объем инородные сегменты. Можно полагать, что подобные ассоциаты представляют собой основу для формирования гетерогенной структуры полиуретанов пространственного строения. Естественно, что для характеристики такой структуры необходимы сведения как о периодичности расположения микрообластей различной химической природы, так и о размерах и составе подобных микрообластей.

Как уже отмечалось, интерференционные максимумы на кривых интенсивности исследуемых полиуретановых сеток говорят об упорядоченном расположении микрообластей, центры которых образуют макрорешетку, элементами которой могут быть микрообласти идентичного состава. В настоящем случае это области, обогащенные жесткими сегментами, либо, наоборот, обедненные ими.

Для более полной характеристики элементов макрорешетки сетчатых полиуретанов проанализируем кривые интенсивности малоуглового рассеяния в рамках теории паракристалла с привлечением модельных представлений.

Рассмотрим идеализированную гетерогенную структуру с макрорешеткой кристаллического типа. При этом для простоты будем предполагать, что микрообласти, обогащенные одним из компонентов, характеризуются формой, близкой к сферической. Области с преимущественным содержанием другого компонента распределены между указанными сферическими образованиями, полностью заполняя возникающие в макрорешетке пустоты. В качестве простейшей модели такого типа можно рассмотреть структуру, изображенную на рис. 44. Окружностями на этом рисунке очерчены жесткоцепные области, а промежутки между ними состоят в основном из гликолевых цепей. Диаметр микрообластей с преимущественным содержанием жесткоцепной компоненты равен периоду макрорешетки простого кубического типа. Объемная доля микрообластей различной химической природы составляет 50%. Гибкоцепные микрообласти, в свою очередь, образуют собственную макрорешетку, «вставленную» в макрорешетку жесткоцепной составляющей. Периоды обеих решеток, очевидно, равны. Наличие только одного интерференционного максимума на кривых малоуглового рассеяния (см. рис. 40) показывает, что в исходной модели гетерогенной структуры, приведенной на рис. 44, переоценивается упорядоченность макрорешетки. Для того, чтобы привести в соответствие с кривыми малоуглового рассеяния исследуемых систем рассматриваемую

модель гетерогенной структуры, необходимо от кристаллической макрорешетки перейти к паракристаллической, характеризующейся, в соответствии с теорией паракристалла [4], флуктуациями периодов порядка 17,5—35%.

Один из путей, приводящих к подобным искажениям, состоит в уменьшении диаметра микрообластей (допустим, жесткоцепных) при сохранении плотной упаковки микрообластей различной химической природы. В частности, величина флуктуации периодов, равная 35%, может быть достигнута уменьшением диаметров частиц от значения, равного периоду решетки до величины, составляющей 0,825 часть этого периода. В таком случае жесткоцепные агрегаты получают относительную свободу перемещений в объеме гликолевой компоненты внутри ячеек макрорешетки и смещаются от идеальных положений (рис. 45). Как видно из рисунка, размеры гибкоцепных областей в данном случае уже не являются постоянными. Величины периодов при этом могут изменяться от 0,825 до 1,175 среднего значения, а их отклонения от равновесной величины — достигать 35%. При такой, предельно малой для существования интерференционного максимума макрорешетки величине жесткоцепных микрообластей их объемная доля составляет 29%. Дальнейшее уменьшение размеров этих областей должно привести к исчезновению интерференционного максимума. Поскольку на

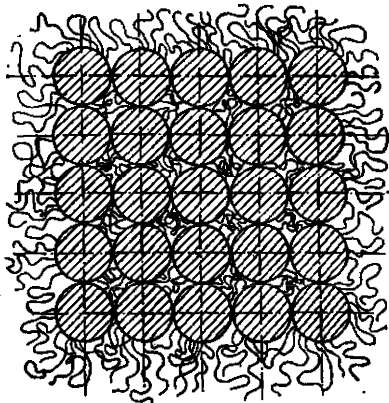
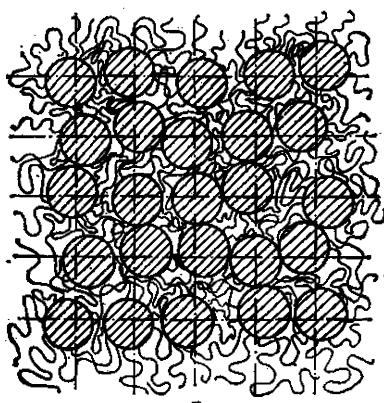
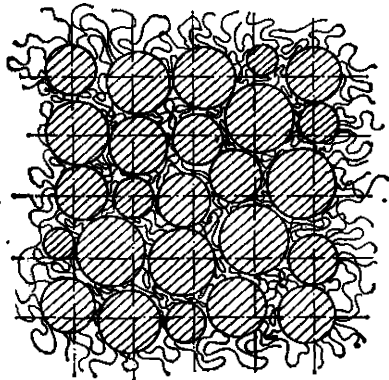


Рис. 44. Идеализированная модель гетерогенной структуры полиуретановой сетки.



а



б

Рис. 45. Паракристаллическая упорядоченность монодисперсных жесткоцепных агрегатов (а) и полидисперсных областей гетерогенности (б) полиуретановой сетки.

кривых рис. 40 есть явно выраженные максимумы, это соответствует явно нереальной для исследуемых систем ситуации. Если бы в структуре, приведенной на рис. 45, уменьшались размеры не жесткоцепных, а гибкоцепных областей, то для объемной доли областей с преимущественным содержанием жестких сегментов существовал бы верхний предел их объемной доли, равный 0,71.

Можно представить себе и более общий случай образования искаженной макрорешетки паракристаллического типа в исследуемых системах: т. е. случай, когда для микрообластей с преимущественным содержанием как жесткоцепной, так и гибкоцепной компонент характерна полидисперсность. Следовательно, для макрорешетки, элементами которой являются жесткоцепные ассоциаты, флуктуации периодов величиной 35% достигаются при изменении размеров данных ассоциатов в пределах от 0,825 до 1,175 усредненных значений периодов (рис. 45, б). Естественно, что полидисперсность составляющих макрорешетку областей гетерогенной структуры может привести к исчезновению интерференционного максимума и при объемной доле последних, большей 29%. Таким образом, указанные пределы для объемной доли микрообластей (0,29—0,71) можно считать необходимым, но не достаточным условием наличия интерференционного максимума на кривых интенсивности малоуглового рассеяния исследуемых полиуретановых систем.

Из сопоставления кривых рис. 40 видно, что индивидуальные сетки на основе ППГ и ПЭГА являются, в принципе, близкими по степени совершенства макрорешетки. Причем в случае сетки на

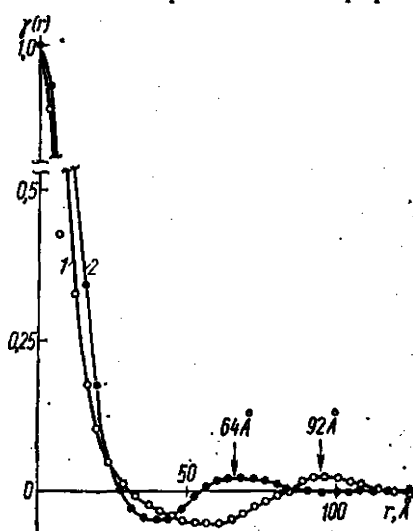


Рис. 46. Функции корреляции для полиуретановых сеток на основе ПЭГА (1) и ППГ (2). Цифрами указаны радиальные расстояния, соответствующие положениям максимумов.

основе ПЭГА среднее значение межплоскостного расстояния почти в полтора раза выше, чем для сетки из ППГ, а длины гибких и жестких сегментов в сетке на основе ПЭГА приблизительно равны. Поскольку для появления интерференционного максимума на кривых интенсивности объемная доля микрообластей должна быть не меньше 29%, а в исследуемых сетках процент жестких сегментов меньше этой величины, можно утверждать, что гетерогенная структура изученных ВПС обусловлена существованием областей с различным содержанием компонентов, а не областей, состоящих из чистых компонентов. Большее значение межплоскостного расстояния позволяет предположить, что в случае сетки на основе ПЭГА размеры

микрообластей гетерогенности больше, а следовательно, их различие по составу выражено в меньшей степени, чем для сетки на основе ППГ.

Функции корреляции для полиуретановых сеток. Функция корреляции (рис. 46) связана с распределением электронной плотности гетерогенных систем соотношением [55]:

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta(x_i) \eta(x_j) \rangle}{\langle \eta^2(x_i) \rangle},$$

где $\eta(x_i)$ и $\eta(x_j)$ — отклонения локальной электронной плотности вещества в микрообъемных i и j , разделенных расстоянием r , от среднего значения электронной плотности гетерогенной системы.

Для гетерогенных систем сравнительно разбавленного типа ($\varphi = 5 \div 10\%$) функция корреляции имеет очень простой смысл. В этом случае значения $\gamma(r)$ внутри областей гетерогенности, расположенных на большом расстоянии друг от друга, являются положительными, тогда как вне этих областей они приблизительно равны нулю. В результате для сферических микрообластей радиуса R имеем [55]:

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{3r}{4R} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R} \right)^3.$$

Пересечение касательной к внутренней части кривой $\gamma_0(r)$ с осью абсцисс определяет величину радиального расстояния, равную $(4/3)R$ а равенство $\gamma_0(r)$ нулю соответствует величине радиального расстояния, равного $2R$.

Для гетерогенных структур со сравнительно плотной упаковкой микрообластей типа изображенных на рис. 45, б величины $\eta(x_i)$ в более плотных микрообластях имеют положительные значения, а в менее плотных — отрицательные. Из приведенного рисунка видно, что уже при небольших величинах r (меньших размеров микрообластей) некоторые из произведений $\eta(x_i) \eta(x_j)$ способны дать отрицательный вклад в общую формулу суммирования при вычислении средних $\langle \eta(x_i) \eta(x_j) \rangle$. С увеличением r доля отрицательных произведений возрастает, приводя к уменьшению $\gamma(r)$ вплоть до отрицательных значений.

При дальнейшем возрастании расстояний между микрообъемами i и j становится большей вероятность того, что они будут находиться в различных, но однотипных микрообластях, т. е. величины $\eta(x)$ будут одновременно либо положительными, либо отрицательными. Это даст положительный вклад $\eta(x_i) \eta(x_j)$ в функцию $\gamma(r)$, максимальный в случае, если величина радиального расстояния соответствует расстоянию между центрами областей гетерогенности. Таким образом, положение вершины первого максимума $\gamma(r)$ соответствует усредненным расстояниям между однотипными микрообластями гетерогенности. В частности, для структуры, изображенной на рис. 44, расстояния между соседними микрообластями одного и другого типа будут одинаковыми, поэтому первый максимум соответствующей функции корреляции должен быть очень

отчетливым. В противоположность этому, для паракристаллических структур типа изображенных на рис. 45, характерны большие различия расстояний как между однотипными микрообластями, так и между соответствующими усредненными величинами для двух типов областей. Это вызывает размытие первого изолированного максимума на кривых корреляции.

Параметры гетерогенной структуры полиуретановых сеток. Мы получили следующие величины межплоскостных расстояний по положениям первых максимумов кривых рис. 40, значения радиальных расстояний для первых максимумов соответствующих функций $\gamma(r)$ (из кривых рис. 46), а также значения $\Delta\rho^{2'}$, $\Delta\rho^{2''}$, толщины переходного слоя E и размерного параметра l_p :

	$d, \text{\AA}$	$r_1, \text{\AA}$	$\Delta\rho^{2'} \cdot 10^4, \text{e}^2/\text{\AA}^3$	$\Delta\rho^{2''} \cdot 10^4, \text{e}^2/\text{\AA}^3$	$E, \text{\AA}$	$l_p, \text{\AA}$
ППГ	62	64	75	80	5	13
ПЭГА	96	92	0,69	0,80	15	16

Можно отметить, что положения максимумов функций $\gamma(r)$ для исследуемых индивидуальных сеток r_1 находятся в прекрасном согласии с величинами межплоскостных расстояний. Это говорит в пользу рассмотренных выше моделей гетерогенной структуры сетчатых полиуретанов, которые основаны на «вставленных» друг в друга паракристаллических макрорешетках простого кубического типа, образованных идентичными микрообластями.

По формуле (3.16) мы рассчитали значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности сеток на основе ППГ и ПЭГА в предположении полного фазового разделения компонентов различной химической природы:

	$\Delta\rho_c^2 \cdot 10^4, \text{e}^2/\text{\AA}^3$	α	γ
ППГ	340	0,22	0,77
ПЭГА	117	0,01	0,99

Использованы значения электронных плотностей гликолевой и жесткоцепной составляющих, а также объемных долей, приведенных на с. 140. Можно отметить, сравнивая эти данные с экспериментальными величинами, указанными в начале раздела, что рассчитанные значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности для обеих сеток намного превышают экспериментально найденные величины. Особенно велико это различие для сетки на основе ПЭГА. Последнее нельзя интерпретировать иначе как результат, связанный с незавершенностью процессов микрофазового разделения компонентов. В качестве соответствующих количественных критериев разделения можно рассматривать значения степени сегрегации компонентов — α и меры смешения компонентов на молекулярном уровне — γ . Как видим, для сетки на основе

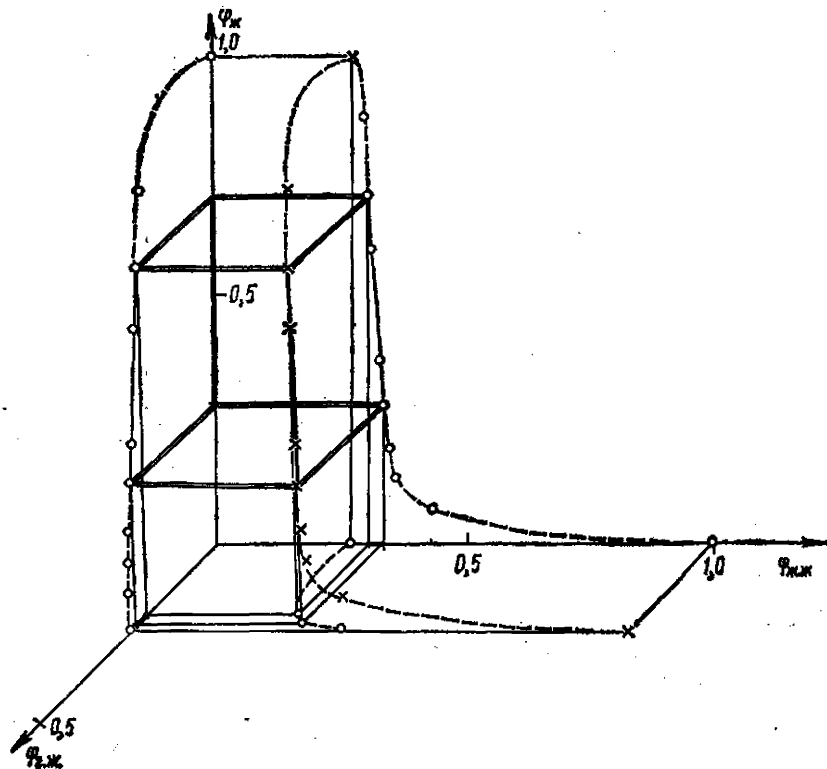


Рис. 47. Зависимость $\Phi_{\text{ж}} = f(\Phi_{\text{ж,ж}}, \Phi_{\text{г,ж}})$ для полиуретановой сетки на основе ППГ.

Участки, удовлетворяющие условию существования максимума на кривых рассеяния ($0.29 < \varphi < 0.71$), и их проекции на координатные оси обозначены жирными линиями, остальные участки — штриховыми.

ППГ степень сегрегации компонентов составляет немногим более 20%, а для сетки на основе ПЭГА — всего около 1%. Это является прямым доказательством высказанного выше предложения, что исследуемые сетчатые полиуретаны представляют собой гетерогенные системы, состоящие из микрообластей с различными уровнями взаимной «растворимости» гликолевых цепей и жестких сегментов. При этом, как следует из рассмотрения фрагментов молекулярных цепей, показанных на рис. 41 и 42, ПЭГА обладает значительно большей способностью к взаимодействиям с жесткоцепной составляющей, чем ППГ.

Рассмотрим теперь модельные гетерогенные структуры типа показанных на рис. 45, б, в которых имеются микрообласти с преимущественным содержанием жесткоцепной и гибкоцепной составляющих. Естественно, что зная составы микрообластей и их объемные доли в системе, по формуле (3.18) можно определить значения $\Delta r_{\text{ж}}^2$. Будем считать, что реальными являются такие модельные

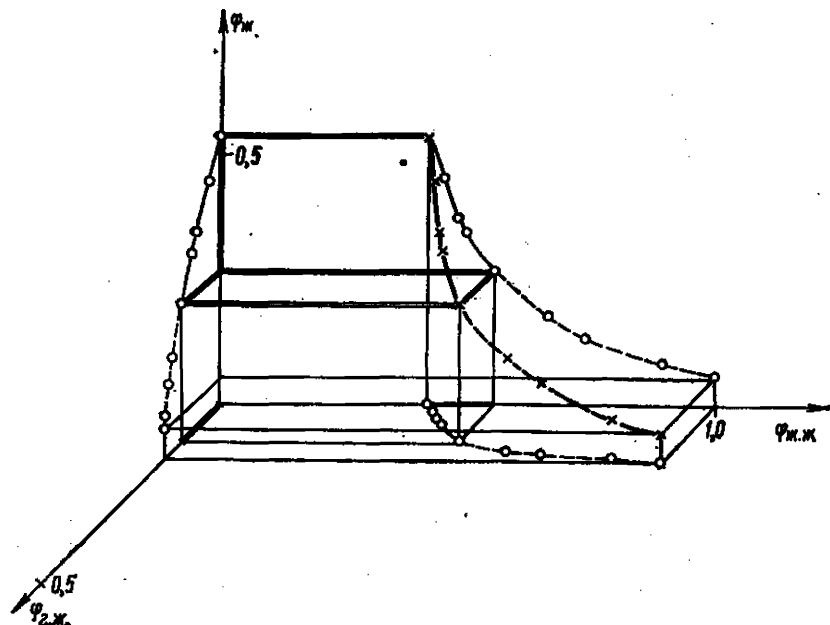


Рис. 48. Зависимость $\varphi_{\text{ж}} = f(\varphi_{\text{ж.ж}}, \varphi_{\text{г.ж}})$ для полиуретановой сетки на основе ПЭГА. (Обозначения см. на рис. 47.)

системы, для которых рассчитанные значения близки к экспериментальным величинам $\Delta\rho^2$. Если результаты этих расчетов изобразить графически, получим кривую в трехмерном пространстве, каждая точка которой соответствует определенной концентрации жестких сегментов в жесткоцепных областях ($\varphi_{\text{ж.ж}}$), концентрации жестких сегментов в гибкоцепных областях ($\varphi_{\text{г.ж}}$) и объемной доле жесткоцепных областей ($\varphi_{\text{ж}}$) (рис. 47 и 48). Из множества значений указанных кривых можно отобрать те, которые удовлетворяют условию существования интерференционного максимума на кривых рассеяния ($0,29 < \varphi < 0,71$). Предельные значения φ , $\varphi_{\text{ж.ж}}$ и $\varphi_{\text{г.ж}}$, удовлетворяющие области допустимых значений этих параметров, таковы:

	$\varphi_{\text{ж}}$	$\varphi_{\text{ж.ж}}$	$\varphi_{\text{г.ж}}$	$l_1, \text{ \AA}$	$l_2, \text{ \AA}$	$l_1 + l_2, \text{ \AA}$
ППГ	0,54—0,29	0,42—0,56	0,00—0,11	28—18	24—45	52—63
ПЭГА	0,71—0,29	0,30—0,33	0,20—0,23	52—22	22—52	74—74

Можно отметить, что для величин $\varphi_{\text{ж}}$ характерен большой диапазон изменения их значений, не противоречащих полученным экспериментальным данным (0,29—0,54 — для сетки на основе ППГ и 0,29—0,71 — для сетки из ПЭГА). В отличие от этого составы жесткоцепных и гибкоцепных микрообластей могут изменяться

в небольших интервалах допустимых значений. Причем, для сетки на основе ПЭГА указанные интервалы особенно узки.

На основании найденных предельных величин ϕ и значений l_p можно определить удельную внутреннюю поверхность гетерогенной системы S/V , размеры микрообластей с преимущественным содержанием жесткоцепной составляющей l_1 , расстояния между их границами l_2 и между центрами микрообластей $l_1 + l_2$. Можно отметить, что в зависимости от значений ϕ размеры микрообластей и расстояния между их границами могут изменяться в сравнительно больших пределах. Однако величины расстояний между центрами микрообластей при этом изменяются незначительно.

Сопоставляя данные, приведенные на с. 150 и 152, видим, что для сетки на основе ППГ имеется хорошее соответствие расстояний между центрами микрообластей, определенными из больших периодов на основании кривых корреляции и величин удельной внутренней поверхности. В то же время для сетки на основе ПЭГА последние величины явно занижены. Возможно, это является следствием большей полидисперсности микрообластей в сетке на основе ПЭГА. В соответствии с (1.199) величина l_p определяется из удельной внутренней поверхности, следовательно для полидисперсных систем ее значения переоценивают влияние малых областей.

Резюмируя результаты исследования сетчатых полиуретанов на основе олигомерных гликолей, можно отметить следующие особенности гетерогенной структуры этих систем.

Сетки на основе ППГ и ПЭГА проявляют микронеоднородность распределения компонентов различной химической природы. В обеих сетках наблюдается сравнительно упорядоченное расположение микрообластей гетерогенности: последние образуют макрорешетки с характерной для каждой системы периодичностью. Указанные макрорешетки образуются благодаря закономерному чередованию полидисперсных по размерам микрообластей различного состава. Межкомпонентные границы в исследованных полиуретановых сетках являются сравнительно плавными с протяженностью от 5 до 15 Å. При этом, для сетки на основе ПЭГА протяженность граничных слоев переменного состава в три раза выше, чем для сетки на основе ППГ.

Микрообласти гетерогенности, наблюдаемые в обеих исследуемых системах, по составу далеки от чистых компонентов, т. е. гликолевой и жесткоцепной составляющей. Для сетки на основе ППГ степень сегрегации компонентов составляет 20%, а для сетки на основе ПЭГА она ничтожно мала. Можно отметить, что для указанного сетчатого полиуретана гетерогенность структуры выражена чрезвычайно слабо. Вероятно, последнее обусловлено ярко выраженной способностью электронодонорных групп ПЭГА образовывать водородные связи с электроноакцепторными группами уретановых сегментов.

Функции интенсивности малоуглового рассеяния для набухших сетчатых полиуретанов. На рис. 49 показаны кривые рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для полиуретановой сетки на основе ППГ, набухшей в различных растворителях, и сетки на основе ПЭГА, набухшей в смеси стирола с дивинилбензолом. Эти кривые соответствуют данным рассеяния при щелевой коллимации, приведенным к электронным единицам.

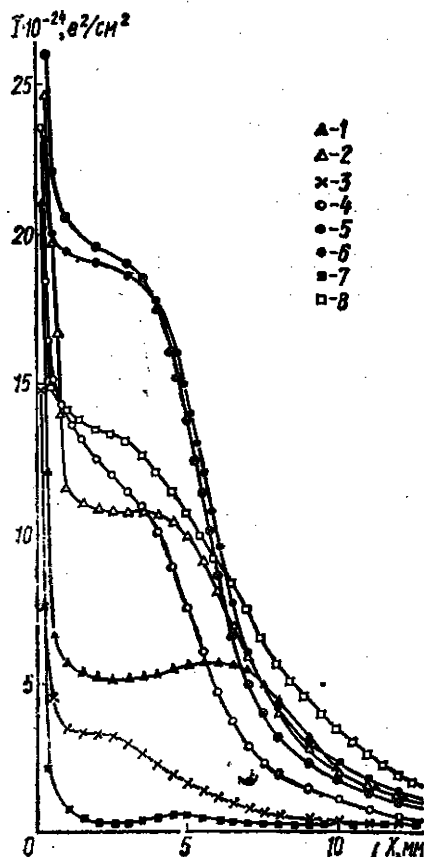


Рис. 49. Экспериментальные значения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (в электронных единицах) полиуретановых сеток ППГ (1—6) и ПЭГА (7, 8) исходных и набухших в растворителях:

1, 7 — исходные образцы; 2, 8 — в стироле; 3 — в диоксане; 4 — в ацетоне; 5 — в о-ксилоле; 6 — в толуоле.

Сопоставляя кривые рассеяния для чистых и набухших сеток, видим, что набухание приводит к существенному изменению функций интенсивности малоуглового рассеяния. В частности, можно наблюдать резкие различия в интенсивности этих кривых при переходе от исходных сеток к набухшим и при замене одного растворителя другим. В первую очередь это связано с тем обстоятельством, что при набухании в зависимости от электронной плотности растворителя и его концентраций в областях гликолевой и жесткоцепной составляющих происходит изменение разности электронных плотностей в системе. Другим интересным эффектом, проявляющимся при сопоставлении данных рассеяния для исходных сеток и сеток, находящихся в равновесии с различными растворителями, является изменение положения дифракционного максимума. Этот эффект особенно заметен при рассмотрении кривых, приведенных к «точечной» коллимации (рис. 50). В табл. 6 приведены величины межплоскостных расстояний, рассчитанные на основании кривых рис. 50. Как видим, при набухании сетки на основе ПЭГА в стироле большой период возрастает от 86 до 132 Å. Набухание полиуретана на основе ППГ в ряду растворителей

стирол — о-ксилол — толуол — ацетон — диоксан приводит к сдвигу максимумов дифракционных кривых и к возрастанию величины большого периода от 62 до 86, 105, 106, 124 и 160 Å соответственно. Наблюдаемую тенденцию изменения большого периода можно сопоставить со степенью равновесного набухания полиуретановой сетки в данном ряду растворителей (см. табл. 5). Как видно, возрастание периодичности макрорешетки при набухании находится в качественном соответствии с увеличением степени равновесного набухания и уменьшением параметров взаимодействия в рассматриваемом ряду растворителей.

Из сопоставления данных, приведенных на с. 150 и в табл. 6 видим, что изменение величины межплоскостного расстояния в сетках на основе ППГ и ПЭГА при набухании в стироле является аффинным по отношению к изменению линейных размеров. В дальнейшем при набухании сетки из ППГ в о-ксилоле, толуоле, ацетоне и диоксане аффинность нарушается. Последнее можно интерпретировать как следствие перестроек гетерогенной структуры этой сетки в результате взаимодействий с растворителями при повышении качества последних.

Таблица 6. Экспериментальные значения параметров гетерогенной структуры набухших полиуретанов на основе ППГ и ПЭГА

Полиуретан на основе	$d, \text{Å}$	$r_1, \text{Å}$	$\Delta\rho^{2*} \cdot 10^3, \text{e}^2/\text{Å}^3$	$\Delta\rho^{2**} \cdot 10^3, \text{e}^2/\text{Å}^3$	$E, \text{Å}$	$l_p, \text{Å}$
ППГ + стирол	86	90	96	102	6	14
ППГ + о-ксилол	105	102	104	111	6	15
ППГ + толуол	106	106	116	124	7	14
ППГ + ацетон	124	104	90	95	6	15
ППГ + диоксан	160	100	24	27	6	9
ПЭГА + стирол	132	100	52	58	10	18

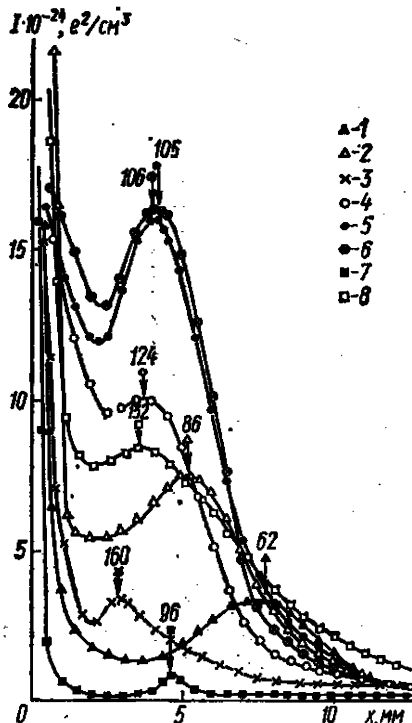


Рис. 50. Значения малоуглового рассеяния исходных и набухших полиуретановых сеток, приведенные к «точечной» коллимации. (Обозначения см. на рис. 49.)

Цифры у стрелок указывают положения максимумов.

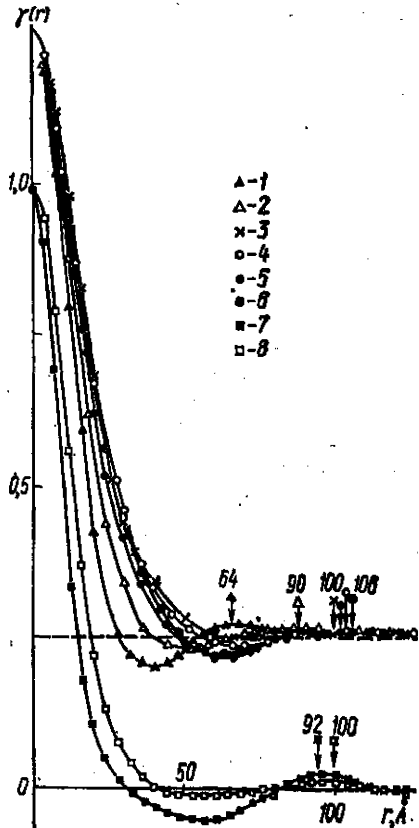


Рис. 51. Функции корреляции для исходных и набухших в различных растворителях полиуретановых сеток. (Обозначения см. на рис. 49.)

Цифры у стрелок указывают положения максимумов.

стироле вызывает изменение характера их гетерогенной структуры. Вероятно, наблюдаемый при набухании эффект незначительного, по сравнению с возрастанием линейных размеров образца, увеличения расстояний между центрами областей гетерогенности обусловлен разрушением имеющихся областей гетерогенности и образованием новых. При этом слабые и очень диффузные максимумы кривых позволяют утверждать, что гетерогенная структура соответствующих набухших сеток является менее упорядоченной, чем в исходных сетках и в сетках из ППГ, набухших в стироле, *о*-ксилоле и толуоле. Тем не менее сохранение интерференционных максимумов на кривых рассеяния свидетельствует о том, что разрушение

Функции корреляции набухших полиуретановых сеток. Из вида функций корреляции для набухших сеток (рис. 51) и величин радиальных расстояний, соответствующих положениям максимумов на кривых рис. 53 (табл. 6), следует, что при набухании сетки на основе ППГ в стироле расстояния между центрами микрообластей гетерогенной структуры изменяются симбатно с увеличением линейных размеров образца и изменением межплоскостных расстояний. При набухании в *о*-ксилоле и толуоле первый максимум соответствует радиальным расстояниям, превышающим величины, соответствующие возрастанию линейных размеров образца, однако находятся в согласии с изменениями межплоскостных расстояний. В то же время положение первых максимумов $\gamma(r)$ для полиуретановых сеток, набухших в ацетоне и диоксане, соответствует радиальным расстояниям, значительно меньшим величин межплоскостных расстояний. Подобный эффект для сеток на основе ПЭГА наблюдается уже при набухании в стироле.

Последнее является отражением того факта, что набухание сеток на основе ППГ в ацетоне и диоксане и сеток из ПЭГА в сти-

микрообластей исходной гетерогенной структуры не нарушает периодичности, свойственной макрорешетке.

Параметры гетерогенной структуры набухших сетчатых полиуретанов. Как уже отмечалось, при набухании полиуретановых сеток происходит значительное изменение уровня малоуглового рассеяния. Это — прямое свидетельство изменения характера микронеоднородности сетчатых полиуретанов в результате их взаимодействия с растворителем. На основании привлекаемых для индивидуальных полиуретановых сеток моделей гетерогенной структуры можно установить, с какими процессами взаимодействия сетка — растворитель связаны наблюдаемые изменения интенсивностей малоуглового рассеяния и соответствующие изменения величин $\Delta\rho^2$ и $\Delta\rho^{2*}$. С этой целью проанализируем некоторые возможные модели набухших систем.

Рассмотрим модель, предполагающую равномерное распределение растворителя в различных областях гетерогенной структуры сетчатых полиуретанов. Подобная модель не учитывает специфичности взаимодействия растворителя с областями, содержащими преимущественно тот или иной компонент. Казалось бы, что в случае таких систем как сетка на основе ПЭГА, характеризующаяся очень малыми различиями микрообластей гетерогенности по составу, такая модель может оказаться особенно приемлемой для описания распределения растворителя в объеме полиуретана. Поскольку модель равномерного распределения растворителя предполагает, что все области гетерогенной структуры, независимо от их состава, набухают равномерно, с увеличением степени набухания должны равномерно возрастать размеры этих микрообластей, расстояния между ними, а следовательно, и межплоскостные расстояния в макрорешетке. Отметим, что последнее наблюдается для всех исследуемых набухших систем. Для данной модели гетерогенной структуры набухших сеток были рассчитаны величины $\Delta\rho_m^2$ с учетом объемных долей компонентов. При этом в качестве исходного состояния полиуретановых сеток были использованы параметры моделей их гетерогенной структуры, находящиеся в согласии с полученными для индивидуальных сеток экспериментальными данными (для ПЭГА $\varphi_{ж} = 0,59$; $\varphi_{ж.ж} = 0,305$; $\varphi_{г.ж} = 0,220$; для ППГ $\varphi_{ж} = 0,54$; $\varphi_{ж.ж} = 0,426$; $\varphi_{г.ж} = 0$). В табл. 7 показаны результаты расчетов величины $\Delta\rho_m^2$, значения объемных долей областей гетерогенности φ , объемной доли растворителя в жесткоцепных и гибкоцепных областях, $\varphi_{р.ж}$ и $\varphi_{р.г}$, а также объемной доли жестких сегментов в жесткоцепных ($\varphi_{ж.ж}$) и в гибкоцепных ($\varphi_{г.ж}$) микрообластях.

Сопоставив результаты модельных расчетов среднего квадрата флуктуации электронной плотности с экспериментально определенными значениями $\Delta\rho^{2*}$ (табл. 7), видим существенные расхождения экспериментальных и расчетных данных для всех исследуемых набухших систем. При этом рассчитанные на основе модели равномерного распределения растворителя в микрогетерогенной

Таблица 7. Параметры гетерогенной структуры сетчатых полиуретанов, рассчитанные для модели равномерного набухания

Система	$\Delta\rho^{2*} \cdot 10^3$, е ² /Å ³	$\Delta\rho_m^2 \cdot 10^3$, е ² /Å ³	$\Phi_{ж}$	$\Phi_{р.ж}$	$\Phi_{р.г}$	$\Phi_{ж.ж}/\Phi_{ж.г}$
ПЭГА + стирол	58	0,1	0,59	0,63	0,63	0,308
ППГ + стирол	102	18	0,54	0,55	0,55	0,426
ППГ + о-ксилол	111	24	0,54	0,59	0,59	—
ППГ + толуол	124	14	0,54	0,60	0,60	0,426
ППГ + ацетон	95	10	0,54	0,65	0,65	0,426
ППГ + диоксан	27	7	0,54	0,73	0,73	0,426

Примечание. $\Phi_{г.ж}/\Phi_{г.г}$ для ПЭГА, набухшего в стироле, составляет 0,220, а для ППГ во всех растворителях — равно нулю.

системе значения $\Delta\rho_m^2$, как правило, ниже экспериментальных величин $\Delta\rho^{2*}$. Следовательно, для получения согласия с экспериментом, модель гетерогенной структуры набухших полиуретановых сеток необходимо видоизменить таким образом, чтобы обеспечить увеличение расчетных значений среднего квадрата флуктуации электронной плотности.

При выборе следующего приближения для описания гетерогенной структуры набухших полиуретановых сеток можно принять, что растворитель неравномерно распределяется между существующими в исходных сетках областями микрогетерогенности, однако состав последних остается неизменным. В настоящем случае предполагается, что растворитель в различных микрообластях распределен пропорционально содержанию гликолевой компоненты. При этом принимается в расчет тот факт, что жесткоцепные ассоциаты являются более устойчивыми в отношении взаимодействия в растворителе. В табл. 8 показаны полученные в результате расчетов на основе такой модели значения характеристик микрогетерогенной структуры полиуретановых сеток. Модель пропорционального набухания не дает также величин $\Delta\rho_m^2$, сопоставимых с экспериментальными значениями: во всех случаях $\Delta\rho^{2*}$ значительно выше $\Delta\rho_m^2$. Из этого следует, что при взаимодействии растворителей с сетчатыми полиуретанами происходит перераспределение компонентов скорее всего в микрообластях гетерогенной структуры. При этом такое перераспределение должно приводить к дальнейшему увеличению сегрегации компонентов.

Мы рассчитали значения параметров гетерогенной структуры набухших сетчатых полиуретановых для моделей с измененным соотношением компонентов в жесткоцепных и гибкоцепных областях (табл. 9). При этом для данных моделей после изменения соотношения компонентов предполагалось, что количество растворителя в микрообластях по-прежнему пропорционально содержанию гликолевой компоненты.

Из табл. 9 можно видеть, что в жесткоцепных областях сетки из ПЭГА доля жестких сегментов значительно увеличилась, а в

Таблица 8. Параметры гетерогенной структуры сетчатых полиуретанов, рассчитанные для модели пропорционального распределения растворителя

Система	$\Delta\rho^{\text{ср}} \cdot 10^4, \text{ е}^2/\text{\AA}^2$	$\Delta\rho^2 \cdot 10^4, \text{ е}^2/\text{\AA}^2$	$\Phi_{\text{ж}}$	$\Phi_{\text{р.ж}}$	$\Phi_{\text{р.г}}$	$\Phi_{\text{ж.ж}}$	$\Phi_{\text{г.ж}}$	$\Phi_{\text{ж.ж}}/\Phi_{\text{ж.г}}$
ПЭГА + стирол	58	0,9	0,57	0,619	0,647	0,116	0,079	0,305
ППГ + стирол	102	33	0,46	0,475	0,614	0,223	0	0,426
ППГ + о-ксилол	111	30	0,46	0,512	0,649	0,208	0	0,426
ППГ + толуол	124	33	0,46	0,521	0,688	0,204	0	0,426
ППГ + ацетон	95	34	0,45	0,577	0,734	0,180	0	0,426
ППГ + диоксан	27	9	0,44	0,665	0,801	0,143	0	0,426

Примечание. $\Phi_{\text{г.ж}}/\Phi_{\text{г.г}}$ для ПЭГА, набухшего в стироле, составляет 0,220, а для ППГ во всех растворителях — равно нулю.

Таблица 9. Параметры гетерогенной структуры сетчатых полиуретанов, рассчитанные для модифицированной модели пропорционального распределения растворителя

Система	$\Delta\rho^{\text{ср}} \cdot 10^4, \text{ е}^2/\text{\AA}^2$	$\Delta\rho^2 \cdot 10^4, \text{ е}^2/\text{\AA}^2$	$\Phi_{\text{ж}}$	$\Phi_{\text{р.ж}}$	$\Phi_{\text{р.г}}$	$\Phi_{\text{ж.ж}}/(\Phi_{\text{ж.г}} + \Phi_{\text{ж.г}})$
ПЭГА + стирол	58	55	0,27	0,417	0,709	0,524
ППГ + стирол	102	103	0,22	0,332	0,613	0,738
ППГ + о-ксилол	111	112	0,18	0,301	0,648	0,750
ППГ + толуол	124	122	0,17	0,309	0,656	0,766
ППГ + ацетон	95	110	0,15	0,332	0,705	0,790
ППГ + диоксан	27	46	0,13	0,419	0,777	0,790

Примечание. $\Phi_{\text{г.ж}}/(\Phi_{\text{г.г}} + \Phi_{\text{г.ж}})$ для ПЭГА, набухшего в стироле, составляет 0,086, а для ППГ во всех растворителях — равно нулю.

гибкоцепных областях — существенно снизилось. В сетке из ППГ концентрация жестких сегментов в жесткоцепных областях также сильно возрастает и при переходе к различным растворителям изменяется очень мало. Для сетки на основе ППГ при переходе от стирола к *о*-ксилолу и затем к толуолу с возрастанием степени набухания происходит незначительное увеличение доли жесткоцепных сегментов в жесткоцепных областях. При этом наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений среднего квадрата флуктуации электронной плотности. Однако для сетки, набухшей в ацетоне, при использовании данной модели значение $\Delta\rho_m^2$ становится выше $\Delta\rho^{2*}$. При переходе к диоксану это превышение становится еще большим. Естественно, трудно предположить, что указанные различия обусловлены завышением доли жестких сегментов в жесткоцепных областях, поскольку в выбранном ряду растворителей (стирол — *о*-ксилол — толуол) наоборот, вначале наблюдалась тенденция к незначительному повышению сегрегации компонентов. Очевидно, при набухании в ацетоне и в диоксане наблюдается существенное взаимодействие растворителей с жесткими блоками. Вероятность этого обусловлена тем, что для обоих указанных растворителей становятся возможными специфические взаимодействия благодаря образованию водородных связей между их атомами кислорода и группами N — H жестких сегментов. С учетом этого обстоятельства были проведены расчеты для сетки на основе ППГ, набухшей в ацетоне в предположении такой же доли жестких сегментов в жесткоцепных областях, как указано в табл. 9. Однако при этом условие распределения растворителя в различных микрообластях пропорционально содержанию гликолевой составляющей уже не выполняется. В данном случае предполагалось, что концентрация ацетона в жесткоцепных областях только в два раза ниже, чем в гибких. Результаты расчетов, приведенные в табл. 10, как видим, дают лучшее согласие с экспериментальными значениями $\Delta\rho^{2*}$, чем данные табл. 9.

Для сетки на основе ППГ, набухшей в диоксане, наилучшее совпадение $\Delta\rho_m^2$ и $\Delta\rho^{2*}$ получается в случае модели, предполагающей полное разделение гибких и жестких блоков и равномерное распределение растворителя между ними (см. табл. 10). Таким образом, для этой системы, характеризующейся наибольшей степенью набухания и наименьшей величиной параметра взаимодействия полиуретан — растворитель наблюдаются наибольшие изменения гетерогенной структуры исходной сетки.

На основании величин объемной доли областей гетерогенности (ϕ_j) из табл. 7—10, дающих наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных, были рассчитаны средние размеры областей гетерогенности и расстояний между их границами (табл. 11). Сопоставив эти значения с данными табл. 6, видим, что для сетки на основе ПЭГА, набухшей в стироле, величина $l_1 + l_2$, соответствующая расстоянию между центрами областей гетерогенности, значительно ниже величины межплоскостного расстояния

Таблица 10. Параметры гетерогенной структуры сеток на основе ППГ для модифицированной модели

Система	$\Delta\rho^{3*} \cdot 10^4$ $\text{e}^2/\text{\AA}^3$	$\Delta\rho_M^2 \cdot 10^4$ $\text{e}^2/\text{\AA}^3$	$\Phi_{\text{ж}}$	$\Phi_{\text{р.ж}}$	$\Phi_{\text{р.г}}$	$\Phi_{\text{ж.ж}}/(\Phi_{\text{ж.г}} + \Phi_{\text{ж.р}})$
ППГ + ацетон	95	98	0,23	0,562	0,674	0,790
ППГ + диоксан	27	25	0,23	0,728	0,728	1,00

Примечание. $\Phi_{\text{г.ж}}/(\Phi_{\text{г.г}} + \Phi_{\text{г.ж}}) = 0$.

макро-решетки. Однако значения $l_1 + l_2$ и радиального расстояния для первого максимума функции корреляции этой системы различаются незначительно.

Для сетки на основе ППГ, набухшей в стироле, *о*-ксилоле и в толуоле, наблюдается удовлетворительное согласие между величинами d , $l_1 + l_2$ и положением максимума функции $\gamma(r)$. В отличие от этого, для сетки, набухшей в ацетоне и особенно в диоксане, значения $l_1 + l_2$ ниже соответствующих величин радиального расстояния для первого максимума $\gamma(r)$ и межплоскостного расстояния макрорешетки. Обращает на себя внимание тот факт, что модели гетерогенной структуры набухших сеток, для которых достигнуто удовлетворительное согласие $\Delta\rho_M^2$ и $\Delta\rho^{3*}$ (см. табл. 9 и 10), характеризуются значениями $\Phi_{\text{ж}}$, заниженными по сравнению с величинами Φ , необходимыми для сохранения интерференционного максимума в случае плотной упаковки. Тем не менее, на всех кривых набухших сеток проявляются отчетливые интерференционные максимумы. Очевидно, в данном случае периодичность макрорешетки сохраняется не за счет плотной упаковки микрообластей, а вследствие других факторов, обеспечивающих близкие величины расстояний между ними. Последнее обуславливается приблизительно одинаковой длиной гликолевых цепей, соединяющих микрообласти гетерогенной структуры. Следовательно, природа интерференционных максимумов в набухших полиуретанах (особенно при больших степенях набухания) такая же, как и в случае набухших сеток на основе стирола с дивиниобензолом с мечеными узлами [372—374].

Таким образом, результаты малоугловых исследований полиуретановых сеток показывают, что для таких систем наблюдается существенно различный характер структурных перестроек, сопровождающих процессы набухания. Особенности этих перестроек связаны как с природой исходных сеток при набухании в

Таблица 11. Размерные характеристики гетерогенной структуры набухших сеток

Система	l_1 , Å	l_2 , Å	$l_1 + l_2$, Å
ПЭГА + стирол	25	67	92
ППГ + стирол	18	64	82
ППГ + <i>о</i> -ксилол	18	83	101
ППГ + толуол	17	82	99
ППГ + ацетон	19	65	84
ППГ + диоксан	12	41	53

одном растворителе, так и с заменой одного растворителя другим при набухании идентичных сеток. При набухании сетки на основе ППГ в стироле увеличиваются линейные размеры имеющихся микрообластей при незначительном перераспределении в них гликолей и жесткоцепной составляющих. В то же время, набухание в этом растворителе сетки из ПЭГА сопровождается существенным перераспределением компонентов в микрообластях гетерогенности: если в исходной сетке соотношения компонентов в различных областях были близки, то в набухшей системе области гликолевой составляющей являются совершенно свободными от жестких блоков. Можно отметить, что всестороннее растяжение обеих сеток сопровождается «вытягиванием» гликолевых цепей из микрообластей с преимущественным содержанием уретановых сегментов. Очевидно, это приводит к наблюдаемым для полиуретановых систем большим значениям энергетической составляющей упругой силы [357—364]. Надо полагать, что указанный эффект в случае сеток на основе ПЭГА должен быть выше, чем в сетках из ППГ. Вероятно, сходные эффекты вынужденной сегрегации компонентов должны наблюдаться и при одноосном растяжении сетчатых полиуретанов.

Набухание сетки на основе ППГ в различных растворителях позволяет наблюдать, в зависимости от природы последних, существенно различные эффекты. Для сетки, набухшей в стироле, о-ксилоле и толуоле характерно также перераспределение компонентов в микрообластях, сопровождающееся увеличением микрофазового разделения. Однако при этом растворитель распределен в основном в гликолевой компоненте. В результате набухания в ацетоне и диоксане наблюдается аналогичное явление увеличения сегрегации. Однако при этом происходит частичное разрушение жесткоцепных ассоциатов. Особенно заметен этот эффект при набухании в диоксане, сопровождающемся полным микрофазовым разделением компонентов и равномерным распределением растворителя между ними.

Изучение ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом

Из широкоуголовых дифрактограмм индивидуальных сеток и ВПС на их основе (рис. 52) видно, что характерной особенностью дифракционной кривой сетчатого полиуретана является наличие одного интенсивного максимума при $20,2^\circ$. Кривая рассеяния сополимера стирола с дивинилбензолом имеет два дифракционных максимума: при 10 и $19,2^\circ$. Кривые рассеяния ВПС, содержащих малые количества проникающей сетки, близки к соответствующей кривой для чистого полиуретана. Однако ход дифракционных кривых для этих составов в области углов, близких к 10° (интервал первого максимума сополимера), отличается от хода кривой полиуретановой сетки в соответствующем диапазоне углов рассеяния.

С возрастанием содержания сополимера эти различия приобретают отчетливый характер. На дифрактограммах ВПС, соответствующих большим концентрациям проникающей сетки, уже проявляется первый максимум сополимера.

Как было показано выше, диффузные максимумы кривых интенсивности аморфных полимеров в области широких углов рассеяния отражают наличие ближней упорядоченности, характерной для каждого из этих полимеров. Поэтому единственный максимум на дифрактограмме сетчатого полиуретана обусловлен особенностями распределения молекулярных цепей в образуемой ими паракристаллической решетке. Дифракционная кривая сополимера стирола с дивинилбензолом практически идентична соответствующей кривой для аморфного полистирола. Первый максимум этой кривой, как известно [175], связан с межмолекулярными интерференционными эффектами, обусловленными макрорешеткой, состоящей из его цепей. Второй максимум вызван внутримолекулярными интерференционными эффектами, связанными с упорядоченностью бензольных колец одной цепи [175].

Из полного подобия главного дифракционного максимума кривых 1 и 2 рис. 52 следует, что введение малых добавок сополимера в полиуретановую матрицу не изменяет характерную для нее ближнюю упорядоченность. Незначительное различие указанных кривых в угловом интервале, соответствующем первому максимуму полистирола, не позволяет со всей очевидностью утверждать, что в ВПС образуются микрообласти со структурой чистого сополимера. Однако подобное различие свидетельствует о существовании в ВПС областей, отличающихся по строению от исходного сетчатого полиуретана. Для ВПС с содержанием сополимера, большим 30%, такая ситуация более очевидна. В этом случае отчетливое проявление характерного для сополимера первого интерференционного максимума позволяет отметить появление в ВПС областей со структурой сополимера.

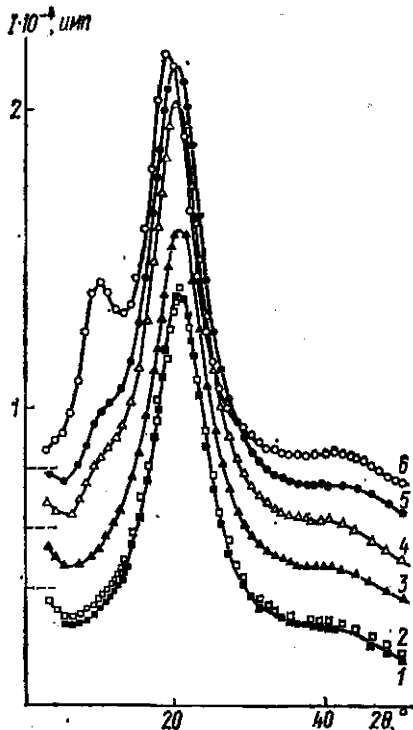


Рис. 52. Широкоугольные дифрактограммы взаимопроникающих сеток на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом:

1 — исходный ПУ; 2 — 3,6%; 3 — 8,6%; 4 — 31,4%; 5 — 35,4%; 6 — 100% сополимера стирола с дивинилбензолом.

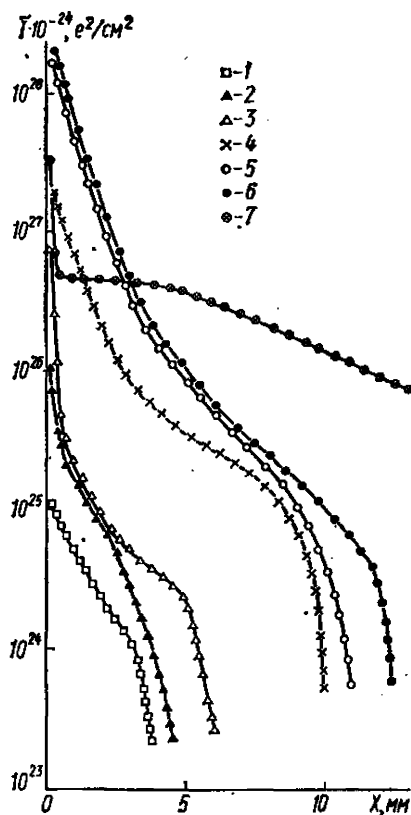


Рис. 53. Значения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (в электронных единицах) взаимопроницающими сетками, полученные при щелевой коллимации:

1 — сополимер стирола с дивинилбензолом; 2 — исходный полиуретан; 3 — ПУ + 3,6%; 4 — ПУ + 8,6%; 5 — ПУ + 31,4%; 6 — ПУ + 35,4% сополимера; 7 — полиуретановая сетка, находящаяся в равновесии с растворителем (53% растворителя), представляющим собой смесь стирола с 2% дивинилбензола.

полиуретана. Хотя различия в интенсивности рассеяния для этих кривых сравнительно невелики, в случае ВПС дифрактограмма отличается по форме кривой. Это различие находит отражение в возрастании интенсивности при очень малых углах и в средней части кривой. Повышение содержания второго компонента приводит к дальнейшему возрастанию интенсивности малоуглового рассеяния и к постепенному изменению формы кривых. При этом происходит заметное повышение интенсивности как при очень малых углах, так и в средней части кривых. Однако, если сравнивать интенсив-

Функции интенсивности малоуглового рассеяния ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом. Кривые малоуглового рассеяния (приведенные к абсолютным единицам) для индивидуальных компонентов ВПС и полиуретановой сетки, находящейся в равновесии с растворителем, представляющим смесь стирола с 2% дивинилбензола (53% растворителя), соответствуют данным рассеяния при щелевой коллимации и изображены в логарифмической шкале. Из рис. 53 видно, что для чистого полиуретана, как и для сополимера стирола с дивинилбензолом, характерен сравнительно низкий уровень малоуглового рассеяния. В то же время для набухшей сетки уровень рассеяния по сравнению с обоими исходными компонентами очень высок. Особенно заметен этот эффект на «хвосте» малоугловой дифрактограммы.

Из сопоставления кривых малоуглового рассеяния для ВПС исследуемых составов (см. рис. 53) видно, что по уровню рассеяния они находятся между соответствующими данными для чистых компонентов и набухшей полиуретановой сетки. При минимальном содержании сополимера кривая рассеяния ВПС характеризуется большей интенсивностью по сравнению с кривой чистого

ность на хвосте кривой рассеяния для ВПС с максимальным содержанием сополимера и для набухшей полиуретановой сетки, видно, что в последнем случае она значительно выше.

Сравнительно низкий уровень малоуглового рассеяния исходными компонентами ВПС является обстоятельством, благоприятным для выявления гетерогенной структуры ВПС, содержащей даже незначительное количество сополимера стирола с дивинилбензолом. Если на кривых малоуглового рассеяния ВПС наблюдается повышение интенсивности по сравнению с соответствующими аддитивными данными для чистых компонентов, уже одно это является явным признаком неомогенного распределения полиуретана и сополимера по объему системы. Из приведенных рисунков видно, что последнее можно наблюдать для ВПС всех исследуемых составов. Следовательно, образование ВПС в данном случае приводит к формированию микрообластей с различным содержанием полиуретана и сополимера. Из сопоставления кривых для ВПС различных составов можно сделать чисто качественный вывод о том, что с увеличением содержания сополимера гетерогенность структуры ВПС возрастает. Повышение интенсивности рассеяния, особенно в средней части кривой, говорит о том, что плотность упаковки областей гетерогенности при этом увеличивается.

Как известно, для исходной полиуретановой сетки на основе ПЭГА характерна слабо развитая неоднородность распределения гликолевых и жесткоцепных сегментов. Набухшая сетка, в то же время, представляет собой систему с исключительно развитой гетерогенностью, связанной с неравномерным распределением гибких и жестких сегментов и растворителя. Наблюдаемый характер гетерогенной структуры в основных чертах должен сохраняться при различных количествах растворителя в системе, а особенности гетерогенной структуры набухшей сетки будут, очевидно, одинаковы для начальных стадий формирования (на уровне набухания) для всех исследуемых ВПС. Полностью диффузный характер кривых малоуглового рассеяния ВПС (отсутствие интерференционных максимумов) говорит о том, что даже в области средних составов, когда следует ожидать сравнительно плотной упаковки микрообластей второго компонента, распределение таких микрообластей является хаотическим. Надо полагать, что последнее является следствием их полидисперсности.

Параметры гетерогенной структуры ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом. Мы рассчитали значения параметров гетерогенной структуры исследуемых систем (табл. 12). Для ВПС они были определены на основании разностных кривых, полученных при вычитании из данных малоуглового рассеяния ВПС аддитивных значений интенсивности чистых компонентов. Из таблицы видно, что при переходе от малых добавок сополимера к средним концентрациям, величины I_c сначала резко уменьшаются, а затем возрастают. В то же время в данном ряду происходит постепенное возрастание I_1 и незначительное уменьшение I_2 . Особен-

Таблица 12. Параметры гетерогенной структуры ВПС на основе сополимера стирола с дивинилбензолом

Содержание сополимера, %	$l_c, \text{\AA}$	$l_1, \text{\AA}$	$l_2, \text{\AA}$	$E, \text{\AA}$	$\Delta\rho^{2'} \cdot 10^6, \text{e}^2 \text{ моль}^2/\text{см}^6$	$\Delta\rho^{2''} \cdot 10^6, \text{e}^2 \text{ моль}^2/\text{см}^6$	α	β	γ
3,6	321	20	270	37	0,307	11,1	0,010	0,972	0,465
8,6	131	26	280	30	5,760	17,9	0,156	0,678	0,515
31,4	170	105	230	23	66,400	73,5	0,657	0,097	0,272
35,4	193	123	225	21	76,700	78,1	0,716	0,018	0,270

ностью ВПС с малыми добавками является резкое различие величин l_c и l_1 . В случае средних составов эти величины отличаются мало. Из табл. 12 следует, что значение l_c для ВПС средних составов намного выше, чем для полиуретановой сетки, находящейся в равновесии с растворителем. В отличие от этого, для ВПС с малыми добавками сополимера такие различия невелики.

При увеличении содержания сополимера в ВПС наблюдается постепенное уменьшение толщины переходного слоя. Однако соответствующая величина для набухшей сетки все-таки в несколько раз меньше, чем для ВПС любого состава.

С возрастанием содержания проникающей сетки можно наблюдать постепенное увеличение $\Delta\rho^{2'}$ и $\Delta\rho^{2''}$. Различия данных характеристик очень велики в области малых добавок второго компонента. С приближением к средним составам значения $\Delta\rho^{2'}$ и $\Delta\rho^{2''}$ сближаются. Можно отметить, что величины $\Delta\rho^{2'}$ и $\Delta\rho^{2''}$ для набухшей сетки существенно превышают соответствующие величины для ВПС с максимальным содержанием сополимера.

Из сопоставления данных для ВПС разного состава видно, что увеличение содержания сополимера приводит к значительному возрастанию степени сегрегации компонентов и уменьшению диффузности фазовых границ и степени смешения компонентов.

Полученные выше характеристики гетерогенной структуры полиуретановой сетки на основе ПЭГА, набухшей в стироле, позволяют подойти к рассмотрению особенностей гетерогенной структуры исследуемых ВПС, начиная со стадии формирования последних из набухшего состояния. Как видим, исходные набухшие системы в настоящем случае представляют собой сетки, содержащие 3,6; 8,6; 31,4; 35,4% второго компонента. Поскольку мономер распределяется преимущественно в гликолевой составляющей, эти системы представляют собой жесткоцепные области, взвешенные в среде растворенных гликолевых цепей. Естественно, что степень распрямления последних в набухших сетках тем больше, чем больше количество находящегося в них растворителя. Надо полагать, что в первых двух системах этот эффект незначителен. Напротив, последние две системы в набухшем состоянии представляют собой сетки со сравнительно высоким уровнем гетерогенности.

Общим для исследуемых ВПС является то, что формирование их гетерогенной структуры при полимеризации стирола с дивинилбензолом происходит за счет протекания процессов микрофазового разделения цепей сетчатого полиуретана и сополимера. В данном случае в набухших системах с малым количеством растворителей молекулы мономера распределены между большим количеством фрагментов полиуретановой сетки. Это приводит к изменению условий полимеризации стирола с дивинилбензолом, так как длина диффузионного пути для присоединения молекулы мономера к концу растущей цепи становится очень большой.

Однако как при малых добавках сополимера, так и в области средних составов ВПС образованию микрообластей сополимера в полиуретановой матрице способствует стремление к фазовому разделению компонентов, связанное с ухудшением их совместности по мере роста цепей сополимера. Конкурирующие факторы: ограничение диффузии молекул мономера к растущим полимерным цепям, образование «захлестов» цепей сополимера и полиуретана, способствуют вынужденной совместности компонентов двух различных сеток.

Как видно из табл. 12, для ВПС с малыми добавками сополимера характерны очень малая степень сегрегации компонентов, большая диффузность фазовых границ и высокая степень смешения компонентов. При этом малые по размерам микрообласти гетерогенной структуры, по существу, представляют собой зародыши гетерогенной структуры. При размерах около 20 Å они окружены слоем с переменной концентрацией компонентов толщиной более 30 Å. Это говорит о том, что большая часть сополимера при его малых концентрациях в ВПС находится в составе переходного слоя.

В противоположность системам с малыми добавками сополимера, для ВПС, содержащих более 30% этого компонента, наблюдаются сравнительно высокая степень сегрегации компонентов, малая степень диффузности фазовых границ и очень незначительная степень смешения полиуретана и сополимера. Из сопоставления малоугловых и широкоугловых дифрактограмм видно, что в данном случае матрицы дисперсной фазы размерами более сотни ангстремов представляют собой включения почти чистого сополимера в полиуретановой матрице. Последнее является следствием того, что при больших концентрациях сополимера условия фазового разделения в системе полиуретан — полимеризующийся растворитель значительно облегчены. При этом создаются возможности для быстрого агрегирования сополимера в отдельные микрообласти, равномерно распределенные в матрице. Из широкоугловых данных следует, что полиуретановые фрагменты, выделяющиеся из раствора с полимеризующимся мономером, образуют материал, практически не отличающийся по строению от исходной сетки.

Таким образом, изучение ВПС последовательного отверждения на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом позволяет отметить следующие особенности структурообразования

в этих системах. На стадии набухания сетчатый полиуретан представляет собой систему с чрезвычайно развитой гетерогенностью, обусловленной неравномерным распределением гликолевых цепей, жестких сегментов и растворителя. На стадии полимеризации стирола с дивинилбензолом, в зависимости от содержания смеси жидких мономеров в исходной системе, возможно проявление совершенно различных эффектов. В частности, при малой концентрации мономеров процессы микрофазового разделения в ВПС остаются в большей мере незавершенными. Именно в этой области составов следует ожидать наиболее высокой степени модификации свойств исходной полиуретановой сетки. Это подтверждается результатами, полученными при изучении физико-химических характеристик ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом [366—368]. В области средних составов вследствие высокой степени микрофазового разделения компонентов ВПС включения высокодисперсных частиц сополимера играют роль, в сущности, аналогичную роли частиц высокодисперсного полимерного наполнителя. Однако полученные данные показывают, что приведенная аналогия является весьма условной: существенным отличием ВПС средних составов от полимерных смесей является то, что в случае ВПС реализуется очень высокая степень дисперсности второго компонента, практически недостижимая в смесях. В то же время, в ВПС эффекты вынужденной совместимости компонентов выражены намного сильнее, чем в смесях полимеров.

Изучение ВПС на основе полиуретана и полиуретанакрилата

Предварительные широкоугольные исследования показывают, что для исходных компонентов и ВПС всех исследуемых составов данной системы характерна структура аморфного типа. Соответствующие дифракционные кривые для полиуретана (ПУ) и полиуретанакрилата (ПУА) являются, в отличие от предыдущей системы, очень близкими как по положению, так и по форме главного дифракционного максимума. Вследствии этого, на основании данных широкоугольного рассеяния нельзя сделать вывод о наличии или отсутствии в ВПС областей со структурой чистых компонентов. В этом случае основным критерием микрофазового разделения являются данные малоуглового рассеяния.

Функции интенсивности малоуглового рассеяния ВПС на основе полиуретана и полиуретанакрилата. На рис. 54 приведены кривые интенсивности малоуглового рассеяния для ВПС исследуемых составов. Эти кривые представляют собой результат вычитания из кривых рассеяния ВПС, нормированных к электронным единицам, соответствующих данных для чистых компонентов. Как можно видеть из рис. 54, разностные кривые характеризуются в зависимости от состава ВПС различным уровнем интенсивности и различной формой. Поскольку из этих результатов следует не-

равномерность распределения компонентов, можно сделать вывод о том, что для данных ВПС характерны эффекты микрофазового разделения ПУ и ПУА. При этом в области малых добавок одного из компонентов кривые рассеяния имеют вид, типичный для гетерогенных систем разбавленного типа. Следовательно, при таких составах в системе отсутствует корреляция в расположении областей гетерогенности.

Для ВПС средних составов (40—75% полиуретанакрилата) наблюдается характерное для плотноупакованных систем повышение уровня рассеяния в средней части кривых. Однако в этом случае на дифракционных кривых отсутствуют интерференционные максимумы, наличие которых можно было бы связывать с упорядоченным расположением микрообластей гетерогенной структуры. Сравнительно диффузный характер этих кривых является свидетельством большого разброса микрообластей гетерогенности по размерам.

Параметры гетерогенной структуры ВПС на основе полиуретана и полиуретанакрилата. На основе функций малоуглового рассеяния исследуемых ВПС рассчитаны характеристики их гетерогенной структуры: размерные параметры l_c и l_p , средние квадраты флуктуации электронной плотности $\Delta\rho$,^{2'} степень сегрегации компонентов, степень диффузности фазовых границ и мера смешения компонентов на молекулярном уровне, а также толщина межфазного переходного слоя. Из табл. 13 можно видеть, что величины l_c начиная от малых добавок ПУА вплоть до 50% этого компонента остаются практически постоянными. Их величина приблизительно равна 500 Å. В то же время при переходе к ВПС, содержащим 75 и 90% ПУА, наблюдается уменьшение l_c вплоть до величин порядка 130 Å. Интересно отметить, что указанный концентрированный интервал (50—75% ПУА) характеризуется резкими изменениями также и других параметров гетерогенной структуры ВПС: степень сегрегации компонентов при переходе от 50% ПУА к 75% резко возрастает, а мера смешения компонентов настолько же резко снижается. Таким образом, в данном интервале составов ВПС происходит скачкообраз-

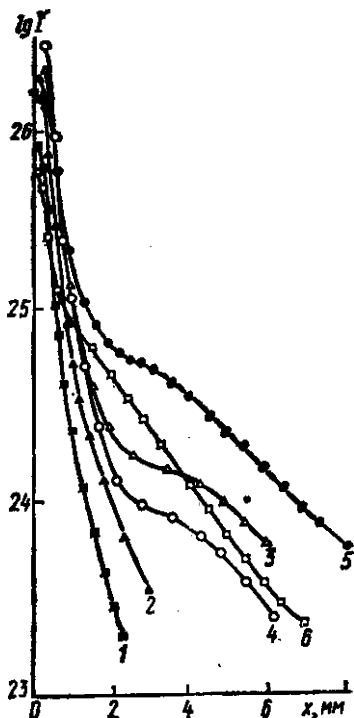


Рис. 54. Зависимость логарифма абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния от угла рассеяния для ВПС на основе полиуретана с содержанием полиуретанакрилата (вычтено рассеяние исходными компонентами): 1 — 5; 2 — 10; 3 — 40; 4 — 50; 5 — 75; 6 — 90%.

Таблица 13. Параметры гетерогенной структуры ВПС на основе полиуретана и полиуретанакрилата

Содержание, ПУА, %	$l_c, \text{Å}$	$l_p, \text{Å}$	$l_1, \text{Å}$	$\Delta\rho \cdot 10^3, \text{e}^-\text{моль}^2/\text{см}^3$	α	β	γ	$E, \text{Å}$
5	440	320	350	45,2	0,29	0,06	0,70	33
10	475	140	160	50,8	0,31	0,08	0,68	40
40	454	40	70	58,5	0,33	0,07	0,66	20
50	533	80	160	60,2	0,34	0,06	0,65	20
75	123	17	23	128,4	0,75	0,15	0,06	18
90	134	20	25	96,7	0,65	0,12	0,30	19

ное изменение характеристик гетерогенной структуры. Очевидно, это явление связано с происходящими в системе при данных концентрациях процессами обращения фаз: до 50% ПУА включения этого компонента распределены в матрице ПУ, а при дальнейшем увеличении содержания ПУА (до 75% и выше) дисперсной фазой является уже ПУ. Следовательно, на основании величин l_p и объемной доли ПУА в интервале концентраций от 5 до 50% этого полимера можно оценить размеры его микрообластей l_1 . Таким же образом, для концентрационного интервала выше 50% ПУА можно оценить размеры микрообластей ПУ, распределенных в матрице ПУА. Соответствующие величины приведены в табл. 13. Как известно, l_1 и l_c представляют собой усредненные величины микрообластей гетерогенности. Однако если в результате расчета l_1 переоценивается количество малых микрообластей, то при определении l_c — количество больших. Таким образом, сопоставление данных характеристик дает возможность оценить полидисперсность гетерогенной системы. Из табл. 13 видим, что при 5% ПУА в ВПС значение l_1 сравнимо с величиной l_c . Следовательно, для включений дисперсной фазы ПУА наблюдается небольшой разброс по размерам. В то же время в области малых добавок ПУ и в интервале средних концентраций величины l_1 и l_c существенно различаются, что говорит о возрастании полидисперсности включений дисперсной фазы. При этом наибольший разброс размеров микрообластей необходимо связывать с областью средних составов, т. е. с интервалом инверсии фаз. Полученные экспериментальные данные позволяют говорить о ВПС на основе ПУ и ПУА как о многокомпонентных системах с хорошо развитой гетерогенностью структуры, обусловленной микрофазовым разделением компонентов. Такие особенности структурного состояния ВПС связаны с тем, что исходные олигомеры в жидком состоянии полностью смешиваются, а образованные на их основе сетчатые полимеры становятся несовместимыми. Следовательно, в процессе полимеризации смеси олигомеров противостоят две тенденции. С одной стороны, с возрастом молекулярного веса фрагмента сетчатой структуры ПУ и ПУА оба полимера стре-

ется выделить в самостоятельную фазу. С другой стороны, подобное разделение не может дойти до конца вследствие того, что определенное количество молекулярных цепей ПУ оказывается фиксированным благодаря зацеплениям пространственной сетки химических связей в среде с преимущественным содержанием ПУА и наоборот, цепи последнего могут быть внедрены в области с преимущественным содержанием ПУ. Характерной особенностью исследуемых ВПС является то, что размеры образующихся при полимеризации областей микрофазового разделения и полнота фазового разделения существенно зависят от состава системы. В частности, из данных табл. 13 следует, что в концентрационном интервале, соответствующем преимущественному содержанию ПУА, степень смешения компонентов и толщина межфазного переходного слоя ниже, а степень сегрегации компонентов выше, чем в концентрационном диапазоне с преимущественным содержанием ПУ. В тоже время в системах с преимущественным содержанием ПУА размеры микрообластей гетерогенной структуры, как правило, меньше, чем в ВПС с малыми добавками этого компонента. Без сомнения, рассмотренные особенности гетерогенной структуры ВПС, как систем, фазовое состояние которых в большой степени контролируется кинетическими факторами полимеризации, связаны с тем, что скорость образования ПУА значительно выше, чем скорость образования ПУ. Как известно, полное отверждение ПУА наступает в течение 5 ч, тогда как ПУ — в течение 48 ч. [310]. Следовательно, если в исходной смеси олигомеров доля олигоуретанаакрилата не превышает 50%, то на начальной стадии полимеризации (в течение нескольких часов) отдельные фрагменты уже сформированной сетчатой структуры ПУА оказываются распределенными в среде полимеризующихся компонентов ПУ-сетки. В соответствии с полученными данными, размеры этих областей составляют 400—500 Å. Последующее за этим полное отверждение ПУ-сетки обуславливает образование высокодисперсной системы на основе матрицы ПУ и включений ПУА. В данном случае сравнительно большое количество фрагментов сетчатой структуры ПУ и ПУА оказываются внедренными в среду с преимущественным содержанием второго компонента. Если же в исходной смеси олигомеров доля ПУА превышает 50%, то на начальной стадии полимеризации происходит полное формирование матричной сетки ПУА с выделившимися в ее объеме микрообластями полимеризующихся компонентов ПУ-сетки. Как можно видеть из табл. 13, размеры последних находятся в пределах от нескольких десятков до полутора сотен ангстрем. Однако при этом степень сегрегации компонентов значительно выше, чем в ВПС с преимущественным содержанием ПУ.

3.4. ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СИСТЕМ В СВЯЗИ С ОБЩИМИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯМИ О ФАЗОВОМ РАЗДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ

Рассмотренные в настоящей главе характеристики структурного состояния блок-сополиуретанов пространственного строения и полимер-полимерных композиций на их основе дают возможность отметить ряд особенностей гетерогенной структуры такого рода систем. Общим для них является гетерогенность структуры, связанная с микрофазовым разделением компонентов различной химической природы. При этом в случае полиуретанов пространственного строения и набухших систем на их основе процессы микрорасслоения компонентов контролируются наличием прочных химических связей между различными блоками. В результате этого агрегирование идентичных сегментов сопровождается образованием небольших микрообластей приблизительно равной величины. Подобные микрообласти распределяются в объеме полимера, образуя характерную для плотноупакованных систем типа блок-сополимеров надмолекулярную макрорешетку. При набухании в различных растворителях наблюдается характерные изменения периодов макрорешетки, которые в первом приближении можно связывать со степенью набухания. Отмеченные особенности блок-сополиуретанов пространственной структуры свидетельствуют о близости их к типичным блок-сополимерам, скорее всего к сегментированным полиуретанам. Однако по сравнению с последними гетерогенность структурного состояния сетчатых полиуретанов выражена в меньшей степени. Степень сегрегации компонентов и мера их смешения находятся в сильной зависимости от природы олигоэфирного блока. В частности, для полиуретана на основе сложного олигоэфира степень смешения компонентов очень высока. Процессы набухания таких систем сопровождаются повышением степени сегрегации компонентов; в зависимости от природы сетчатого полиуретана и растворителя можно наблюдать большие или меньшие изменения гетерогенной структуры исходных сеток.

Общность между сетчатыми блок-сополиуретанами и ВПС на их основе существует только в том смысле, что для тех и других характерно микрофазовое разделение компонентов. Однако, в отличие от исходных полиуретанов, для гетерогенной структуры ВПС обоих исследованных типов можно отметить полное отсутствие периодичности в расположении микрообластей гетерогенности, т. е. последние образуют структуру совершенно аморфного типа, схематическое изображение которой находит выражение в рис. 5, г. Надо полагать, что это обусловлено высокой полидисперсностью включений одной сетки в матрице другой. Наряду с отмеченной особенностью гетерогенной структуры, которая является общей для ВПС, полученных как при последовательном, так и при одновременном отверждении компонентов, следует отметить некоторые отличия

ВПС, связанные с методом их приготовления. Наиболее характерной особенностью ВПС последовательного отверждения полиуретан — сополимер стирола с дивинилбензолом является реализация высокой степени вынужденного совмещения компонентов при малом содержании проникающей сетки. В случае ВПС одновременного отверждения полиуретан — полиуретанакрилат такой эффект отсутствует, но можно наблюдать хорошо выраженную зависимость степени сегрегации компонентов и размеров микрообластей дисперсной фазы от того, какой из компонентов входит в состав матрицы. Отмеченные особенности ВПС связаны с воздействием кинетических факторов формирования сетчатой структуры компонентов на характер микрофазового разделения в ВПС.

Особенности гетерогенной структуры рассмотренных выше полимерных материалов полезно проанализировать с учетом закономерностей фазового разделения в многокомпонентных системах.

Как известно, устойчивость системы определяется характером концентрационной зависимости ее свободной энергии. Классический подход к проблеме стабильности фаз, основанный на работах Хоббса [199], предполагает, что одними из наиболее характерных точек на концентрационной зависимости свободной энергии системы являются точки перегиба, в которых меняется знак второй производной. При условии $\partial^2 F / \partial c^2 < 0$ система стремится усилить флуктуации состава и самопроизвольно распадается на фазы равновесного состава. Область нестабильных состояний ограничена кривой, называемой спинодалью. С внешней стороны к спинодали примыкает область метастабильных состояний, ограниченная бинадалью. В этой области, как и в случае однофазного раствора, в бинадали, диффузионные потоки компонентов направлены в сторону уменьшения флуктуаций состава. Тем не менее, выделение новой фазы начинается именно здесь. В данном случае энергетически невыгодный эффект образования межфазной поверхности приводит к тому, что система оказывается нестабильной только к флуктуациям, размеры которых больше критической величины, а сами флуктуации близки по составу к новой фазе.

В работах Кана и Хилларда показано [375—381], что при переходе через спинодаль в область неустойчивых состояний, когда диффузионные потоки меняют знак, фазовое разделение осуществляется на основе микрообластей с малыми отклонениями от состава исходного равновесного раствора и инициируется селективным ростом синусоидальных флуктуаций состава. Для сравнительно узкой полосы длин волн, группирующихся вокруг оптимальной, наблюдается максимальная скорость роста флуктуаций состава. Оптимальная длина волны спинодального разложения систем на основе металлов и низкомолекулярных компонентов оказывается близкой к 100 Å [382].

Спинодальное разделение полимерных систем рассмотрено в работах [383—386]. В соответствии с выполненной Де Женем [386] модификацией соотношения Кана — Хилларда, учитывающей

рептационный характер движения полимерных цепей в виртуальной трубе зацеплений [194, 387], для смеси двух компонентов симметричного состава скорость роста периодических флуктуаций концентрации описывается выражением

$$\tau_q^{-1} = -(\text{const}) D_1 N_s \chi a^2 q^4 (2 - q^2 E^2), \quad (3.27)$$

где $q = 2\pi/l$ — волновой вектор, соответствующий периодичности флуктуаций с длиной волны l ; N_s — количество мономерных звеньев между зацеплениями; D_1 — коэффициент диффузии мономерного звена; a — размер мономерного звена; χ — термодинамический параметр взаимодействия компонентов; $E = 1/2 \chi^{-1/2}$ — толщина межфазного переходного слоя для рассматриваемой пары компонентов в теории Хелфанда — Тагами [533].

Для оптимальной длины волны спиноподобного разложения справедливо соотношение $l_{opt} = \sqrt{3} \lambda E$.

Де Жен рассмотрел особенности фазового разделения полимерных систем на примере смеси двух высокомолекулярных гибкоцепных компонентов. Естественно, что это далеко не единственный вариант полимерной системы с микрофазовым разделением. Как уже отмечалось, к таковым относятся и полимерные материалы типа блок-сополимеров, полиблочных полимеров, взаимопроникающих полимерных сеток и т. д. Надо полагать, что для полимеров молекулярные цепи которых состоят из блоков различной химической природы, справедливы такие же условия фазового разделения, что и для систем на основе химически не связанных цепей различной природы. Однако даже при наиболее благоприятных условиях фазового разделения два блока различной химической природы в цепи не могут отойти друг от друга на расстояние большее, чем это возможно при условии сохранения химической связи между ними.

При рассмотрении представленных выше результатов изучения гетерогенной структуры индивидуальных сеток, сеток набухших в различных растворителях и ВПС, возникают также вопросы, с одной стороны, можно ли рассматривать в качестве равновесных флуктуаций состава микрообласти с различающейся электронной плотностью хотя бы для систем с малой степенью сегрегации компонентов, с другой, в каком отношении к двухфазным системам находятся системы со сравнительно высокой, но все же далекой от единицы, степенью сегрегации компонентов.

Совершенно очевидно, что степень сегрегации компонентов зависит от таких факторов, как наличие или отсутствие химических связей между компонентами и химических сшивок, плотность сшивок, состав системы и т. д. Рассмотрим влияние некоторых из них на процессы фазового разделения.

В соответствии с теорией Кана — Хилларда [379], разность свободной энергии единицы объема системы с периодическими изменениями состава вида $C - C_0 = A \cos qx$ и соответствующей гомогенной системы составляет

$$\Delta F/V = A^2 (\partial^2 f / \partial c^2 + 2kq^2)/4, \quad (3.28)$$

где V — объем системы; f' — свободная энергия единицы объема гомогенного материала состава C , k — коэффициент в первом члене разложения, представляющем рост свободной энергии вследствие градиента состава.

Если $\Delta F/V < 0$, система нестабильна по отношению к синусоидальным флуктуациям состава с длиной волны $2\pi/q$. Последнее становится возможным только при $\partial^2 f'/\partial c^2 < 0$. Это определяет положение спинодали, зависящее от природы входящих в систему соединений, т. е. «химической» спинодали [379, 381].

Ясно, что наличие «стабильных» узлов зацеплений препятствует разделению молекулярных фрагментов различной химической природы и будет удерживать их в состоянии «вынужденного» смешения. Обусловленный данным обстоятельством вклад в разность свободных энергий (3.28) можно представить в виде положительной величины Y . Таким образом, в качестве условия неустойчивости системы можно рассматривать выражение

$$\partial^2 f'/\partial c^2 + Y < 0. \quad (3.29)$$

Это условие дает положение спинодали, которая отражает реальные условия фазового разделения и поэтому может быть названа «реальной» спинодалью. Надо полагать, что для некоторых полимерных систем, таких как полиблочные сетчатые полимеры или БПС, область неустойчивых состояний внутри реальной спинодали лежит намного ниже химической спинодали и может быть вообще недоступна.

Очевидно, что вне химической спинодали существуют однофазные системы с равновесным распределением флуктуаций, а внутри реальной спинодали имеем двухфазную систему с определенной степенью дисперсности. В объеме системы, находящейся между химической и реальной спинодалью, также существуют микрообласти негомогенного распределения компонентов. Однако их нельзя рассматривать в качестве равновесных флуктуаций состава, поскольку термодинамические силы, стремящиеся к усилению флуктуаций, сдвигают систему в сторону приближения к двухфазному состоянию. Несмотря на незавершенность процессов разделения фаз, область состояний между химической и реальной спинодалью является относительно стабильной. Однако в концепции однофазная — двухфазная система, в рамках которой мы находимся при рассмотрении бинарных систем, аналога таких промежуточных состояний не имеется. Выражение «флуктуация концентрации» не имеет отношения к этим состояниям, поскольку оно применимо только к однофазным системам. Микрофазовыми областями их также нельзя называть, так как последние характерны только для двухфазных систем. Поскольку микрообласти негомогенности в системах, промежуточных между однофазными и двухфазными, в принципе, способны переходить в микрофазовые области, их можно рассматривать в качестве виртуальных микрофазовых частиц и называть фейзонами (*phaseon*), а системы, находящиеся в области состояний

между химической и реальной спинодалью, — системами фейзонного типа [388].

В условиях фазового разделения, сопровождающего реакции трехмерной полимеризации или поликонденсации, образование фейзонных систем связано с уменьшением в течение реакции величин N_e и D_1 в выражении (3.27). Поэтому степень сегрегации определяется величиной χ и скоростью изменения указанных характеристик в течение реакции. В результате система «останавливается» в развитии процессов фазового разделения в той или иной области фазовой диаграммы между химической и реальной спинодалями. В частности, из приведенных выше данных следует, что в полиуретановой сетке на основе ПЭГА степень сегрегации оказывается меньшей, чем в сетке на основе ППГ. Если предположить, что N_e и D_1 для данных систем одинаковы, то этот факт необходимо рассматривать как следствие меньшей величины χ в полиуретане на основе ПЭГА. В таком случае торможение процесса разделения фаз наступает на более ранней стадии его развития.

Из анализа механизма спинодального разложения в системах на основе высокомолекулярных компонентов [386] следует, что при сравнительно коротких длинах волн макромолекулярные цепи не нуждаются в полной рептации из первоначальной трубы зацеплений. В данном случае модулированный химический потенциал, возникающий в самом начале фазового разделения системы, может рассматриваться как внешний потенциал, действующий на цепь. Для блок-сополимерных цепей это приводит к локальному разделению сегментов различной химической природы, принадлежащих данной цепи. Однако при длинах волн, больших по сравнению с размерами молекулярного клубка блок-сополимерной цепи, наличие химических связей между ее различными блоками должно приводить к резкому уменьшению скорости взаимодиффузии этих блоков. В результате происходит смещение оптимального значения длины волны спинодального разложения в сторону величин, меньших, чем таковые для систем на основе аналогичных цепей без химических связей между компонентами. Таким образом, наблюдаемую периодичность распределения микрофазных областей можно считать результатом спинодального разложения, заторможенного при определенном уровне дисперсности системы. Это означает, что химические связи между цепями ограничивают возникающую периодичность разложения со стороны больших длин волн, предотвращая как увеличение размеров микрообластей, так и последующее протекание процессов коалесценции.

Если для сетчатых полиблочных систем фазовое разделение сопровождается образованием модулированных структур, которые оказываются фиксированными на разных стадиях их развития, то при формировании взаимопроникающих сеток такие структуры не образуются. Очевидно это связано с нарушениями периодичности выделяющихся микрообластей вследствие их коалесценции на поздних стадиях фазового разделения.

Рассмотренные системы формируются в условиях необратимости протекающих процессов фазового разделения. Как уже отмечалось в главе 2, образующаяся в таких условиях негомогенная структура с характерными размерами микрообластей становится более предпочтительной по сравнению с гомогенной за счет диссипации избыточной энергии необратимого процесса. Из рассмотренного выше следует, что системы фейзонного типа принадлежат именно к такого рода неравновесным системам, а фейзоны являются частным случаем диссипативных структур, реализующихся в процессе фазового разделения. В частности, характерное для диссипативных структур чередование низко- и высокоэнергетических районов проявляется в модулированных структурах при спинодальном разложении. Отличие от диссипативных структур, образующихся при кристаллизации и стекловании полимеров, состоит в том, что при фазовом разделении образуются низкоэнергетические структуры не одного, а двух типов, которые представляют собой фейзоны, обогащенные одним или другим компонентом. Промежуточная область между фейзонами разного типа является высокоэнергетической и служит местом диссипации избыточной энергии.

Является очевидным, что во многих полимерных многокомпонентных системах, формирование которых связано с протеканием химических реакций, фазовое разделение остается незавершенным. Подобные системы, промежуточные между одно- и двухфазными, целесообразно выделить в особый класс систем, которые мы называем системами фейзонного типа. В соответствии с этим, свойства реальных полимерных материалов указанного типа определяются протеканием процессов зарождения, развития и стабилизации характерных диссипативных структур — фейзонов.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОГРАФИИ К ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

4.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

В зависимости от свойств исходных компонентов полимерных смесей и от степени их совместимости можно в широких пределах изменять физико-химические и механические характеристики смесевых полимерных композиций [389—394]. Это указывает реальные пути модификации свойств практически важных полимеров и предопределяет необходимость разработки и получения композиционных материалов на их основе.

В существующих теориях полимерных смесей [395—404] предполагается, что для совместимости полимеров необходимо выполнение общего требования — уменьшения свободной энергии Гиббса при смешении. В частном случае системы на основе двух гомополимеров соответствующее выражение приобретает вид:

$$\Delta G_{\text{см}} = \frac{RTV}{V_s} \left(\frac{\varphi_1}{x_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right), \quad (4.1)$$

где V — объем смеси; V_s — мольный объем мономерного звена (объем одного места в решетке); φ_1 и φ_2 — объемные доли компонентов; x_1 и x_2 — степени полимеризации смешиваемых полимеров; χ — параметр их взаимодействия.

Параметр взаимодействия является основной характеристикой термодинамической совместимости двух полимеров. Из приведенного соотношения следует, что знак изменения потенциала Гиббса определяется величиной параметра взаимодействия. В соответствии с условием

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{см}}}{\partial \varphi_1^2} = \frac{\partial^3 \Delta G_{\text{см}}}{\partial \varphi_1^3} = 0. \quad (4.2)$$

наименьшее значение χ_{12} , при котором полимеры становятся совместимыми, определяется соотношением:

$$(\chi_{12})_{\text{кр}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_1^{1/2}} + \frac{1}{x_2^{1/2}} \right)^2. \quad (4.3)$$

При этом критические концентрации расслаивания выражаются так:

$$(\varphi_1)_{кр} = \frac{x_2^{1/2}}{x_1^{1/2} + x_2^{1/2}}, \quad (4.4)$$

$$(\varphi_2)_{кр} = \frac{x_1^{1/2}}{x_1^{1/2} + x_2^{1/2}}.$$

Из соотношения (4.3) можно видеть, что вследствие большой величины молекулярных масс полимеров, предельное значение обычно является очень малым. Поэтому подавляющее большинство полимерных пар термодинамически несовместимо [208—226, 386—394, 405—407, 409—432, 459—461, 598—607].

Однако полимерные композиции на основе подобных полимеров могут обладать полезным комплексом свойств и являются ценными в промышленном отношении материалами.

С другой стороны, большой интерес представляют довольно редкие случаи полной совместимости компонентов полимерных смесей [433—443]. В таких полимерных материалах возможна реализация новых свойств, не присущих исходным компонентам.

Естественно, что между двумя крайними случаями — сохранением индивидуальности компонентов полимерных смесей и их полной совместимостью — существует большое количество систем промежуточного типа. Наличие способности к частичной взаимной растворимости компонентов дает возможность влиять на уровень их совмещения, изменяя условия приготовления смесей. Это представляет большой интерес для практики.

В аморфных и жидких полимерных смесях, в зависимости от выполнения условий термодинамической совместимости, могут реализоваться случаи либо полного расслоения смеси на уровне чистых компонентов [444—464, 458—461, 598—607], либо их частичной или полной взаимной растворимости [433—443, 463—490]. В первом случае образуется двухфазная система, в которой взаимное влияние компонентов сводится к взаимодействиям на межкомпонентных границах. В отличие от этого полная растворимость приводит к образованию однофазной системы [433—443]. Промежуточный случай частичной растворимости обуславливает образование двухфазной системы. Однако при этом каждая из фаз характеризуется ограниченной растворимостью компонентов [463—490].

В случае смесевых композиций на основе кристаллизующих полимеров термодинамические критерии необходимы, но не достаточны для их полной взаимной растворимости. Такие многокомпонентные системы характеризуются следующими особенностями. При отсутствии совместимости компонентов в жидком состоянии наличие второго компонента, материал которого в виде микрофазовых областей каким-то образом распределен в системе, приводит к изменению условий кристаллизации первого. В результате становятся возможными полиморфные превращения, а также

изменение соотношения компонентов в кристаллической и аморфной фазах [491, 492]. Если компоненты частично или полностью совместимы в жидкой фазе, то при кристаллизации их соотношение в кристаллических областях может измениться вследствие того, что для совместной кристаллизации полимеров термодинамической совместимости недостаточно [493]. В тех случаях, когда параметры кристаллических решеток и пространственная симметрия кристаллов отдельных компонентов различаются, они выкристаллизовываются из жидкого раствора отдельно [494]. Сокристаллизация возможна только для так называемых изоморфных структур [30].

Как правило, для высокомолекулярных соединений различают два вида изоморфизма: изоморфизм цепей и изоморфизм повторяющихся единиц [495—498]. Последний случай более распространен и характерен для сополимеров с близкой структурой мономерных звеньев [30]. Изоморфизм цепей возможен только в том случае, если два гомополимера имеют идентичную конформацию цепей и кристаллизуются в одной пространственной группе. Такие пары полимеров очень редки.

Учитывая изложенные особенности формирования смесей на основе кристаллизующихся полимеров, можно выделить несколько возможных вариантов образования микрофазовых структур:

а) два компонента бинарной смеси полимеров термодинамически несовместимы; в этом случае существуют образованные вследствие их диспергирования в расплаве отдельные микрообласти чистых компонентов, каждая из которых характеризуется своей аморфной и кристаллической фазой [499—504].

б) при наличии частичной термодинамической совместимости компонентов в расплаве при смешении образуются кристаллические фазы чистых компонентов и аморфные фазы, в которых реализуется ограниченная растворимость одного из них в другом [506];

в) в случае полной термодинамической совместимости компонентов при отсутствии изоморфизма цепей при кристаллизации обоих полимеров возможно образование кристаллических фаз чистых компонентов и общей аморфной фазы [507—510];

г) в смесях термодинамически совместимых полимеров, способных к сокристаллизации, формируется двухфазная структура с общими кристаллической и аморфной фазами [511, 512];

д) при образовании в бинарной полимерной системе на основе кристаллизующегося и аморфного полимеров межполимерных комплексов [513] возможно подавление кристаллизации кристаллизующегося компонента и формирование аморфной однофазной системы.

Таким образом, полимерные смесевые композиции в большинстве случаев должны представлять собой многофазные гетерогенные системы. В соответствии с термодинамикой каждую фазу можно рассматривать как гомогенную систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия. При этом предполагают, что гомогенной является термодинамическая система, в которой отсутствуют поверхности раздела между частями с различными хими-

свойствами и строением, но возможно наличие этих различий между идентичными частями системы [514, 515]. Гомогенная система характеризуется определенными термодинамическими свойствами, к ней применимы такие понятия как температура, объем, давление. Таким образом, из классической термодинамики следует, что фаза состоит из большого количества частиц, ее гомогенность и гетерогенность следует рассматривать с микроскопических позиций, пренебрегая деталями на уровне молекулярных единиц. В соответствии с представлениями В. А. Карпинского и Г. Л. Слонимского [514], понятие гомогенности зависит от того, по отношению к каким объемам производится усреднение свойств. В частности, если подобные объемы превышают объемы макромолекул, то полимер рассматривается как гомогенное тело. В меньших величинах объемов усреднения вопрос о гомогенности и гетерогенности полимера зависит от характера упаковки молекулярных фрагментов в них. На этом основании аморфный полимер считается гомогенным телом, а кристаллический — гетерогенным (неупорядоченные области плюс микрокристаллы).

Формализм термодинамики малых систем [516—518] предполагает рассмотрение полимерной молекулы как малой термодинамической системы, экстенсивные свойства которой не являются линейными функциями величины. В классической статистической механике для нахождения термодинамических потенциалов необходимо произвести усреднение по всем возможным структурам в системе. В результате получаем их значения зависящими только от термодинамических переменных. В отличие от этого, в термодинамике малых систем рассматривается зависимость свободной энергии от некоторых структурных параметров, допустим, от таких, как число полимерных сегментов, находящихся в определенной конформации [516—518]. Последнее дает возможность рассматривать фазовые состояния на уровне макромолекул и производить количественные оценки вероятности фазовых переходов на микроуровне. При этом макромолекула, характеризующаяся различными свойствами в разных частях (например, макромолекула блок-полимера), представляет собой сложную в фазовом отношении систему.

Таким образом, полимерный материал, в особенности многокомпонентный, представляет собой сложную многофазную микрогетерогенную систему, свойства которой в большой степени определяются совокупностью свойств отдельных фаз. Если на макроуровне толщины межфазных областей представляются бесконечно малыми по сравнению с размерами тела, то в случае малых областей микрофазового разделения такое приближение не оправдывается. В со-
ставлении с малыми размерами микрообластей межфазные слои имеют зачастую такой же порядок толщины, что и соответствующие микрообласти, поэтому их необходимо принимать в расчет при рассмотрении свойств многофазных полимерных систем. Особенно большую роль играет конечная толщина межфазных облас-

тей в многокомпонентных полимерных системах. При этом такие слои обеспечивают градиент изменения свойств при переходе от микрообласти одного компонента к микрообласти, состоящей из материала другого компонента. С существованием переходных слоев связаны некоторые характерные особенности полимерных систем [406, 519, 520]. В некоторых случаях относительный вклад переходных областей в свойства гетерогенного материала бывает довольно велик [521, 522]. Доля такого вклада должна возрастать не только с увеличением абсолютных значений толщины переходного слоя, но и с уменьшением размеров областей микрогетерогенности. Относительно формирования переходных слоев в многокомпонентных полимерных системах имеются различные представления [391, 523—536]. В соответствии с теорией сегментальной растворимости полимеров [391, 523, 524], сегменты различных молекул в межфазных слоях смешиваются, образуя раствор, аналогичный раствору низкомолекулярных полимеров или олигомеров друг в друге. В качестве основного постулата, объясняющего возможность такого совмещения, принимаются результаты исследования взаиморастворимости тех же соединений на стадии олигомеров, т. е. предполагается, что если олигомерные молекулы способны совмещаться, то по масштабной аналогии к подобному совмещению пригодны и отрезки макромолекул такой же длины. Однако с позиций сегментальной растворимости трудно объяснить конечную толщину переходного слоя [525—532]. Очевидно, в этом аспекте более обоснованными являются представления, развиваемые в работах Хелфанда [533—535]. Используемый этим автором подход основан на применении к процессам взаимодействия макромолекул на межфазных границах методов конформационной статистики цепей. В соответствии с этим предполагается, что на межфазной границе существуют силы, стремящиеся разделить молекулы разных компонентов таким образом, чтобы при этом не понизилась плотность в межфазном слое. Энергетические силы отталкивания должны быть в таком случае сбалансированы энтропийными силами, определяющими возможность проникновения молекул одного типа в фазу, образованную молекулами другого типа. С точки зрения статистической механики задача сводится к определению статистической суммы одного из полимеров в объеме и на межфазной границе. Соответствующее выражение получают с помощью уравнений диффузии, в результате чего можно рассчитать профиль концентраций компонентов в межфазной области.

Отношение плотности $\rho_A(x)$ компонента A в точке x межфазной области к плотности полимера в объеме ρ_0 при условии равенства плотностей компонентов A и B и ряде других допущений, дается соотношением

$$\frac{\rho_A(x)}{\rho_0} = \{1 + \exp [2(6\chi)^{1/2} + x/b]\}^{-1}, \quad (4.5)$$

где b — эффективная длина сегмента.

В качестве меры толщины межфазной области принимается величина

$$\delta = \rho_0 [(\partial \rho_A / \partial x)_{x=0}]^{-1} = 2b / (6\chi)^{1/2}. \quad (4.6)$$

Поскольку параметр взаимодействия, при котором в смесях начинается расслоение, очень мал ($\chi = 0,01$), очевидно, что его увеличение, характеризующее усиление несовместимости, приводит к толщинам переходной области, которые сопоставимы с размерами мономерного звена. Как следует из этих представлений, на межфазной границе двух несовместимых полимеров возможна ограниченная диффузия цепей в очень малой области.

Если рассматривать случай образования (при благоприятных обстоятельствах) сравнительно протяженных переходных слоев при очень малых размерах микрообластей, то фактически приходим к гомогенной системе. Представляется вероятным два пути образования подобных систем. Во-первых, первоначально несовместимая система при достижении определенной температуры может стать совместимой. Тогда в результате длительной выдержки при этой температуре протекающие в системе диффузионные процессы, в принципе, способны привести к тому, что система станет полностью гомогенной. Во-вторых, если формирование системы начинается в условиях полной термодинамической совместимости компонентов в состоянии расплава или в растворе, то при быстром охлаждении или удалении растворителя имеется возможность достичь вынужденной совместимости компонентов. Такое состояние в «замороженном» виде может сохраняться очень долго. Подобный случай подробно исследован на примере системы полистирол (ПС) — полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА) [536]. Для этой системы характерно наличие совместимости компонентов. Однако при низких температурах система должна расслаиваться на две фазы, существование которых обнаруживается по температурным зависимостям логарифма удерживаемого объема V_g , от обратной температуры. Однако на кривой зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ не наблюдается излома в области, соответствующей температуре стеклования ПС, несмотря на то, что в данной области температур должно было произойти фазовое разделение. Его отсутствие связано с рассмотренным выше случаем замедленного фазового расслоения, в результате чего при получении смеси из общего растворителя в системе фиксируется структура переохлажденного расплава. После предварительного прогрева смеси и последующего охлаждения до комнатной температуры на кривой зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ появляется несколько изломов. Первый из них при температуре 57°C отвечает плавлению чистого ПЭГА, второй при температуре 104°C — температуре стеклования ПС, третий, промежуточный переход при 82°C , может быть вызван возникновением переходной области, соответствующей незавершенному расслоению, которая условно рассматривается как третья, метастабильная фаза. Эта переходная область является зоной межфазных взаимодействий, обусловленных обычными

силами межмолекулярного взаимодействия и частично следствием локальной диффузии. Из данных газовой хроматографии была рассчитана доля этой промежуточной фазы. Как оказалось, с ростом содержания ПС доля промежуточной фазы уменьшается. Последнее согласуется с общим термодинамическим критерием совместимости — чем дальше система находится от состояния термодинамической устойчивости, тем завершеннее фазовое расслоение. При дальнейшем увеличении концентрации ПС в смеси уже нельзя получить переохлажденный расплав, отвечающий условию совместимости, и сразу обнаруживается образование промежуточной фазы. Прогрев таких образцов приводит к полному исчезновению промежуточной фазы, что свидетельствует о полном расслоении фаз.

Таким образом, при получении многокомпонентных смесевых композиций возможно проявление большого разнообразия форм гетерогенности. Особое значение для практики имеет тот факт, что, изменяя условия приготовления полимерных смесей, имеется возможность воздействовать на степень и уровень совместимости компонентов и характерные особенности межфазных границ.

Исходя из сказанного выше, можно сформулировать основные направления структурных исследований смесевых полимерных композиций, позволяющие объяснить и предсказать практически важные свойства этих материалов. Очевидно, при определении структурных особенностей подобных систем необходимо установить, в какой степени изменяется фазовое состояние компонентов при переходе от чистых компонентов к композициям, как распределены компоненты в объеме смеси и насколько интенсивны процессы их взаимопроникновения в граничных областях. В более конкретной постановке задачи структурного исследования это означает необходимость провести следующие экспериментальные работы: а) идентификации фазы компонентов смеси; б) изучения отклонения функций интенсивности широкоугольного рассеяния от аддитивных величин; в) анализа соотношения аморфной и кристаллической фаз компонентов; г) оценки ориентационного состояния компонентов при деформации материала смесевых композиций; д) оценки размерных характеристик микрообластей гетерогенности.

Ниже рассматриваются особенности проведения соответствующих экспериментов и приводятся результаты структурных исследований бинарных полимерных систем на основе кристаллизующихся и аморфных полимеров различной химической природы.

4.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В отличие от описанных в главах 2 и 3 экспериментальных методов изучения ближней упорядоченности жидких и аморфных полимеров и гетерогенной структуры аморфных полимеров пространственного строения, при изучении полимерных сме-

Для композиций далеко не всегда возникает необходимость в применении специализированного рентгеновского оборудования. В частности, задачи идентификации фаз компонентов смесей, изучения отклонений функций интенсивности широкоугольного рассеяния от аддитивности, нахождение степени кристалличности и оценка ориентационного состояния компонентов могут быть решены с использованием стандартных рентгеновских камер для прямой съемки и дифрактометров общего назначения. Естественно, что в этом наиболее важным является вопрос о соблюдении оптимальных условий эксперимента. Их выбор диктуется следующими соображениями. Известно, что полимерные объекты в отношении рентгенографических исследований имеют некоторые особенности, которые необходимо учитывать. Во-первых, полимеры, как правило, относятся к числу соединений, слабо поглощающих рентгеновское излучение; во-вторых, для полимеров характерны сравнительно большие по ширине дифракционные отражения; в-третьих, основной объем информации о структуре полимерных материалов сосредоточен в области углов рассеяния, не превышающих 40° . Перечисленные особенности полимеров играют решающую роль при выборе оптимальных параметров рентгенооптических схем соответствующего дифракционного оборудования.

Методика получения фоторентгенограмм

Фоторентгенограммы являются традиционной основой первичной информации о строении полимеров. При изучении структурного состояния ориентированных полимерных систем фотометод представляет собой практически незаменимый инструмент исследования.

В проводимых нами экспериментах при изучении полимерных смесевых композиций использовались рентгеновские камеры обычного типа с плоской кассетой, устанавливаемые на столике рентгеновского аппарата УРС-55 (трубка БСВ-2, $U = 35$ кВ, $I = 30$ мА, размер фокального пятна $1,2 \times 1,2$ мм²). Излучение медного анода фильтровалось никелевой фольгой (рис. 55). Сформированный коллиматором (S_1 , S_2) рентгеновский пучок проходит через

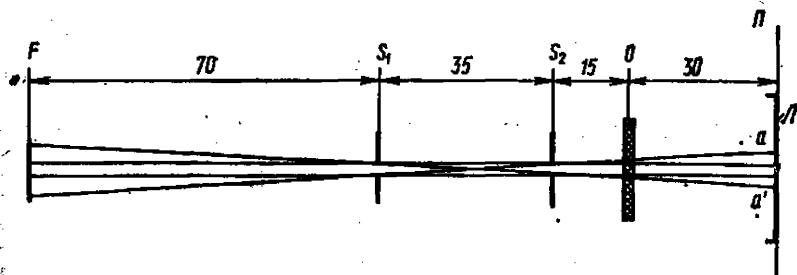


Рис. 55. Оптическая схема рентгеновской фотокамеры с плоской кассетой (для наглядности поперечные размеры увеличены в 10 раз).

образец O и попадает на ловушку L . Рассеянное излучение регистрируется на пленке P . Диаметр коллиматора — 200 мкм, расстояние образец — пленка — 30 мм.

Рассмотрим возможности такой камеры. Полуширина рентгеновского пучка в плоскости регистрации составляет приблизительно $0,8^\circ$. При передаче дифракционной картины, полуширина максимумов которой составляет 1° , это обуславливает их уширение на 25%. Если полуширина максимумов равна 2° , то уширение составляет 7%.

Минимальный угол рассеяния определяется диаметром ловушки и равен 3° . Это позволяет регистрировать дифракционные максимумы, соответствующие максимальному межплоскостному расстоянию 22 Å. Максимальные значения углов рассеяния, а следовательно, минимальные межплоскостные расстояния ограничены размерами кассеты ($70 \times 90 \text{ мм}^2$) и составляют $49\text{--}56^\circ$ (1,85—1,64 Å).

Методика получения дифрактограмм

Для дифрактометрических исследований полимерных смесевых композиций был использован дифрактометр общего назначения ДРОН-2,0 (трубка БСВ-11, $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 20 \text{ мА}$). Обычно применяли излучение медного анода, отфильтрованное никелевой фольгой. Детектор рассеянного излучения — пропорциональный счетчик БДП-2. Все дифракционные исследования производились в режиме автоматического шагового сканирования счетчика с регистрацией результатов на ленте цифропечатающего устройства.

На рис. 56 показана рентгенооптическая схема дифрактометра. Первичный пучок формируется коллиматором, ширина щелей которого (S_1 , S_2 , S_3) составляет 0,25, 0,5 и 1 мм соответственно. Ширина приемной щели детектора изменялась в зависимости от характера дифракционной картины. Одна щель Соллера S_C располо-

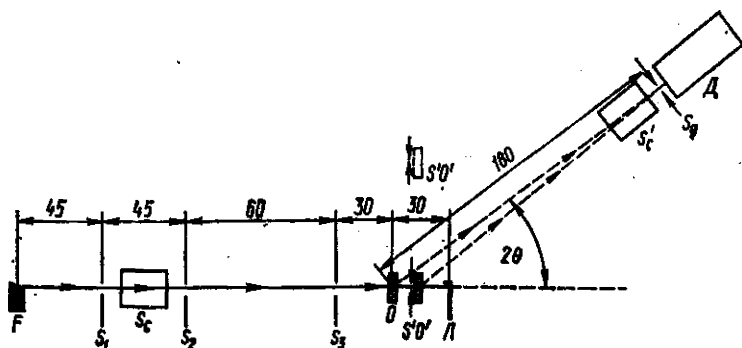


Рис. 56. Оптическая схема широкоугольного дифрактометра. (Обозначения отдельных узлов см. в тексте).

между первой и второй щелью коллиматора, а вторая S_c — перед приемной щелью детектора. Щели Соллера ограничивают угловую расходимость пучка в вертикальной плоскости величиной $1,5^\circ$.

В стандартную рентгенооптическую схему дифрактометра РОН-2,0 были внесены изменения, связанные со спецификой изучения полимерных объектов.

При исследовании полимеров, как правило, используется съемка «на просвет». В этом случае первичный пучок проходит через облучаемый объем образца, ослабляясь всего в несколько раз, и возникает необходимость гашения первичного пучка после выхода из образца. Для этого на небольшом удалении от последнего была установлена ловушка первичного пучка L . Ловушка может перемещаться перпендикулярно первичному пучку с помощью микрометрического винта.

Следующим дополнением в рентгенооптическую схему дифрактометра является регулируемая по высоте щель S_2 . Эта щель полезна в двух отношениях. Во-первых, вместе с ловушкой первичного пучка она ограничивает величину объема воздуха, в котором может рассеиваться первичный пучок. В результате использования этой щели и ловушки уровень фонового рассеяния воздухом в интервале углов до 10° уменьшается приблизительно в 5 раз. Во-вторых, использование щели позволяет без дополнительной юстировки изменять высоту первичного пучка от 8 до 1 мм, т. е. осуществлять переход к пучку квадратного сечения, необходимого для изучения азимутальных профилей дифракционных отражений.

При проведении съемки «на просвет» очень важным является определение поглощения рентгеновского излучения в образце. При этом необходимо знать величину поглощения $\text{Cu } K_\alpha$ -линии непосредственно в облучаемом объеме образца. Для определения поглощения мы использовали специальное приспособление. Между образцом и ловушкой первичного пучка в подвижной рамке укрепляют эталонный образец полиоксиметилена (O') толщиной 0,7 мм. При съемке дифрактограммы исследуемого материала образец выводят из первичного пучка и устанавливают в положение, указанное на рис. 56 пунктиром. После окончания съемки исследуемого образца эталонный образец полиоксиметилена вводят в первичный пучок. Детектор устанавливают в угловое положение, соответствующее отражению 100 этого полимера и измеряют интенсивность этого рефлекса. При этом щель S' препятствует попаданию в детектор интенсивности рассеяния исследуемым образцом. Затем исследуемый материал удаляют из держателя и снова измеряют интенсивность рефлекса 100 полиоксиметилена J_0 . Отношение J_0/J определяет поглощение $\text{Cu } K_\alpha$ -линии в исследуемом образце.

Использование коллиматора первичного пучка с размерами щелей S_1 , S_2 , S_3 , равными 0,25, 0,5 и 1 мм, обеспечивает угловую расходимость первичного пучка, ΔG_{ip} , составляющую $0,32^\circ$; уменьшение щели S_2 до 0,25 мм снижает ΔG_{ip} до $0,17^\circ$; ширина функции

Таблица 14. Угловая зависимость ширины функции G_{is} и общей инструментальной функции G_i (рассчитанная из (2.6)) для плоского образца, толщиной 1 мм при различных значениях ширины приемной щели d ($\Delta G_{ip} = 0,32^\circ$)

$2\theta^\circ$	ΔG_{is}^0	ΔG_i^0		
		$d = 0,5 \text{ мм}; \Delta G_{id} = 17^\circ$	$d = 1 \text{ мм}; \Delta G_{id} = 0,32^\circ$	$d = 2 \text{ мм}; \Delta G_{id} = 0,64^\circ$
0	0,32	0,49	0,57	0,79
10	0,37	0,52	0,59	0,81
20	0,41	0,55	0,61	0,83
30	0,44	0,57	0,63	0,84
40	0,45	0,58	0,64	0,85
50	0,45	0,58	0,64	0,85
60	0,44	0,57	0,63	0,84

точности приемной щели детектора ΔG_{id} при размерах приемных щелей, равных 0,5, 1, 2 и 4 мм, составляет 0,17, 0,32, 0,69 и $1,27^\circ$ соответственно; ширина функции G_{is} обусловлена конечной толщиной образца (табл. 14). На основании приведенных в таблице величин ΔG_i выбирали ширину приемных щелей детектора при изучении тех или иных полимерных материалов. В частности, для съемки в излучении медного анода кристаллизующихся полимеров и смесевых композиций на их основе ширину приемных щелей выбирали с учетом того обстоятельства, что полуширина соответствующих максимумов функции интенсивности не меньше $1-2^\circ$. Поэтому целесообразно использовать приемные щели шириной 0,5—1 мм. При изучении аморфных полимеров и их смесей обычно использовалась приемная щель шириной 2 мм.

Жидкие полимерные смесевые композиции при различных температурах исследовали на автоматическом дифрактометре, описанном в главе 2.

Малоугловые исследования гетерогенной структуры аморфных смесевых композиций производили на приборе, описанном в главе 3.

Требования к исследуемым образцам

Как уже отмечалось, наиболее приемлемой является толщина образцов, обеспечивающая двух-трехкратное ослабление первичного пучка. В соответствии с этим критерием и выбирали толщину исследуемых полимерных материалов, обычно она находилась в интервале 1—2 мм. Образцы из блочных полимеров представляли собой пластины размером 15×10 мм. Из пленок набирали стопки таких же размеров.

образцы, подвергнутые ориентационной вытяжке, изучали в виде полосок толщиной 0,4—1 мм. Для рандомизации ориентированных образцов их измельчали до линейных размеров около 0,2 мм. Измельченные образцы для исследования помещали в кюветы толщиной до 4 мм, окна которых заклеивали лавсановой пленкой толщиной 0,02 мм. Жидкие полимерные материалы изучали в аналогичных кюветах.

При изучении полимерных расплавов при повышенных температурах (до 200° С) образцы в виде пластинок размерами 6,5 × 3,5 мм² толщиной 2 мм помещали в герметичную кювету из тефлона, окно которой представляли собой бериллиевые пластинки толщиной 0,1 мм.

В некоторых рентгеновских экспериментах толщина образцов была больше оптимальной; это было связано с тем, что для таких образцов угловая зависимость коэффициента поглощения выражена в гораздо меньшей степени, чем для образцов оптимальной толщины [537, 538]. Следовательно, при определении интенсивности широкоугольного рассеяния в относительных единицах применение образцов большой толщины позволяет не вводить поправки на угловую зависимость поглощения рентгеновского излучения.

Методика проведения дифрактометрических экспериментов при изучении смесевых композиций

Как уже отмечалось, съемку дифракционных кривых во всех случаях проводили в режиме автоматического шагового сканирования счетчика. Это, как правило, повышает точность регистрации данных и облегчает их использование для последующей обработки с целью внесения поправок. В качестве первичных данных для проведения дифрактометрического эксперимента использовали фоторентгенограммы. В соответствии с характером картины рассеяния выбирали ширину приемных щелей детектора. При этом руководствовались соображениями получения минимально искаженной картины рассеяния при величинах статистической ошибки счета порядка 1%. Обычно использовали приемные щели, для которых ширина функции точности составляла приблизительно 25—30% ширины дифракционных максимумов. Таким образом, уширение этих максимумов не превышало 10% их ширины.

Кривые рассеяния регистрировались, за исключением специальных случаев, в интервале углов рассеяния от 5 до 40° с шагом 0,2°. Для учета возможного неконтролируемого дрейфа интенсивности первичного пучка периодичности, с интервалом 0,5 ч, определяли контрольное значение интенсивности K_i при определенном угле рассеяния.

Для изучения азимутальных профилей рефлексов в случае ориентированных полимерных систем щель S_2 коллиматора ограничивали по высоте до 1 мм. Приемная щель детектора также

имела квадратное сечение — 4×4 мм². Детектор устанавливали в угловом положении, соответствующем исследуемому дифракционному максимуму. Съемку азимутальных профилей дифракционных максимумов производили с шагом по азимутальному углу, равным 5°. При этом образец вращался вокруг оси, совпадающей с направлением первичного пучка.

При изучении расплавов полимеров при повышенных температурах на дифрактометре, описанном в главе 2, использовали приемную щель детектора шириной 0,5 мм. В каждой точке набирали от 10 000 до 20 000 импульсов, а в экспериментах, требующих повышенной точности, — от 50 000 до 100 000 импульсов.

Малоугловые дифрактограммы получали в интервале углов от 2,36' до 1° с шагом 1,18'. При этом ширина приемной щели детектора выбиралась в соответствии с оптимальными условиями проведения малоуглового эксперимента (см. главу 3).

4.3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Введение поправки на временные изменения интенсивности первичного пучка

Использование в дифрактометрах систем регистрации с ведущим счетчиком позволяет автоматически устранять любые изменения интенсивности первичного пучка. Для контроля стабильности работы дифрактометра с одним счетчиком при проведении точных экспериментов необходим контроль интенсивности рассеяния. Как отмечалось выше, этого можно достичь периодическим измерением интенсивности рассеяния K_i при определенной величине угла. Если все величины K_i , полученные в течение эксперимента, равны в пределах допустимых величин случайных ошибок, можно считать, что интенсивность рассеяния в течение эксперимента была стабильной. При заметных отклонениях последовательных значений K_i необходимо вводить поправку на временные изменения интенсивности.

Для введения этой поправки сначала осуществляли привязку измеренных в разное время величин K_i к соответствующим значениям углов рассеяния экспериментальной кривой интенсивности. Затем зависимость K_i от 2θ аппроксимировали плавной линией; последнюю лучше всего рассчитывать на основании полинома второй или третьей степени, коэффициенты которого определяются по методу наименьших квадратов.

На основании аппроксимирующей кривой определяются значения, соответствующие каждому экспериментально найденному значению интенсивности. Интенсивность рассеяния во всех экспериментальных точках $J(2\theta)$ можно привести к значению интенсив-

первичного пучка в начале эксперимента по формуле:

$$J_{\text{испр}}(2\theta) = \frac{K_1}{K(2\theta)} J(2\theta), \quad (4.7)$$

где K_1 — величина K_i для первой экспериментальной точки функции интенсивности.

Введение подобной поправки дает возможность учесть изменения интенсивности не только первичного пучка, но и режимов работы регистрирующей аппаратуры.

Нормировка функций рассеяния к одинаковой интенсивности первичного пучка

Для осуществления такой нормировки необходимо перед съемкой каждого из серии исследуемых образцов измерить интенсивность рассеяния эталонным образцом при фиксированном угле. Пусть мы имеем N кривых рассеяния и N значений J_0 (интенсивностей рассеяния эталонным образцом). В таком случае i -ю функцию рассеяния можно принормировать к величине интенсивности первичного пучка, характерной для первой кривой, посредством деления ее на величину:

$$A_i = J_{01}/J_{0i},$$

где J_{01} — интенсивность рассеяния эталонным образцом при съемке первой кривой.

Исправление кривых рассеяния на поглощение рентгеновского излучения и учет рассеяния воздухом

Известно, что рентгеновское излучение, рассеянное под различными углами, проходит различный путь в веществе, поэтому коэффициент поглощения непрерывно изменяется с изменением угла дифракции. Если необходимо восстановить истинный ход кривой рассеяния, достаточно осуществить приведение величин интенсивности к значениям поглощения при нулевом угле. Это можно выполнить посредством деления функции интенсивности на коэффициент, определяемый выражением (2.14). Необходимые для этой цели величины μt могут быть найдены на основании формулы (2.11) с использованием экспериментально определяемой величины коэффициента поглощения.

В том случае, когда необходимо восстановить значения рассеянной интенсивности с учетом абсолютной величины поглощения, функцию интенсивности, исправленную по формуле (2.14), следует разделить на величину коэффициента ослабления первичного пучка. Таким образом, окончательная формула введения поправок

на поглощение имеет вид [6]

$$J(2\Theta)_{\text{испр}} = J(2\Theta)_{\text{экср}} \frac{\mu t (\sec(2\Theta) - 1)}{1 - \exp[-\mu t (\sec(2\Theta) - 1)]} \cdot \frac{J_0}{J}, \quad (4.8)$$

где J_0 и J — интенсивности рассеяния эталонным образцом полиоксиметилена без исследуемого образца в держателе и с ним соответственно (J_0/J — коэффициент ослабления первичного пучка).

После введения поправки на поглощение по формуле (4.8) имеется возможность вычесть из функции интенсивности рассеяния воздухом. Для этого необходимо исходную функцию рассеяния веществом и функцию рассеяния воздухом предварительно привести к одинаковой интенсивности первичного пучка. После удаления из исправленной кривой фонового рассеяния воздухом $J_v(2\Theta)$ остается рассеяние, соответствующее исследуемому образцу $J(2\Theta)_{\text{обр}}$:

$$J(2\Theta)_{\text{обр}} = J(2\Theta)_{\text{испр}} - J_v(2\Theta) J/J_1. \quad (4.9)$$

Приведение функций интенсивности к одинаковой величине рассеивающего объема

Очень часто возникает задача количественного сопоставления данных интенсивности рассеяния несколькими образцами. Такое сопоставление будет корректным только в том случае, когда соответствующие дифракционные кривые приведены к одинаковой интенсивности первичного пучка, исправлены на поглощение и приведены к единой величине рассеивающего объема. Необходимость выполнения последней процедуры отпадает, если исследуемые полимерные материалы были стандартизированы по толщине и их съемка проводилась при одинаковых параметрах рентгенооптической схемы. Если эти условия не были выполнены, то возможны два различных подхода при нормировке дифракционных кривых к одинаковой величине рассеивающего объема в зависимости от характеристик исследуемых материалов.

Если все образцы исследуемой серии имеют идентичный элементный состав, то ослабление монохроматического рентгеновского излучения зависит только от толщины каждого образца. При одинаковых условиях коллимации это означает, что величины рассеивающих объемов прямо пропорциональны значению μt , определяемому из коэффициента ослабления первичного пучка. Таким образом, определить значения интенсивности, нормированных к единой величине рассеивающего объема $J(2\Theta)_{\text{нор}}$, можно из соотношений:

$$J(2\Theta)_{\text{нор}} = J(2\Theta)_{\text{обр}}/\mu t, \quad (4.10)$$

где $\mu t = \ln(J_0/J)$.

Если возникает необходимость в нормировке к единой величине рассеивающего объема функции интенсивности для образцов различного химического состава, использование формулы (4.10) будет некорректным. В этом случае для нормировки данные рассеяния

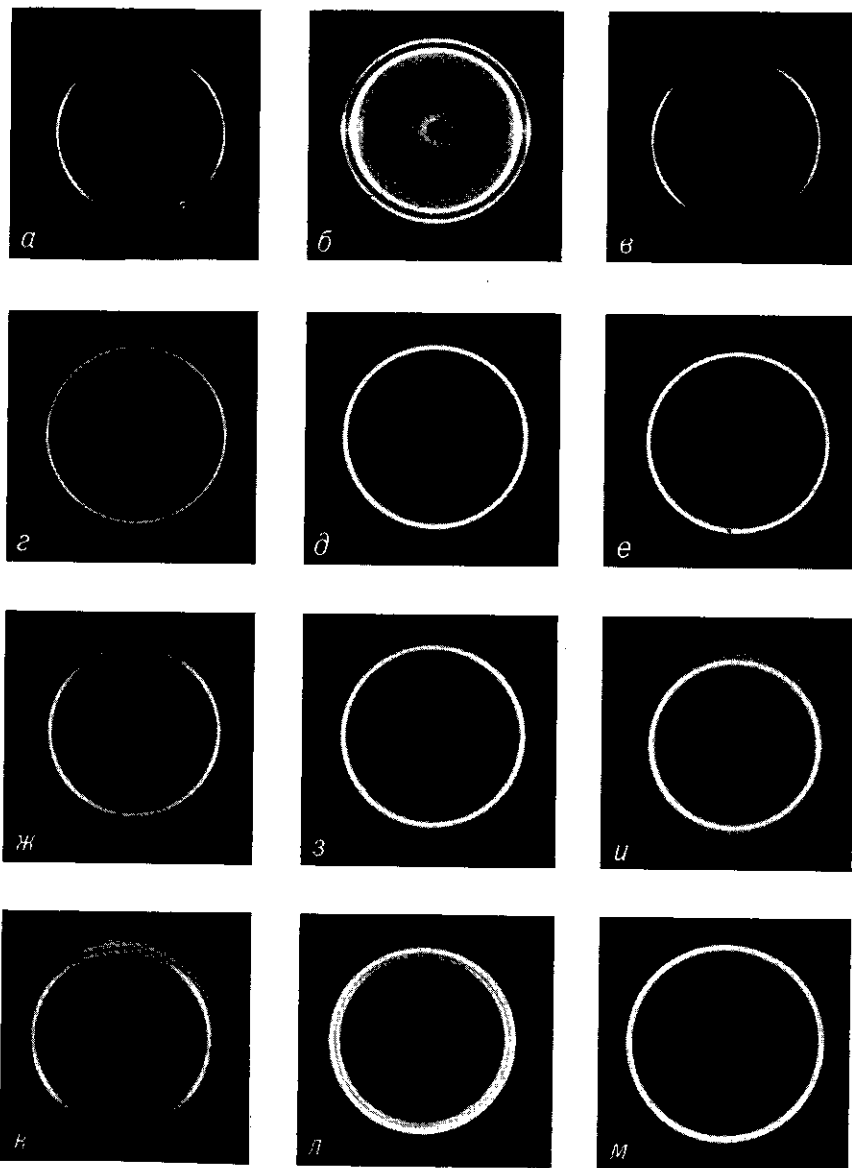


Рис. 63. Рентгенограммы исходных экструдатов смесей полиэтилена с полиоксиметиленом:

a — e — система ПЭВП — ПОМ: *a* — 100; *б* — 99,5; *в* — 95; *г* — 40; *д* — 10; *е* — 0% ПЭВП; *жс — м* — система ПЭНП — ПОМ: *жс* — 100; *з* — 90; *и* — 85; *к* — 80; *л* — 50; *м* — 20% ПЭНП. (Направление экструзии вертикальное, плоскость экструдирования совпадает с плоскостью снимка, скорость выдачи расплава 4 мм/с.)

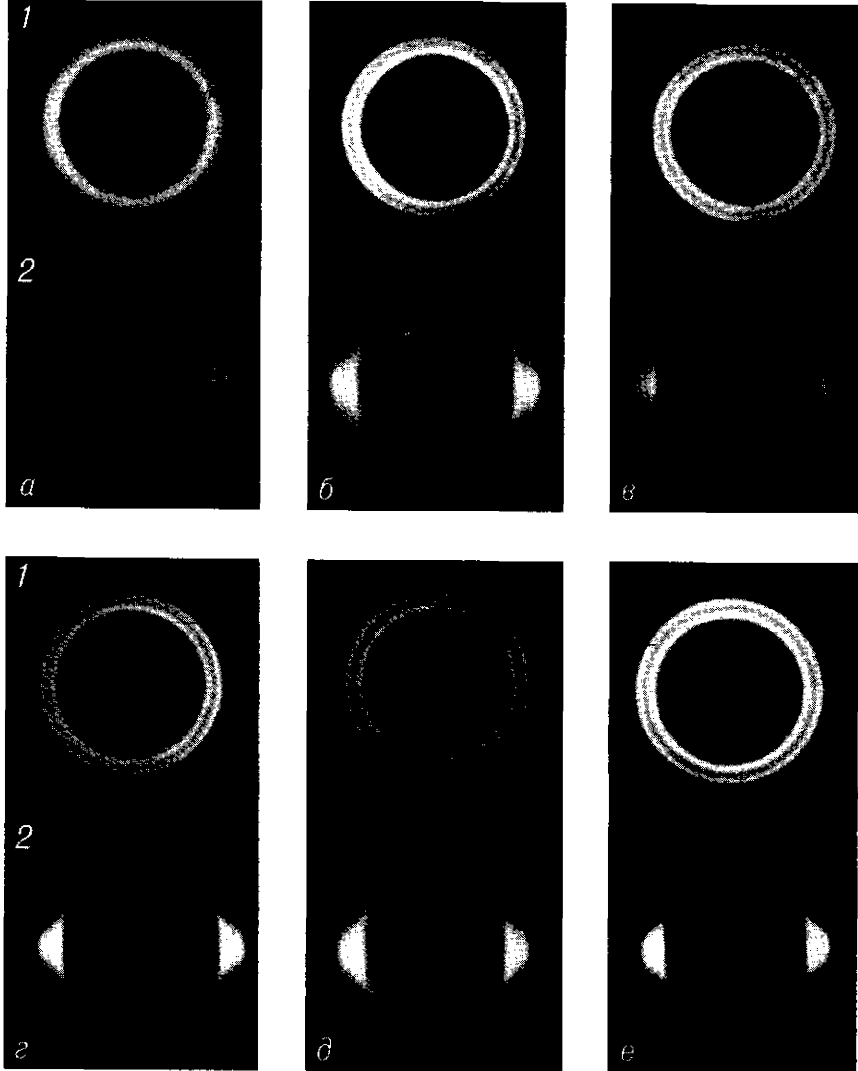


Рис. 86. Рентгенограммы смесей системы П6 — П6,6:
 а — 3; б — 10; в — 40; г — 60; д — 90; е — 100% П6,6 (сверху — исходный, снизу — ориентированный образец).

необходимо выразить в абсолютных единицах. В качестве критерия приведения к абсолютным единицам рассеяния изотропным материалом можно использовать закон сохранения интенсивности в его приближенном виде [21, 539]:

$$\int_{s_1}^{s_2} \sum_{i=1}^n \alpha_i [f_i^2(s) + I_{\text{неког}}(s)] s^2 ds = \int_{s_1}^{s_2} I(s) s^2 ds, \quad (4.11)$$

здесь $s = 4\pi \sin \Theta / \lambda$; s_1 и s_2 соответствуют минимальному и максимальному значениям углов дифракции для экспериментальной функции рассеяния; n — число сортов атомов в исследуемом веществе; $f_i(s)$ — формфактор атома сорта i ; $I_{\text{неког}}(s)$ — интенсивность некогерентного рассеяния атомом сорта i ; $\sum_{i=1}^n \alpha_i (f_i^2(s) + I_{\text{неког}}(s))$ соответствует суммарному когерентному и некогерентному рассеянию усредненным атомом вещества.

Равенство (4.11) равносильно утверждению о том, что интегральная интенсивность рассеяния веществом в достаточно широком интервале углов не зависит от его структурного состояния. Очевидно, понятие «достаточно широкий интервал» необходимо уточнить. В случае полимеров дифракционные эффекты широкоугольного рассеяния в наибольшей степени выражены в интервале углов $5-40^\circ$ (для $\text{Cu K}\alpha$ -излучения). Такой интервал мы принимали достаточным для приближенного выполнения закона сохранения интенсивности.

В соответствии с изложенным, коэффициент пересчета K функции интенсивности полимерного материала, предварительно исправленной на временной ход интенсивности первичного пучка, на эффекты рассеяния воздухом, поглощения и поляризации к рассеянию усредненным атомом вещества можно найти по выражению:

$$K = \int_{s_1}^{s_2} \sum_{i=1}^n \alpha_i (f_i^2(s) + I_{\text{неког}}(s)) s^2 ds / \int_{s_1}^{s_2} J(s) s^2 ds. \quad (4.12)$$

Пусть величина $\rho_{\text{ат}}$, определяемая по формуле

$$\rho_{\text{ат}} = \frac{0,602\rho}{A_{\text{ср}}} \quad (4.13)$$

(ρ — плотность вещества, $A_{\text{ср}}$ — атомный вес усредненного атома), соответствует количеству усредненных атомов в одном кубическом ангстреме объема исследуемого вещества. Тогда абсолютную интенсивность рассеяния ($1 \text{ \AA}^3$) вещества можно рассчитать по формуле:

$$I(2\Theta) = J(2\Theta)_{\text{обр}} K(\rho_{\text{ат}}). \quad (4.14)$$

Расчет аддитивных функций рассеяния

При сопоставлении экспериментальных кривых рассеяния многокомпонентной системой с соответствующей аддитивной кривой, приведенной к той же величине рассеивающего объема,

имеется возможность определить, в какой степени выражены процессы микрофазового разделения компонентов. После вычитания аддитивных кривых малоуглового рассеяния компонентов из экспериментальных значений получаем функции рассеяния, обусловленные только гетерогенным распределением компонентов.

Если мы имеем функции рассеяния индивидуальными компонентами, приведенные, в соответствии с одним из описанных методов, к единой величине рассеивающего объема, то аддитивную функцию рассеяния для многокомпонентной системы можно рассчитать по формуле:

$$I_{\text{адд}}(2\Theta) = \sum_{i=1}^n I_i(2\Theta) \varphi_i, \quad (4.15)$$

где n — число компонентов; φ_i — объемная доля i -го компонента.

Рассмотренные выше особенности методов получения и обработки дифракционных данных для полимерных смесевых композиций создают экспериментальную основу широкоугловых исследований структурного состояния полимерных материалов такого рода.

Данные диффузного малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для соответствующих полимерных смесей обрабатывали с использованием представлений и расчетных процедур, которые подробно изложены в главе 3.

Рассмотрим теперь некоторые особенности анализа дифракционных данных широкоуглового эксперимента для определения основных характеристик фазового и ориентационного состояния полимерных смесевых композиций.

4.4. АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕНИИ ШИРОКОУГЛОВЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ДАННЫХ

Идентификация кристаллических фаз полимеров .

Из теоретических представлений следует (глава 1), что картина рассеяния рентгеновских лучей системой случайно ориентированных кристаллитов или паракристаллитов, характеризующихся незначительными по величине искажениями второго рода, представляет собой строгую последовательность дифракционных линий, положением которых определяются постоянными решетки. Это дает возможность на основании определения положений максимумов дифракционной картины, полученной на фотопленке или на ленте регистрирующего устройства дифрактометра, произвести идентификацию кристаллической фазы полимера.

На фоторентгенограммах двух кристаллизующихся полимеров: полиэтилена и полиоксиметилена (рис. 57) наблюдается ряд concentric окружностей, диаметры и интенсивность которых изменяются в соответствии с законом, характерным для данного полимера.

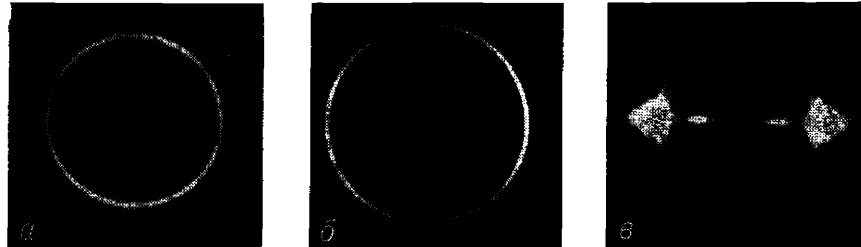
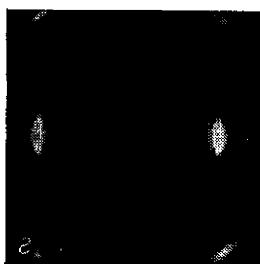


Рис. 57. Фоторентгенограммы полиэтилена (а, в) и полиоксиметилена (б, г):

а, б — изотропные; в, г — предельновытянутые образцы.



Известно, что дифракционным максимумам полиэтилена можно приписать индексы: 110, 200, 210 и т. д. [540], т. е. плоскости, соответствующие первому рефлексу (внутреннее кольцо), отсекают на ребрах а и б решетки этого полимера отрезки, равные соответствующим периодам, и проходят параллельно оси с. Плос-

кости (200) проходят перпендикулярно оси а на расстоянии $a/2$ друг от друга.

Последовательность дифракционных колец на рентгенограмме полиоксиметилена имеет индексы 100, 105, 110 и т. д. [541]. Плоскости, соответствующие первому рефлексу, перпендикулярны оси а и отсекают на ней отрезок, равный данному периоду, а плоскости (105) — на оси а — полный период и на оси с — $1/5$ периода.

На рис. 57 показаны также рентгенограммы предельно вытянутых образцов полиэтилена (в) и полиоксиметилена (г). Как известно, [30] при таких деформациях кристаллизующихся полимеров происходит изменение структурного состояния на морфологическом уровне: переход ламеллярной формы надмолекулярных образований в фибриллярную. При этом паракристаллиты в фибриллах выстраиваются так, что оси с решеток (фактически, оси макромолекул) совпадают с направлением вытяжки. В результате этого два первых дифракционных кольца полиэтилена (110 и 200) на рентгенограмме вытянутого образца стягиваются в узкие экваториальные дуги. Первый рефлекс полиоксиметилена (110) приобретает экваториальный характер, а второй (105) расщепляется на четыре дуги, расположенные в соответствии с соотношением осей решетки этого полимера.

Интенсивность рассеяния идеальной гетерогенной системой (с резкими межфазными границами) является аддитивной величиной и представляет собой сумму вкладов каждой фазы. Следовательно, если кривую рассеяния разбить на соответствующие вклады, последние можно связать с соотношением количества материала каждой из фаз. В качестве примера рассмотрим поликапроамид (П6). Как

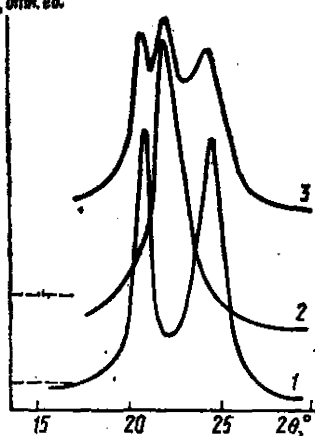


Рис. 58. Дифрактограммы α - (1) и γ -модификаций П6 (2) и их смеси (3).

известно, для этого широко используемого полимера возможны две кристаллические модификации, обозначаемые как α - и β -фазы [542—548]. На дифракционной кривой α -фазы П6 (рис. 58, 1) можно отметить два интенсивных максимума (200 и 002) [548], а на дифрактограмме γ -фазы (рис. 58, 2) — только один (200 + 002) [542]. При этом рефлекс γ -фазы находится в угловом интервале между отражениями α -фазы. Дифрактограмма смеси указанных модификаций (рис. 58, 3) характеризуется наличием всех трех максимумов. В соответствии с подобной картиной рассеяния для определения относительного количества кристаллических фаз необходимо построить калибровочную кривую зависимости величины

$$R = \frac{J_{\gamma}}{J_{\gamma} + J_{\alpha_1} + J_{\alpha_2}} \quad (4.16)$$

(J_{γ} , J_{α_1} и J_{α_2} — интенсивности максимумов γ - и α -фаз) от содержания γ -модификации [548]. Для построения такой зависимости следует использовать ряд образцов известного состава и по калибровочному графику определить соотношение компонентов в материале с неизвестным содержанием γ -фазы.

Естественно, что изложенная методика имеет недостатки, связанные с тем, что вследствие изменения формы неразрешенных максимумов двух модификаций могут происходить неконтролируемые изменения соотношений высот максимумов при одинаковом соотношении кристаллических фаз. Поэтому рассмотренный подход следует считать приближенным.

Анализ соотношения аморфных и кристаллических фаз — определение степени кристалличности

На дифрактограмме расплава полиэтилена, полученной при 145° С, наблюдается один диффузный максимум с вершиной при угле рассеяния, равном 19° 30', а на дифрактограмме, полученной при комнатной температуре, — как диффузный максимум (но меньшей интенсивности), так и два кристаллических максимума, соответствующие отражениям 110 и 200 (рис. 59). На основании конгруэнтности диффузных максимумов можно предположить, что эти максимумы обусловлены рассеянием неупорядоченными областями полиэтилена и, таким образом, прийти к выводу о двухфазном характере структуры данного полимера. По простейшим представлениям двухфазность структуры кристаллизующихся полимеров обусловлена наличием

в их объеме областей полностью аморфных и областей с кристаллической структурой. Количественной характеристикой двухфазной структуры таких материалов является степень кристалличности, определяющая соотношение материала в кристаллических и аморфных областях. Естественно, что подобные представления являются приближенными, а двухфазный характер структуры полукристаллических полимеров (из-за небольших величин соответствующих областей) относительным [30, 514, 549, 550]. Как мы уже отмечали, «кристаллическую» часть полимерного материала целесообразно рассматривать в рамках модели паракристалла. Первой попыткой макроскопического описания аморфной и кристаллической составляющих с единых позиций является кинк-модель [46, 129—132], основная идея которой состоит в отыскании соответствующего набора конформеров, последовательность которых удовлетворяла бы модели частично кристаллического полимера.

В настоящее время имеется много методов оценки степени кристалличности, основанных на измерениях плотности [30, 551], инфракрасной спектроскопии [552], спектров ядерного магнитного резонанса [553, 554] и пр. [555, 556]. К числу наиболее распространенных относятся методы измерения этой характеристики, основанные на данных широкоугольной [537, 538, 557, 562] и малоугольной [563] дифракции рентгеновских лучей. Использование метода широкоугольной рентгенографии в данном случае предполагает справедливость следующих положений: а) интегральная интенсивность каждого кристаллического рефлекса пропорциональна содержанию соответствующей кристаллической фазы; б) интенсивность кривой аморфного рассеяния материалом данной фазы в каждой точке пропорциональна количеству материала этой фазы; в) общий вклад рассеяния материалом данной фазы (критической или аморфной) определяется интегралом:

$$J_i = \int_0^{\infty} J_i(s) s^2 ds \quad (4.17)$$

($J_i(s)$ — угловая зависимость интенсивности рассеяния материалом фазы i); г) в некотором приближении общий вклад рассеяния материалом фазы может быть вычислен по формуле

$$J_i = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} J_i(\Theta) d\Theta \quad (4.18)$$

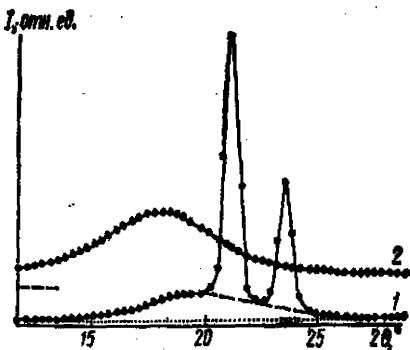


Рис. 59. Дифрактограммы полиэтилена, полученные при 20 (1) и 60° С (2).

Пунктиром обозначена линия фона, штриховой линией аппроксимирован профиль аморфного рассеяния.

(Θ_1 и Θ_2 определяют угловой интервал кривой интенсивности).

Как уже отмечалось, кривая рассеяния (см. рис. 59, 1) в определенном приближении представляет собой наложение рассеяния аморфной и кристаллической фазами полимера. Кроме того, в эту кривую дает вклад диффузное некогерентное рассеяние, не несущее структурной информации. Некоторая доля когерентного рассеяния кристаллическими областями, как следует из выражения (1.117), также имеет диффузный характер и не сосредоточена в области кристаллических максимумов.

В большинстве имеющихся методов определения степени кристалличности аморфная и кристаллическая компоненты рассеяния отделяются от фона посредством аппроксимации последнего прямолинейной зависимостью [30, 537, 538]. Эта процедура, в принципе, недостаточно обоснована и имеет несколько произвольный характер. На рис. 59, 1 линия фона показана пунктиром. Вклад в рассеяние, соответствующий площади над пунктирной линией, также необходимо разделить на две части. Для этого проводят кривую, аппроксимирующую профиль аморфного рассеяния в районе кристаллических максимумов (штриховая линия на рис. 59, а). В данном случае трудность состоит в том, что точный профиль аморфного рассеяния неизвестен. С подобной неопределенностью сталкиваются практически все рентгеновские методы определения степени кристалличности, использующие данные широкоугольного рассеяния. Имеется два основных пути разрешения этой проблемы. Первый из них состоит в том, что на основании приближенной конгруэнтности профиля рассеяния аморфной фазой полукристаллического полимера и профилей рассеяния расплавом или аморфизированными полимерами, последние используются для аппроксимации аморфного гало [560]. Такая процедура справедлива при действительном подобии профилей, т. е. в случае, если параметры ближней упорядоченности в расплаве и в аморфных областях полимера приблизительно одинаковы. Второй путь заключается в том, что для определенной серии экспериментов профиль аморфного рассеяния можно проводить произвольным, но постоянным для данной серии способом [491]. В данном случае корректно выделить вклады аморфной и кристаллической фаз в кривую рассеяния невозможно. Однако для определения относительной степени кристалличности этот метод предпочтительнее, поскольку он очень прост и, если вносит ошибку, то каждый раз одинаковую, что на точность относительных измерений не влияет.

Наиболее простой метод определения относительной степени кристалличности — метод Метьюза [559], основан на сопоставлении этого показателя с отношением площади под кристаллическими рефlekсами ($Q_{кр}$) к общей площади под кривой когерентного рассеяния ($Q_{кр} + Q_{ам}$), т. е.

$$x_{кр} = \frac{Q_{кр}}{Q_{кр} + Q_{ам}} \quad (4.19)$$

Метод Германса — Вейдингера [537, 538] позволяет определить степень кристалличности в абсолютных единицах. Для реализации этого метода необходимо располагать набором образцов исследуемого полимера, допустим полиэтилена с неизвестной, но заведомо различной степенью кристалличности. По дифракционным кривым для каждого из этих образцов находят величины $Q_{кр}$ и $Q_{ам}$. Затем в координатах $Q_{кр} = f(Q_{ам})$ откладывают соответствующие точки на графике. Проведя через эти точки прямую линию, можно найти для данного полимера предельные значения $C = Q_{кр}$ (при 100%-ной кристалличности) и $A = Q_{ам}$ (при 100%-ной аморфности). В таком случае можно записать следующее:

$$\begin{aligned} Q_{кр} &= x_{кр}C, \\ Q_{ам} &= (1 - x_{кр})A. \end{aligned} \quad (4.20)$$

На основании этих уравнений получаем:

$$Q_{кр} = C - \frac{CQ_{ам}}{A}, \quad (4.21)$$

$$x_{кр} = 1 - \frac{Q_{ам}}{A}. \quad (4.22)$$

Из выражения (4.22) можно очень просто найти величину степени кристалличности для любого из аналогичных полимеров. Для этого достаточно из соответствующей дифрактограммы определить величину $Q_{ам}$. В частности, для полиэтилена было получено соотношение, позволяющее использовать метод Германса — Вейдингера без определения зависимости $Q_{кр} = f(Q_{ам})$ [537, 538]:

$$x_{кр} = \frac{1}{1 + 2,17Q_{ам}/Q_{кр}}. \quad (4.23)$$

Аналогичное соотношение для полипропилена имеет вид

$$x_{кр} = \frac{1}{1 + 1,297Q_{ам}/Q_{кр}}. \quad (4.24)$$

Для нахождения степени кристалличности по методу Германса — Вейдингера, так же как и для предыдущего метода, достаточно получения дифрактограмм в интервале углов рассеяния до 30° .

Метод определения степени кристалличности, разработанный Руландом [557, 558], предусматривает, в отличие от рассмотренных выше методов, получение кривой рассеяния в максимально возможном диапазоне углов. Этот метод не ограничен моделью кристалл + аморфное тело, а предполагает наличие в кристаллической части полимера паракристаллических искажений и дает возможность их оценивать. Поэтому такой метод представляет собой наиболее корректный подход к определению степени кристалличности. Однако сложность экспериментальных процедур получения данных рассеяния и трудоемкость соответствующих расчетов ограничивает использование разработанного Руландом метода. В последнее время

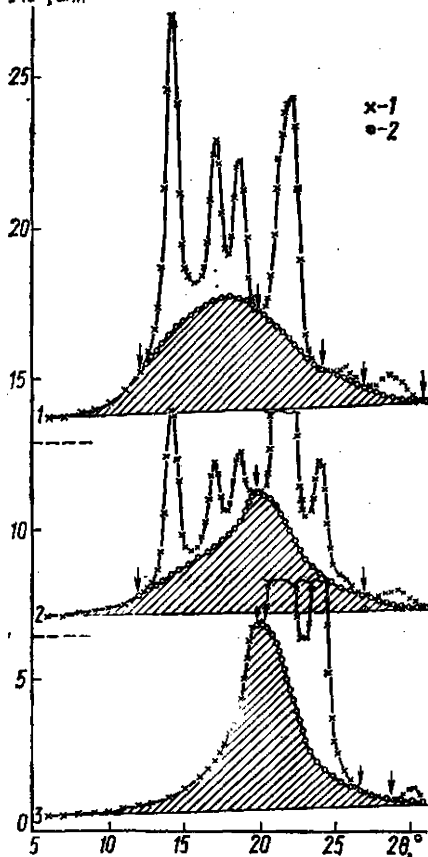


Рис. 60. Дифрактограммы ПП (1), ПЭ (3) и их смеси 1 : 1 (2) (1 — экспериментальные значения интенсивности, 2 — профиль аморфного рассеяния).

Стрелками обозначены участки, на которых осуществлялась подгонка уровней аморфного рассеяния к экспериментальным кривым.

назвать «суммарной» степенью кристалличности. В таком случае формально пригодны и методы определения кристалличности, разработанные для двухфазных систем. При этом для расчета степени кристалличности двухкомпонентной системы ($x'_{кр}$) по методу Метьюза следует найти площади под всеми кристаллическими максимумами системы ($Q_{кр_1} + Q_{кр_2}$) и площадь аморфного гало ($Q_{ам_1} + Q_{ам_2}$)

$$x'_{кр} = \frac{Q_{кр_1} + Q_{кр_2}}{(Q_{кр_1} + Q_{кр_2}) + (Q_{ам_1} + Q_{ам_2})} \quad (4.25)$$

с целью автоматизации соответствующих расчетов разработаны программы для ЭВМ [564, 565].

Необходимо еще раз подчеркнуть, что для всех без исключения методов определения степени кристалличности из широкоугольных данных большую трудность представляет корректное проведение линии, отделяющей кристаллические пики от аморфного гало

В случае двухкомпонентных систем на основе кристаллизующихся полимеров полный анализ соотношения фаз (их может быть от двух до четырех) довольно неоднозначен. Возникающие при фазовом анализе подобных систем затруднения связаны с необходимостью нахождения истинной формы профиля аморфного рассеяния и разделения вкладов компонента в аморфное рассеяние системой. При решении данного вопроса обычно приходится использовать совершенно произвольные критерии такого разделения. Упростить задачу можно, сведя ее к нахождению относительного содержания кристаллических и аморфных областей, т. е. нахождению характеристики, которую можно

Определение абсолютной степени кристалличности двухкомпонентных систем можно продемонстрировать на примере разработанной нами процедуры для системы полиэтилен — полипропилен. В соответствии с методом Германса — Вейдингера на дифракционных кривых ПЭ, ПП и их смеси (рис. 60) необходимо произвести разделение вкладов аморфного рассеяния (заштрихованные площади) и кристаллического рассеяния и от некогерентного рассеяния (нижняя часть кривых). Для разделения первых двух вкладов в кривые дифракции можно использовать метод Фонка [564], в соответствии с которым в качестве профиля аморфного рассеяния использовали стандартные кривые для полиэтилена и полипропилена [565]. Подгонку стандартных кривых к экспериментальным данным для гомополимеров производили в предположении, что интенсивность рассеяния между неперекрывающимися профилями кристаллических максимумов обусловлена только аморфным рассеянием. Для таких участков (на рис. 60 обозначены стрелками) находили отношение интенсивности рассеяния в исследуемом образце к интенсивности стандартных профилей аморфного рассеяния:

$$C(2\theta) = \frac{J_{\text{эксп}}(2\theta)}{J_{\text{стан}}(2\theta)}, \quad (4.26)$$

где $J_{\text{эксп}}(2\theta)$ — значение интенсивности при угле рассеяния 2θ ; $J_{\text{стан}}(2\theta)$ — значение интенсивности стандартного аморфного рассеяния при том же угле.

Если принять, что в промежутках между участками, отмеченными стрелками, значения $C(2\theta)$ изменяются линейно, можно найти значения аморфного рассеяния под кристаллическими максимумами экспериментальной кривой по выражению:

$$J_{\text{ам}}(2\theta) = C(2\theta) J_{\text{стан}}(2\theta). \quad (4.27)$$

На основании величин площадей под аморфным гало и кристаллическими пиками гомополимеров их кристалличность может быть найдена по соотношениям (4.23) и (4.24).

Используя профили аморфного рассеяния, полученные описанным выше способом, можно рассчитывать соответствующие профили для смесей полиэтилена с полипропиленом:

$$J_{\text{ам}}(2\theta) = J_{\text{ам}}^{\text{ПЭ}} v^{\text{ПЭ}} + J_{\text{ам}}^{\text{ПП}} v^{\text{ПП}}, \quad (4.28)$$

где $v^{\text{ПЭ}}$ и $v^{\text{ПП}}$ — объемные доли полиэтилена и полипропилена в смеси; $J_{\text{ам}}^{\text{ПЭ}}$ и $J_{\text{ам}}^{\text{ПП}}$ — значения аморфного рассеяния компонентов.

Кривые типа (4.28) можно подогнать к экспериментальным кривым рассеяния смесей (см. рис. 60). Значения коэффициентов в уравнениях типа (4.23) и (4.24) для данной смеси определяются из условия сохранения аддитивности значения кристалличности

$$x_{\text{кр}}^{\text{адд}} = x_{\text{кр}}^{\text{ПЭ}} v^{\text{ПЭ}} + x_{\text{кр}}^{\text{ПП}} v^{\text{ПП}} \quad (4.29)$$

гипотетической модели такого же состава, в которой компоненты полностью сохраняют свои индивидуальные структурные особенно-

сти. Кристалличность такой системы можно найти по соотношению

$$x_{\text{кр}}^* = \frac{1}{1 + K^* \frac{Q_{\text{ам}}^*}{Q_{\text{кр}}^*}}, \quad (4.30)$$

где

$$Q_{\text{ам}}^* = Q_{\text{ам}}^{\text{пэ}} v^{\text{пэ}} + Q_{\text{ам}}^{\text{пп}} v^{\text{пп}},$$

$$Q_{\text{кр}}^* = Q_{\text{кр}}^{\text{пэ}} v^{\text{пэ}} + Q_{\text{кр}}^{\text{пп}} v^{\text{пп}}.$$

($Q_{\text{ам}}^{\text{пэ}}$, $Q_{\text{ам}}^{\text{пп}}$ и $Q_{\text{кр}}^{\text{пэ}}$, $Q_{\text{кр}}^{\text{пп}}$ определяются из дифрактограмм исходных компонентов.)

Записав условие $x_{\text{кр}}^* = x_{\text{кр}}^{\text{адд}}$, решаем (4.30) относительно K^* :

$$K^* = \frac{1 - x_{\text{кр}}^{\text{адд}}}{x_{\text{кр}}^{\text{адд}} \cdot Q_{\text{ам}}^* / Q_{\text{кр}}^*}. \quad (4.31)$$

Таким образом, для образца каждого состава системы полиэтилен — полипропилен необходимо найти значение K^* . Абсолютные значения кристалличности различных образцов данной системы можно определить из соотношения:

$$x_{\text{кр}} = \frac{1}{1 + K^* \frac{Q_{\text{ам}}}{Q_{\text{кр}}}}, \quad (4.30, a)$$

где $Q_{\text{ам}}$ и $Q_{\text{кр}}$ — значения, определяемые из экспериментальной кривой.

При использовании метода Германса — Вейдингера для смеси какой-либо другой пары полимеров следует произвести аналогичные расчеты с данными для индивидуальных компонентов.

Функции ориентации компонентов в смеси кристаллизующихся полимеров

При ориентационной вытяжке полимерных смесевых композиций ориентирующее влияние одного компонента на включения другого можно связывать с интенсивностью межкомпонентных взаимодействий. Наиболее характерным параметром ориентационного состояния кристаллической части полимеров является функция ориентации [566—568], которая является усредненной характеристикой и определяется из дифракционных данных по соотношению:

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \Omega_{hkl} \rangle - 1}{2}, \quad (4.32)$$

где $\langle \cos^2 \Omega_{hkl} \rangle$ — средний квадрат косинуса угла между направлением вытяжки и нормалью к отражающей плоскости (hkl) соответствующего кристаллического рефлекса.

Для полностью изотропной системы функция ориентации равна 0, а для совершенно ориентированной составляет 1, если нормаль к

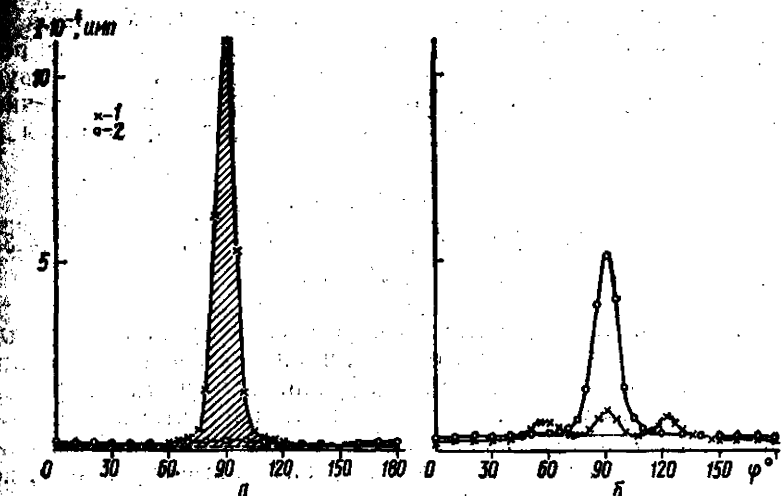


Рис. 61. Значения азимутального распределения интенсивности ориентированных образцов ПЭ (а) и ПП (б) (1 — сканирование при угле рассеяния $2\theta = 23,8^\circ$ и 2 — при $2\theta = 14^\circ$).

Пунктиром отделен вклад рассеяния ориентированной частью полимера от фона изотропного рассеяния.

отражающей плоскости совпадает с направлением ориентации, и $-0,5$, если нормаль перпендикулярна этому направлению.

Рассмотрим в качестве иллюстрации определения функции ориентации дифракционные данные для полиэтилена. Из рис. 57 (см. с. 195) следует, что рефлексы 110 и 200 этого полимера представляют собой экваториальные дуги определенной азимутальной ширины. Если необходимо определить функцию ориентации оси a кристаллической решетки ориентированного образца полиэтилена, этот образец устанавливают в держателе дифрактометра параллельно его оси, а детектор рентгеновского излучения выводят в угловое положение, соответствующее положению дифракционного максимума 200. При этом величина азимутального угла φ равна 0. Вращение исследуемого образца вокруг оси, совпадающей с направлением первичного пучка, приводит к вращению картины рассеяния относительно центра рентгенограммы. Это равносильно увеличению значения азимутального угла φ для окружности, на которой расположена дифракционная дуга отражения 200. Посредством образца на 90° при непрерывной регистрации рассеянной интенсивности получаем функцию распределения интенсивности $J(\varphi)$ вдоль окружности отражения 200. На рис. 61, а приведена функция $J(\varphi)$ для максимума 200 ориентированного полиэтилена; рентгенограмма показана на рис. 57 (см. с. 195). Из рис. 61, а видим, что функцию $J(\varphi)$ можно разбить на две части. Первая из них, соответствующая штрихованной площади $J'(\varphi)$, отражает азимутальное распределение интенсивности рефлекса 200 для кристаллитов ориентирован-

ной части полимера. Вторая, определяемая незаштрихованной областью, связана с диффузным рассеянием, не принадлежащим рефлексу 200, и частью интенсивности данного рефлекса, соответствующей неориентированным кристаллитам полиэтилена. Величина $\langle \cos^2 \Omega_{hkl} \rangle$ для ориентированной части материала определяется по выражению [567, 568]

$$\langle \cos^2 \Omega_{hkl} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} J'(\varphi) \cos \varphi \sin^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} J'(\varphi) \cos \varphi d\varphi}. \quad (4.33)$$

Надо полагать, что корректность определения функции $J'(\varphi)$ для какого-либо рефлекса зависит от того, в какой степени велико влияние рассеяния близлежащими дифракционными максимумами. Очевидно для получения, по возможности корректных значений $J(\varphi)$, а значит и правильных приближений к истинной функции ориентации следует выбирать такие дифракционные отражения, которые достаточно удалены от своих соседей.

Ясно, что на рентгенограммах многокомпонентных систем на основе кристаллизующихся полимеров плотность дифракционных максимумов гораздо выше, чем на рентгенограммах индивидуальных полимеров. Поэтому при изучении ориентированного состояния компонентов в смесевых композициях вопрос правильного выбора анализируемых отражений является чрезвычайно важным. Сложность изучения ориентационных характеристик таких систем состоит также в том, что для получения функции $J(\varphi)$ для какого-либо отражения одного компонента необходимо удалить из соответствующего интервала углов вклад рассеяния другим компонентом.

Рассмотрим более подробно эти вопросы на примере системы полиэтилен — полипропилен. На рис. 60 приведены дифрактограммы исходных компонентов этой системы и их смеси в соотношении 1:1. Как можно видеть из этого рисунка, для изучения ориентированного состояния полипропилена в наибольшей мере подходит отражение 110 ($2\theta = 14^\circ$). Для полиэтилена наиболее изолированным представляется максимум 200, соответствующий $2\theta = 23,8^\circ$.

В качестве предварительных данных для последующей обработки текстурграмм были получены функции $J(\varphi)$ компонентов, ориентированных при тех же условиях, что и смеси полиэтилен — полипропилен. Для обоих полимеров такие функции были получены при углах рассеяния, равных 14 и $23,8^\circ$ (рис. 61).

Вклад каждого компонента в кривую $J(\varphi)$ смеси определенного состава может быть рассчитан с использованием экспериментальных данных для исходных компонентов. Для этого сначала необходимо определить азимутальную функцию $J(\varphi)$:

$$J_{\text{ад}}(\varphi) = J^{\text{пэ}}(\varphi) v^{\text{пэ}} + J^{\text{пп}}(\varphi) v^{\text{пп}}, \quad (4.34)$$

где $J^{\text{пэ}}(\varphi)$, $J^{\text{пп}}(\varphi)$ — функции $J(\varphi)$ для полиэтилена и полипропилена; $v^{\text{пэ}}$ и $v^{\text{пп}}$ — объемные доли компонентов. Эти функции были рас-

танты для углов рассеяния, равных 14 и 23,8°. Для каждой из них определяли величины нормировочных коэффициентов:

$$K = \frac{\int_0^{\pi/2} J_{\text{эксп}}(\varphi) d\varphi}{\int_0^{\pi/2} J_{\text{ад}}(\varphi) d\varphi} \quad (4.35)$$

Используя найденные таким образом коэффициенты, можно вычесть вклады рассеяния полиэтиленом в функцию $J(\varphi)$ для максимума 10 полипропилена и наоборот, вклад рассеяния полипропиленом в функцию $J(\varphi)$ для отражения 200 полиэтилена в их смеси:

$$J^{\text{ПЭ}^*}(\varphi) = J_{\text{эксп}}(\varphi) - K_{\text{в}}^{\text{ПП}} J^{\text{ПП}}(\varphi) \quad (4.36)$$

для $2\theta = 23,8^\circ$ и

$$J^{\text{ПП}^*}(\varphi) = J_{\text{эксп}}(\varphi) - K_{\text{в}}^{\text{ПЭ}} J^{\text{ПЭ}}(\varphi) \quad (4.37)$$

для $2\theta = 14^\circ$.

Если из полученных значений $J(\varphi)$ вычесть фон изотропного рассеяния, как показано на рис. 61 (пунктир), по формулам (4.32) и (4.33) можно рассчитать функции ориентации компонентов смеси.

4.5. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Как уже отмечалось, для полимерных смесей и сплавов в зависимости от химической природы, структурных особенностей исходных полимеров и способа приготовления композиций возможна реализация различной степени и различных уровней совмещения компонентов: от гомогенных однофазных систем до гетерофазных, в которых полностью сохраняется индивидуальная структура исходных гомополимеров.

Мы провели рентгенографические исследования структуры подобных систем. Смесевые композиции были приготовлены на основе гомополимеров различной химической природы. При получении этих систем использовались различные способы смешения компонентов.

Характеристика компонентов и режимы приготовления смесевых композиций

Система полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) — полиоксисиметилден (ПОМ) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) — ПОМ. Для приготовления этих смесей использованы полимеры со следующими характеристиками: ПЭВП — индекс расплава 4 г/10 мин, ПЭНП — индекс расплава 3,5 г/10 мин, ПОМ — характеристическая вязкость в диметилформамиде 1,06.

Смеси были получены на лабораторном экструдере с приемом экструдата на валки. Исходные компоненты в требуемом соотношении смешивались в виде порошков и загружались в камеру экструдера. При достижении температуры, равной 185°C , расплав смеси компонентов, выдавливаемый через фильеру, подавался на валки, зазор между поверхностями которых составлял 0,5 мм; температура валков поддерживалась равной 30°C . Сплавы компонентов в виде лент толщиной 0,8 мм были получены при различных скоростях выдачи расплава — от 4 до 8 мм/с.

Были приготовлены смеси, содержащие такие количества (вес. %) ПОМ:

ПЭВП — ПОМ — 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 20; 40; 60; 80; 90; 95; 97; 98; 99; 99,5; 100;

ПЭНП — ПОМ — 0; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20; 25; 50; 80; 90; 95; 97; 98; 99; 99,5; 100.

Система ПЭВП — изотактический полипропилен (ПП). Исходные компоненты имели следующие характеристики: ПЭВП — индекс расплава 4 г/10 мин, ПП — индекс расплава 3,5 г/мин.

Для приготовления смесей использовали гранулированные полимеры с диаметром гранул 1—2 мм. Смешение производилось на литевой машине со шнековой пластикацией. Температура расплава выбиралась равной минимальной температуре переработки ПП (235°C) и поддерживалась постоянной для всех образцов, отлитых в виде стандартных лопаток толщиной 3 мм в форму, температура которой (40°C) и время выдержки также были постоянными. Были приготовлены смеси, содержащие 0, 1, 2, 5, 10, 20 и 50, 80, 90, 95, 98, 99, 100 вес. % ПП.

Системы полиамид 6(П6) — полиамид 12 (П12) и П6 — полиамид 6,6 (П6,6). Для приготовления смесей были использованы промышленные полимеры: П6 — ОСТ 6—06—14—70, П12 — ТУ—6—05—081—145—72, П6,6 — ОСТ—06—369—74.

Смешение производилось на литевой машине со шнековой пластикацией. Температура расплава задавалась по минимальной температуре переработки высокоплавкого компонента и поддерживалась постоянной для образцов всех составов. Температура формы поддерживалась равной 40°C . Время выдержки образцов в форме было одинаковым для всех смесей: Смеси содержали 0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 90, 95, 97, 98, 99 и 100 вес. % П12 и П6,6.

Смеси полистирол (ПС) — полиметилметакрилат (ПММА). В качестве исходных компонентов для приготовления смесей использовали атактический ПС молекулярной массы 150 000 и атактический ПММА молекулярной массы 90 000.

Смеси были получены из раствора механической смеси полимеров в толуоле. Пленки отливали из растворов концентрации 0,01 г/мл смеси. В течение 24 ч растворитель удаляли при комнатной температуре. Остаточный растворитель удаляли вакуумированием в течение 6 ч при температуре 100°C . Толщина приготовленных таким образом пленок — около 0,05 мм.

Смеси полиэтиленгликоль (ПЭГ) — полипропиленгликоль (ППГ) и ПЭГ — полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА). Исходные компоненты смесей: ПЭГ молекулярной массы 1 000 ($t_{пл} = 39^\circ \text{C}$), ППГ молекулярной массы 1 000 (при комнатной температуре — жидкость) и ПЭГА двух молекулярных масс: ПЭГА — 2 000 ($t_{пл} = 53^\circ \text{C}$) и ПЭГА — 800 (при комнатной температуре — жидкость).

Смеси, содержащие 5, 10, 25, 50 об.% ПЭГ в ПЭГА — 800, 50% ПЭГ в ПЭГА — 2000, а также 5, 10, 50% ПЭГ в ППГ, были получены перемешиванием расплавов с помощью магнитной мешалки при 60°C в течение 4 ч.

Изучение систем

ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ

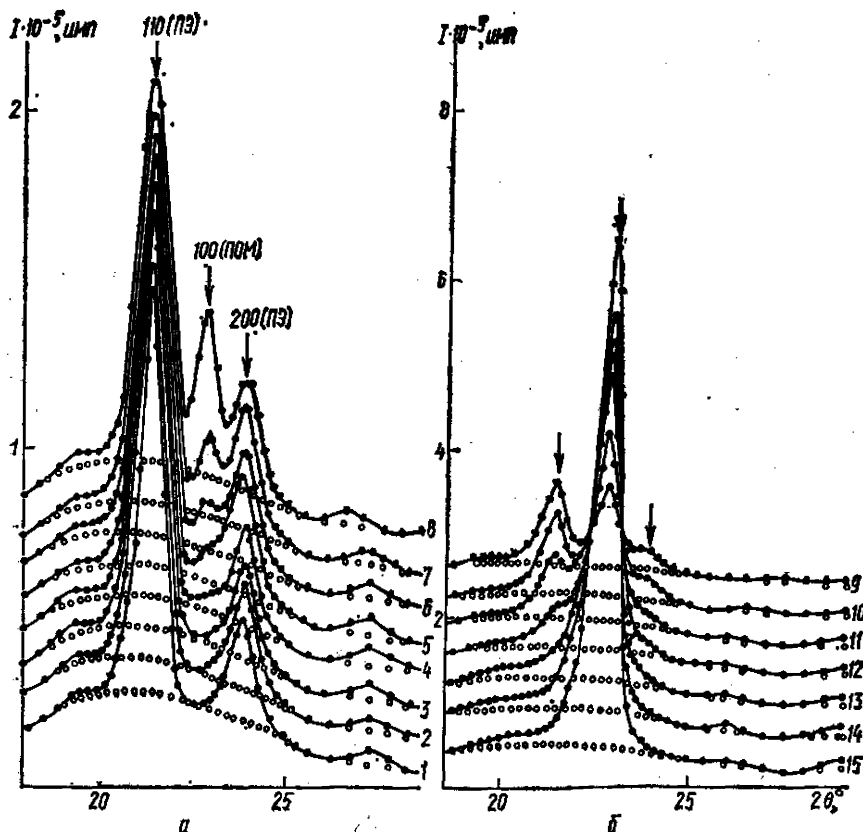
Для исследования этих смесей использовали исходные образцы экструдатов обеих систем, срезы поверхностных слоев лент экструдатов толщиной 0,2 мм и внутренние слои такой же толщины, рандомизированные образцы и образцы, предельно вытянутые при комнатной температуре и при 100°C .

Идентификация фаз. На рис. 62 приведены дифракционные кривые рандомизированных образцов обеих систем при различном содержании компонентов. Из дифрактограмм индивидуальных компонентов следует, что ПЭВП и ПЭНП кристаллизуются в орторомбической решетке с несколько различающимися параметрами [569, 570]. Эти различия выражаются в том, что положения наиболее интенсивных максимумов (100 и 200) ПЭНП сдвинуты в сторону меньших углов по сравнению с соответствующими максимумами ПЭВП, расположенными при $21,5$ и $23,8^\circ$. Это связано с большими размерами кристаллической решетки ПЭНП. Положения аморфных гало ПЭВП и ПЭНП ($19,5^\circ$) соответствуют наблюдаемым для аморфной фазы этих полимеров диффузным максимумам интенсивности [537].

Для ПОМ характерна кристаллизация в гексагональной решетке [541]. Максимум 100 этого полимера расположен при $23,9^\circ$. Аморфная фаза ПОМ находит отражение в слабом диффузном рассеянии с максимумом при 20° .

Из кривых рассеяния смесевыми композициями ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ видим, что положения кристаллических максимумов индивидуальных компонентов (на рис. 62 показаны вертикальными линиями) при формировании смесей остаются неизменными. Наиболее интенсивный рефлекс ПОМ (100) становится заметным начиная с 3% этого компонента, а наиболее интенсивный максимум ПЭ (110) — начиная с 5% ПЭ. При возрастании содержания компонентов интенсивность характеризующих их кристаллических максимумов возрастает. При этом для аморфного рассеяния смесей обеих систем также можно отметить аддитивные изменения интенсивностей аморфных гало.

Таким образом, анализ дифракционных кривых рис. 62 позволяет прийти к заключению, что в смесях ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ, содержащих от 3 до 95% ПОМ, сохраняется индивидуальность



фазового состояния компонентов. В соответствии с этим, наблюдаемые на электронно-микроскопических снимках данных систем образования размерами 1 мкм и выше [429, 520] совершенно справедливо трактуются как включения одного из компонентов в матрице другого. Однако особенности совмещения компонентов при меньших (менее 3%) концентрациях требуют дальнейшего изучения.

Структурные эффекты в смесевых композициях ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ, связанные с особенностями приготовления смесей. При рассмотрении рентгенограмм исходных экструдатов обеих смесей (см. вклейку, рис. 63) мы отметили следующие особенности структурного состояния композиций, обусловленные динамическим режимом смешения.

Для исходных экструдатов ПЭВП и ПЭНП наблюдаются характерные для них текстурные эффекты, которые заключаются в расщеплении отражения 110 ПЭ на четыре дуги и в меридиональном характере рефлекса 200 [571—574]. Аналогичная текстура видна

$I \cdot 10^{-5}, \text{u/m}$

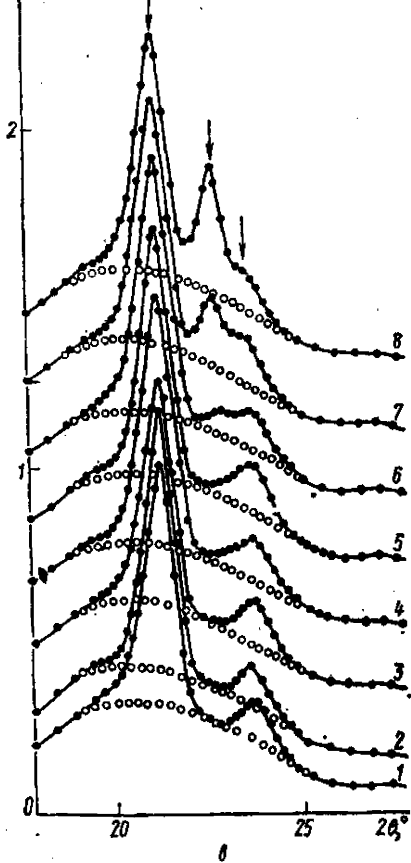


Рис. 62. Дифрактограммы рандомизированных измелчением экструдатов смесей полиэтилена с полиоксиметиленом (● — экспериментальные и ○ — аппроксимированные значения интенсивности аморфного рассеяния).

а, б — система ПЭВП — ПОМ: 1 — 100; 2 — 99,5; 3 — 99; 4 — 98; 5 — 97; 6 — 95; 7 — 90; 8 — 80; 9 — 60, 10 — 40; 11 — 20; 12 — 10; 13 — 5; 14 — 0,5; 15 — 0% ПЭВП; в — система ПЭНП — ПОМ: 1 — 100; 2 — 99; 3 — 99; 4 — 98; 5 — 97; 6 — 95; 7 — 90; 8 — 80% ПЭНП.

на рентгенограммах образцов системы ПЭВП — ПОМ, содержащих от 5 до 60% ПОМ. При 0,5% ПОМ на рентгенограммах экструдата этой смеси наблюдается высокоориентированная с-текстура ПЭВП.

В смесях ПЭНП — ПОМ при изменении концентрации компонентов также происходят текстурные изменения. С увеличением концентрации ПОМ до 10% наблюдается ухудшение исходной текстуры ПЭНП, а при концентрациях ПОМ, равных 15—25%, текстурные эффекты проявляются в большей степени, чем на рентгенограмме чистого ПЭНП.

В обеих системах при увеличении содержания ПОМ до 80% и выше отражения ПЭВП и

ПЭНП выражены в незначительной степени. Для соответствующих рентгенограмм характерен слабый экваториальный рефлекс 110 ПЭ. Во всей области концентраций смесей ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ рефлексы ПОМ имеют изотропный характер.

Из приведенных рентгенограмм видно, что для исходных экструдатов систем — ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ могут наблюдаться различные текстурные эффекты при идентичных концентрациях ПОМ. Это различие представляется особенно интересным, поскольку текстуры экструдатов чистых ПЭВП и ПЭНП имеют, в общем, сходный характер.

Известно, что ориентационное состояние кристаллитов ПЭВП и ПЭНП в значительной степени определяется режимами экструзии [573, 574]. Вязкость расплавов компонентов при одинаковой температуре максимальна у ПЭНП и минимальна у ПОМ. В таком случае постепенное увеличение количества ПОМ в смесях ПЭНП — ПОМ до 15—20% приводит к уменьшению вязкости расплава, а значит,

и к изменению режимов экструзии. Последнее находит отражение в образовании более совершенной *а*-текстуры в экструдатах этой системы при 20% ПОМ. Однако при дальнейшем возрастании содержания ПОМ условия текстурирования матрицы ПЭНП ухудшаются, поскольку ПОМ кристаллизуется раньше ПЭНП. Поэтому наблюдается уменьшение текстурных эффектов ПЭНП при 25% ПОМ и тем более при 40% ПОМ.

Образование высокоориентированной *с*-текстуры ПЭВП при малых количествах (0,5%) ПОМ и исчезновение ее при повышении концентрации этого компонента (до 3% и выше) связано, очевидно, с существенными морфологическими перестройками.

В связи с этим рассмотрим послойные рентгенограммы соответствующих экструдатов, полученные при различных режимах экструзии (см. вклейку, рис. 64). Характерная *с*-текстура ПЭВП может быть образована как в смесях с малым содержанием ПОМ, так и в чистом полимере. Последнее наблюдается при значительном увеличении скорости экструзии. Однако непременным условием образования *с*-текстуры является прием ленты экструдата на валки; при этом на рентгенограммах, полученных от внутренней ленты экструдата, *с*-текстура ПЭВП проявляется в «чистом» виде, на рентгенограммах же поверхностных слоев она не видна. Таким образом, этот эффект необходимо связывать с воздействием поверхности валков на ленту экструдата при высокой скорости поступления на них экструдированного материала. Влияние валков на формирование надмолекулярной структуры экструдата заключается в создании градиента температуры, направленного внутрь ленты экструдата, и последующей прокатке кристаллизующейся массы. В этом случае наружный слой полимерного материала кристаллизуется после соприкосновения с поверхностью валков, тогда как внутренняя часть ленты остается некоторое время в жидком состоянии вследствие слабой теплопроводности полимера. Действие валков на ленту экструдата приводит к выдавливанию из нее внутренней незакристаллизовавшейся части. Этот процесс происходит при значительных сдвиговых напряжениях и давлениях. В результате формируются определенная текстура внешней части экструдата и отличная от нее текстура внутренней части. При увеличении содержания ПОМ до 5—10%, *с*-текстура смесей ПЭВП — ПОМ не образуется, очевидно, вследствие влияния возрастающего количества включений ПОМ, которые кристаллизуются раньше, чем полиэтиленовой матрицы.

Таким образом, при получении полимерных смесей ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ по методу экструзии наблюдается существенная зависимость текстурного состояния высоковязкого компонента (в данном случае ПЭ) от режимов экструзии. Полиэтиленовая матрица в обеих системах имеет различную текстуру в зависимости от содержания ПОМ. Последнее является следствием уменьшения вязкости расплава при введении ПОМ, а также специфическими условиями прохождения застывающего расплава между валками.

Соотношение кристаллической и аморфной фаз в системах ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ. Рассмотрим зависимость степени кристалличности данных систем от соотношения компонентов. Как отмечалось выше, при анализе относительных изменений этой характеристики для получения по возможности более точных ее величин необходимо использование объективной методики разделения кристаллических и аморфных вкладов в кривую рассеяния частично кристаллическими материалами. В настоящем случае такое разделение было выполнено с помощью ЭВМ. При этом для нахождения кривой, аппроксимирующей аморфное гало, использованы значения его интенсивности в этой области углов, где кристаллические рефлексy отсутствуют. Для этих значений по методу наименьших квадратов были найдены коэффициенты полиномов, наилучшим образом аппроксимирующих аморфное рассеяние. (На рис. 62 найденные профили аморфного гало под кристаллическими максимумами показаны кружочками.)

Величины индексов кристалличности, рассчитанные по методу Метьюза [559], в зависимости от концентрации ПОМ, приведены на рис. 65. Из рисунка видно, что кристалличность смесей ПЭВП — ПОМ после введения незначительного количества (0,5%) ПОМ снижается с 54 до 51% и остается на том же уровне при увеличении содержания ПОМ до 2%. При дальнейшем увеличении концентрации ПОМ индекс кристалличности возрастает, не достигая, однако, аддитивных величин. Аналогичное падение степени кристалличности (с 69 до 66%) происходит при введении в ПОМ 0,5% ПЭВП или ПЭНП. При малых добавках ПОМ в системе ПЭНП — ПОМ не происходит заметного уменьшения степени кристалличности. Тем не менее, соответствующая концентрационная зависимость кристалличности также описывается кривой, проходящей ниже аддитивных значений. Следовательно, общей тенденцией изменения индекса кристалличности системы при образовании полимерных композиций ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ является его уменьшение (по сравнению с аддитивными значениями) на несколько процентов. Очевидно, это можно связывать с изменением кинетики кристаллизации полимеров в присутствии второго компонента и с некоторым повышением содержания неупорядоченных структур в межкомпонентных областях. Однако эти эффекты невелики. Сравнительно небольшой диапазон изменений индекса кристалличности при смешении говорит о незначительном взаимном влиянии компонентов в данных системах.

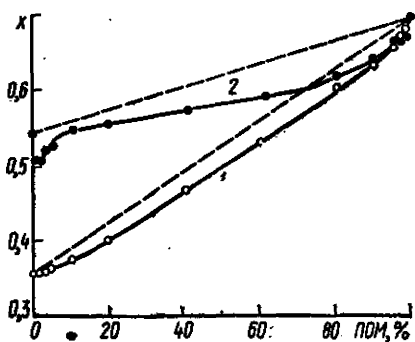


Рис. 65. Концентрационная зависимость индекса кристалличности смесей ПЭНП — ПОМ (1) и ПЭВП — ПОМ (2). Штриховыми линиями обозначены аддитивные величины.

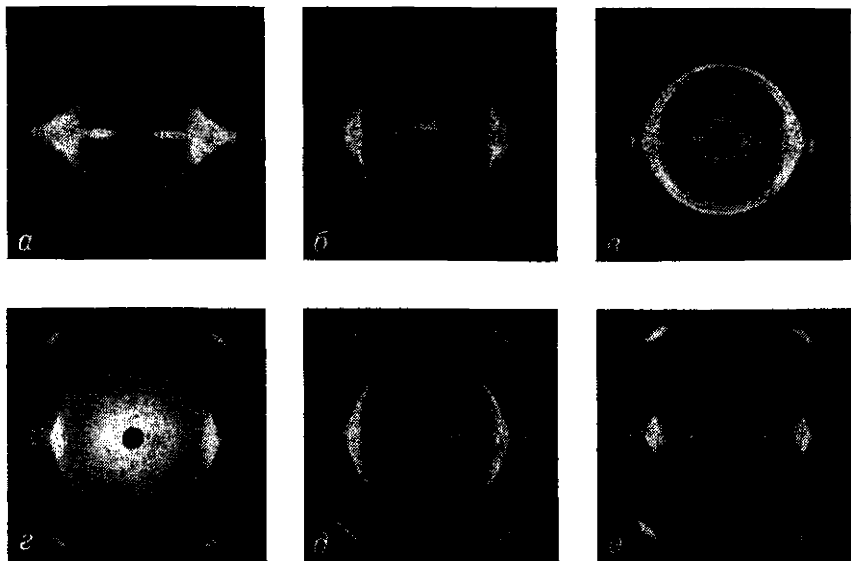


Рис. 66. Рентгенограммы смесей ПЭВП — ПОМ, вытянутых до разрыва при 100°C (направление вытяжки вертикальное):

a — 100% ПЭВП; *б* — 20; *в* — 40; *г* — 80; *д* — 90; *е* — 100 %ПОМ.

Характер распределения компонентов, межкомпонентные взаимодействия и межкомпонентные переходные слои. Рассмотрим особенности распределения и взаимного влияния компонентов в смесях ПЭВП — ПОМ, наблюдающиеся при ориентационной вытяжке композиций. Для этого воспользуемся рентгенограммами образцов данной системы, предельно вытянутых при 100°C (скорость вытяжки — 24 мм/ч). Из рентгенограмм рис. 66 видно, что гомополимеры после вытяжки переходят в высокоориентированное состояние.

Для смеси, содержащей сравнительно небольшое количество ПОМ (не выше 20%), характерно образование в результате вытяжки высокоориентированной текстуры ПЭВП. В то же время включения ПОМ при этих концентрациях остаются изотропными.

В интервале концентраций 40—80% ПОМ на соответствующих рентгенограммах наблюдаются ориентационные эффекты для обоих компонентов. При содержании ПОМ выше 60% его текстура выражена сильнее, а при меньшем содержании — слабее. Для ПЭВП наблюдается обратная картина. При содержании ПОМ до 90% и выше на рентгенограммах проявляется его высокоориентированная текстура. Но включения ПЭВП остаются изотропными.

Таким образом, в результате предельной вытяжки смесей ПЭВП — ПОМ можно наблюдать текстурные эффекты, выраженные в разной степени в зависимости от концентрации. Степень деформируемости материала включений того или иного полимера можно связывать с прочностью адгезионного контакта между компонентами.

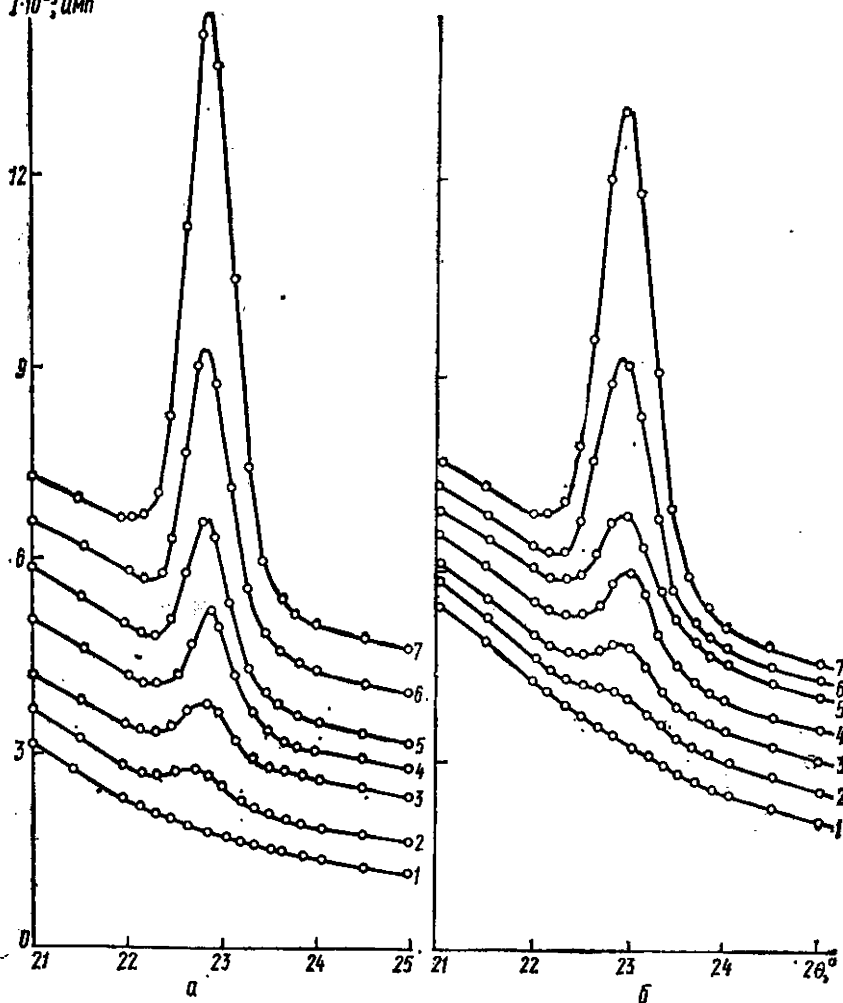
$I \cdot 10^{-3}, \text{мм}$ 

Рис. 67. Дифрактограммы ориентированных при 20° С смесях ПЭВП — ПОМ (а) и ПЭНП — ПОМ (б), полученные при меридиональном сканировании детектора: 1 — 100; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 3; 6 — 5; 7 — 10% ПОМ.

Поэтому в смесях, содержащих до 20% ПОМ, при прочном контакте следует ожидать ориентации его включений в результате вытяжки. Однако в действительности этого не происходит, равно как не наблюдается и ориентация включений ПЭВП в матрице ПОМ. Следовательно, прочность адгезионного контакта между компонентами этой смеси недостаточна для деформации материала включений.

Заметные ориентационные эффекты в материалах обоих компонентов в интервале концентраций 40—80% ПОМ в этом случае ока-

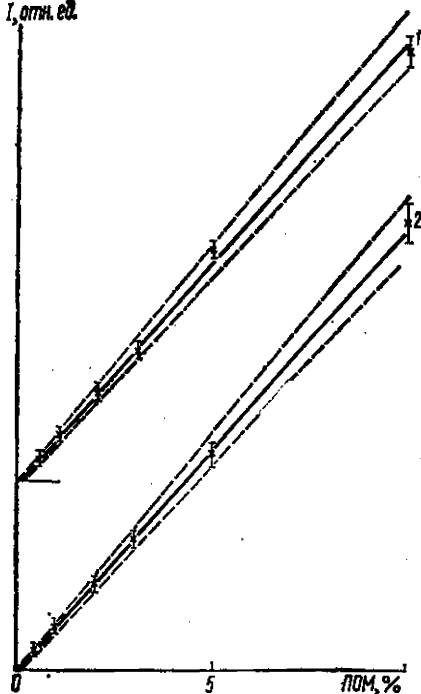


Рис. 68. Концентрационная зависимость интегральной интенсивности максимума 100 ПОМ для вытянутых образцов смесей ПЭНП — ПОМ (1) и ПЭВП — ПОМ (2).

Сплошными линиями показаны линии регрессии, штриховыми — их доверительные коридоры.

интенсивными отражениями ПЭ, которые при вытяжке стягиваются в узкие экваториальные дуги (см. с. 212, рис. 66). Следовательно, при съемке по меридиану рентгеновской картины маскирующее воздействие рефлексов 110 и 200 ПЭ на отражение 100 ПОМ устраняется. При этом максимум ПОМ можно наблюдать, начиная с 0,5% этого полимера.

Для каждого из систем ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ (рис. 67) мы получили по три набора кривых рассеяния. Интегральная интенсивность максимума 100 ПОМ в каждом наборе была определена на основании результатов машинного разделения максимума и фона. Затем с помощью статистической обработки результатов параллельных экспериментов были найдены наиболее вероятные значения интегральной интенсивности, получены уравнения регрессии для их концентрационной зависимости, доказан их прямолинейный характер и рассчитаны соответствующие доверительные коридоры (рис. 68).

зываются несовместимыми с представлениями о существовании точки обращения фаз, поскольку ориентация, как следует из приведенного выше, возможна только для компонента, образующего матрицу. Таким образом, для данной области средних концентраций характерно наличие двух взаимопроникающих матриц компонентов.

Рассмотрим теперь, на каком уровне происходит распределение полимеров в смесях в случае малых добавок одного из компонентов (ПОМ) и какова при этом протяженность межкомпонентных переходных слоев. Как уже отмечалось, на дифрактограммах рандомизированных материалов кристаллический рефлекс ПОМ становится заметным, начиная с содержания его 3%. Отсутствие ориентации материала малых добавок этого компонента при предельной вытяжке смесей позволяет применить искусственный прием контрастирования отражений 100 ПОМ.

Как следует из дифрактограмм рис. 62, данный рефлекс расположен между двумя интен-

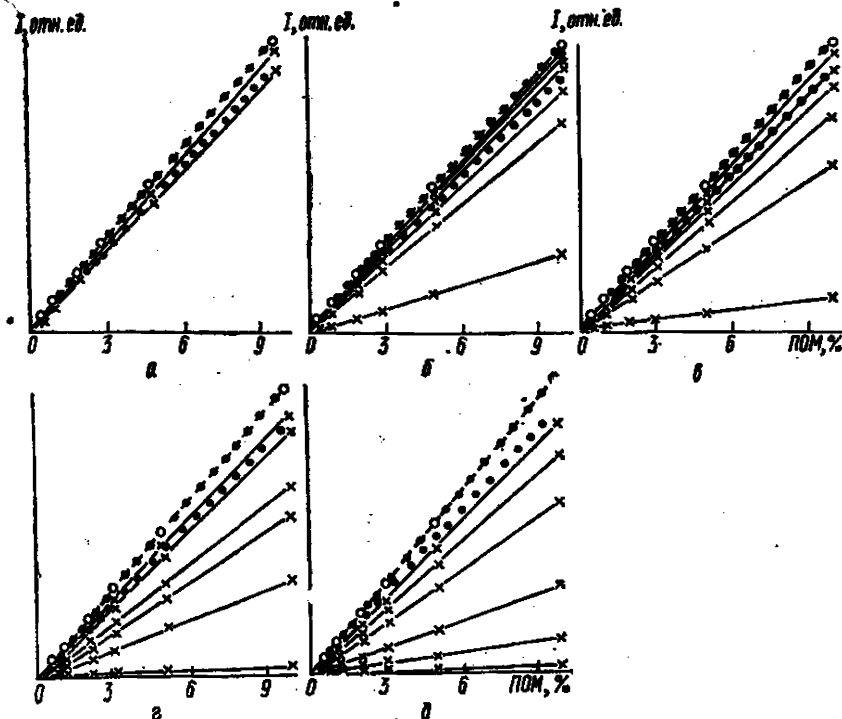


Рис. 69. Расчетные кривые для моделей включений POM в системе ПЭ — POM. Сплошные кривые — расчет для различных диаметров включений (от 0,02 до 2 мкм), штриховые — без учета граничного слоя, точки — доверительные коридоры. Толщина граничного слоя:

а — 10; б — 50; в — 100; г — 200; д — 500 Å.

Для определения толщины граничного слоя POM была использована следующая модель микрогетерогенной структуры системы: в матрице ПЭ равномерно распределены включения POM, имеющие сферическую форму и состоящие из материала, не отличающегося от чистого POM по структуре; включения POM окружены «шубой» граничного слоя. Для такой модели найдена зависимость количества POM в объемной фазе от размеров включений и от толщины граничного слоя. Если радиус включений POM равен r , а толщина граничного слоя — t , то отношение количества POM в объемной фазе к общему количеству этого полимера в данной частице можно найти из соотношения:

$$K = \frac{r^3}{(r+t)^3} \quad (4.38)$$

При отсутствии граничного слоя концентрационная зависимость интенсивности рефлексов POM описывается прямой линией с углом наклона α , зависящим от условий эксперимента. Наличие гранич-

ного слоя изменяет тангенс угла наклона этой прямой до значения $K \operatorname{tg} \alpha$. Варьируя величины r и t , можно получить набор прямых, характеризующихся различными углами наклона (рис. 69).

Рассмотрим, как будет сказываться на виде кривых рис. 69 некоторые отступления от идеальной модели, вызываемые возможной взаимной растворимостью ПОМ и ПЭ, изменением степени кристалличности ПОМ и анизодиаметричностью его включений. Очевидно, с ростом степени кристалличности при увеличении концентрации ПОМ прямые преобразуются в вогнутые кривые, а с понижением — в выпуклые. При увеличении взаимной растворимости компонентов угол наклона прямых должен уменьшаться. При отклонении формы включений от сферической влияние «шубы» возрастает, вследствие чего угол наклона прямых также должен уменьшаться.

Наиболее существенные отклонения от модели могут быть связаны с изменением размеров включений ПОМ при изменении концентрации, наблюдающемся при электронно-микроскопическом исследовании смесей ПЭВП — ПОМ. В этом случае при одинаковых толщинах граничных слоев на рис. 69 должен происходить переход от верхних кривых к нижним (с уменьшением размеров частиц при уменьшении концентрации), и точки, соответствующие различным концентрациям, будут располагаться на вогнутых кривых. Это позволяет, используя имеющиеся экспериментальные зависимости интенсивности кристаллических рефлексов ПОМ от его концентрации и доверительные значения для этих величин, оценить предельные (минимальные) размеры включений и толщину граничного слоя.

Ясно, что для больших включений ПОМ, видимых при содержании 10% этого компонента в электронном микроскопе [429, 520], влияние переходных слоев на интенсивность максимума 100 этого компонента незначительно. Таким образом, экспериментальные результаты рис. 69 при данных концентрациях должны укладываться в доверительный коридор, верхней границей которого можно считать штриховую линию. При этом реальными считают те расчетные кривые, которые не выходят за рамки соответствующего доверительного коридора, показанного на рис. 69 черными кружочками.

В результате видим, что при толщине граничного слоя, равной 10 Å, расчеты для всех диаметров частиц, начиная с 0,02 мкм и выше дают прямые, входящие в доверительный интервал. Для толщины слоя, равной 50 Å, экспериментальным данным удовлетворяют результаты расчетов, полученные для минимальных размеров включений, находящихся между 0,2 и 0,4 мкм (см. рис. 71, б). При $t = 100$ Å соответствующий диаметр должен приближаться к 1 мкм, а при $t = 200$ Å он не может быть меньше 1 мкм, тогда как при $t = 500$ Å размеры включений должны быть не меньше 2 мкм. Однако в электронно-микроскопических исследованиях при концентрации ПОМ, равной 3%, размеры его включений были порядка десятых долей микрометра. Эти данные сопоставимы с толщиной граничных слоев, меньшей 500 Å. Необходимо учитывать, что модельные расчеты были выполнены без учета возможной анизодиаметрич-

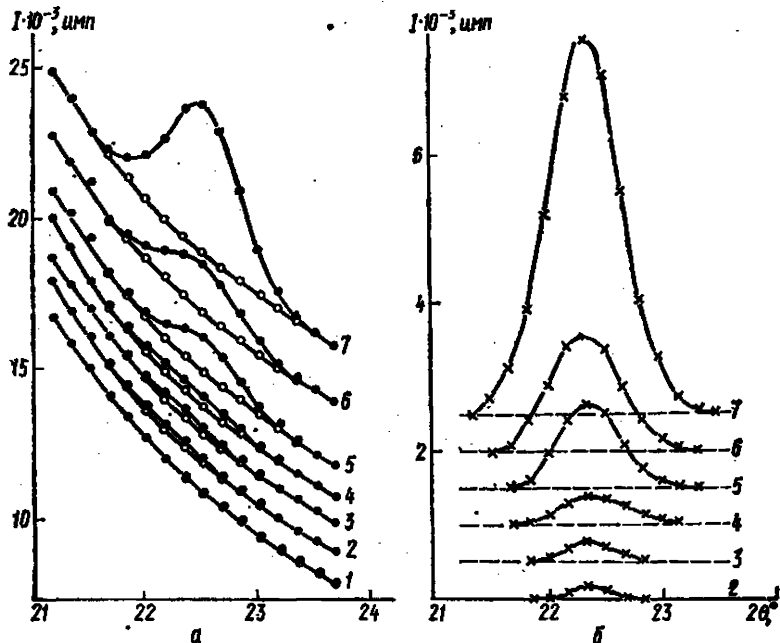


Рис. 70. Дифрактограммы смесей ПЭВП — ПОМ, полученные при 145°C : а — экспериментальные значения (●) и рассеяние расплава ПЭВП (○); б — результат вычитания из рассеяния расплава ПЭВП из экспериментальной кривой: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 0,5; 5 — 1,0; 6 — 2,0; 7 — 8,0% ПОМ.

ности частиц, уменьшения их степени кристалличности и взаимной растворимости компонентов в переходных слоях. Эти факторы способствовали бы уменьшению угла наклона прямых на рис. 69. В результате может оказаться, что расчетные данные для $t = 200 \text{ \AA}$ и диаметров включений порядка 1 мкм выйдут из доверительного коридора экспериментальных величин. С учетом таких факторов, наиболее реальной представляется модель микрогетерогенной структуры систем на основе частично кристаллических полимеров ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ со следующими ограничениями: толщина граничного слоя ПОМ — не более $50\text{--}100 \text{ \AA}$ при размерах включений не менее $0,2\text{--}0,4 \text{ мм}$.

Рассмотрим теперь особенности гетерогенной структуры таких систем при повышенных температурах, в состоянии расплава одного и обоих компонентов, т. е. когда на процессы взаимного растворения компонентов не оказывает влияния их кристаллизация.

На рис. 70, а приведены участки дифракционных кривых системы ПЭВП — ПОМ, полученных при 145°C в условиях, благоприятных для проявления кристаллического максимума 100 ПОМ, поскольку маскирующие его рефлексы 110 и 200 ПЭВП исчезают вследствие плавления полиэтилена. На правом склоне диффузного максимума расплава ПЭВП при всех исследуемых составах можно

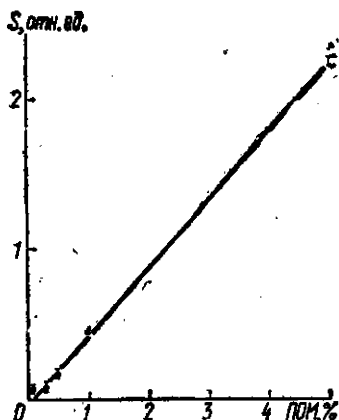


Рис. 71. Концентрационная зависимость интегральной интенсивности максимума 100 ПОМ в его смесях с ПЭВП при 145° С.

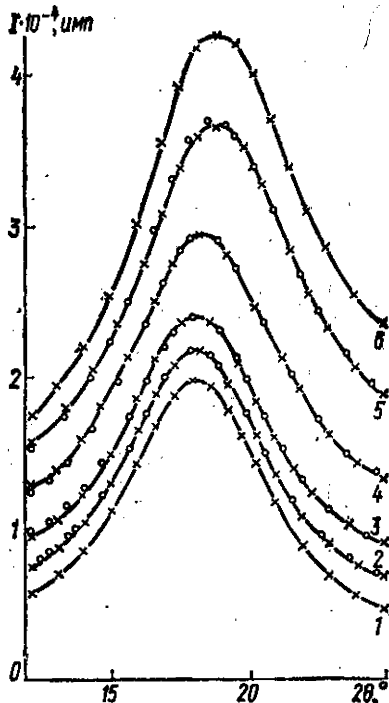


Рис. 72. Дифрактограммы смесей ПЭВП — ПОМ при 180° С (x — экспериментальные значения, o — аддитивные величины): 1 — 100% ПЭВП; 2 — 0,5; 3 — 5; 4 — 40; 5 — 80; 6 — 100% ПОМ.

видеть кристаллический рефлекс ПОМ. После вычитания из кривых рис. 70, а рассеяния ПЭВП остается только вклад, обусловленный кристаллическим максимумом 100 ПОМ (рис. 70, б). Концентрационная зависимость интегральной интенсивности этих максимумов (рис. 71) хорошо описывается прямой линией. Следовательно, при 145° С система представляет собой устойчивую взвесь кристаллических включений ПОМ в среде жидкого ПЭВП. Из рис. 70, б видим, что положение максимума кристаллического ПОМ и его полуширина сохраняются постоянными во всем диапазоне исследуемых концентраций, т. е. в окружении жидкого ПЭВП структурное состояние включений ПОМ не изменяется. Чтобы наблюдалось подобное явление, кристаллические включения ПОМ должны иметь размеры, значительно превышающие размеры кристаллитов.

Из сохранения прямолинейного характера концентрационной зависимости интегральной интенсивности рефлекса 100 ПОМ при переходе к смеси с жидкой матрицей ПЭВП можно сделать вывод, что в таком состоянии размеры включений и толщина граничного слоя ПОМ сохраняют значения, найденные для смеси кристаллических компонентов.

На рис. 72 представлены в абсолютной шкале дифракционные кривые, полученные для исходных полимеров и смесей ПЭВП — ПОМ в широком диапазоне составов при 180° С, т. е. в состоянии

расплава обоих компонентов и соответствующие аддитивные значения. Из рисунка видно, что во всей области составов аддитивные кривые практически совпадают с экспериментальными. Этот очень важный результат говорит прежде всего о том, что в жидком состоянии структурная индивидуальность компонентов сохраняется, т. е. расплавы смесей ПЭВП — ПОМ представляют собой жидкие эмульсии. Известно, что процессы смешения компонентов (если они возможны) начинаются на межкомпонентных границах. В настоящем эксперименте производилась длительная выдержка смеси при 145 и при 180° С, способствующая протеканию явлений взаимной диффузии. Из аддитивности кривых рассеяния расплавов смесей следует, что зона контакта различных полимеров является устойчивой не только для случая кристалл ПОМ — расплав ПЭВП, но и в состоянии расплава обоих компонентов. Является очевидным, что в расплавах смесей ПЭВП — ПОМ взаимодиффузия компонентов представляется маловероятной.

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что данные смеси полимеров можно рассматривать во всем температурном интервале их существования как гетерогенные системы, в которых отсутствуют явные признаки со-
вмещения на межкомпонентных границах.

Изучение системы ПЭВП — ПП

Для исследования использовали срезы толщиной 0,5 мм, полученные с поверхностного слоя и центральной части исходных лопаток; пластины одинаковой толщины ($4 \pm 0,1$ мм), отоженные при 180° С в течение 0,5 ч; образцы предельно вытянутые при комнатной температуре и при 100° С с последующей закалкой в воде при 0° С, исходные и рандомизированные.

Идентификация фаз системы. На дифракционных кривых изотропных отоженных образцов системы ПЭВП — ПП (рис. 73) в рассматриваемом интервале углов для ПЭВП наблюдаются два интенсивных отражения: 110 (21,5°) и 200 (23,8°), характерные для орторомбической решетки этого полимера [540]. Картина рассеяния ПП в данном случае характеризуется четырьмя интенсивными рефлексами: 110 (13,8°), 040 (15,8°), 130 (18,5°) и 111 (21,5°). Это говорит о кристаллизации ПП в моноклинной решетке [575, 576].

Из приведенных дифрактограмм видно, что о структурном состоянии ПП в изотропных смесях с ПЭВП можно судить на основании трех первых отражений, а о структурном состоянии ПЭВП в смесях с ПП — по рефлексу 200 этого полимера. (Положения максимумов данных отражений на дифрактограммах рис. 74 указаны вертикальными линиями.) Кристаллические рефлексы индивидуальных компонентов кривых смесей можно видеть вплоть до их минимальных концентраций (1—2%). Положения и полуширины соответствующих дифракционных максимумов не зависят от состава поли-

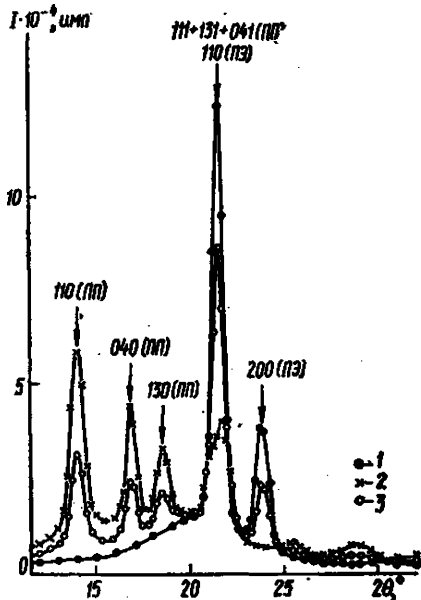


Рис. 73. Дифрактограммы изотропных отожженных образцов исходных компонентов ПЭ (1), ПП (2) и их смесей 1 : 1 (3).

данным методом, можно наблюдать более выраженную ориентацию кристаллитов ПЭВП и ПП. Таким образом, при литье полимеров под давлением, так же как и при их экструдировании, образуется характерная многослойная структура. Однако это явление в некоторой степени противоположно наблюдаемой при экструзионном методе приготовления смесей поперечной макронеоднородности: ярко выраженной ориентации внутренней части ленты экструдата при существенно меньшей ориентации наружных слоев. Причину подобных различий следует искать в том, что при литье под давлением в отличие от экструзии с приемом на валки внутренние слои лопаток кристаллизуются без влияния каких-либо ориентирующих сдвиговых напряжений. А условия кристаллизации наружных слоев в обоих случаях различаются незначительно. В результате этого в наружных слоях исходных лопаток текстурные эффекты проявляются в большей мере, чем в их центральной части. Характерными для данной системы представляются также следующие два факта: во-первых, отмеченные ориентационные эффекты в равной мере проявляются для обоих компонентов смесей; во-вторых, изменение состава смесей не оказывает существенного влияния на текстурные характеристики исходных образцов. Надо полагать, что эти особенности смесевых композиций ПЭВП — ПП обусловлены соизмеримой вязкостью расплавов компонентов.

мерных композиций; сохранение неизменности этих параметров говорит о том, что во всей исследованной области составов в смесях ПЭВП — ПП происходит раздельная кристаллизация компонентов. В этом отношении данная система близка к рассмотренным выше системам ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ.

Структурные эффекты, связанные с приготовлением смесей. Мы получили рентгенограммы поверхностных слоев и материала центральной части исходных лопаток (см. вклейку, рис. 75). Для центральной части этих образцов характерны слабо выраженные текстурные эффекты. Можно отметить, что в этом случае как в гомополимерах, так и в смесях кристаллические области ПЭВП и ПП ориентированы практически случайным образом. В то же время, в поверхностных слоях образцов, приготовленных

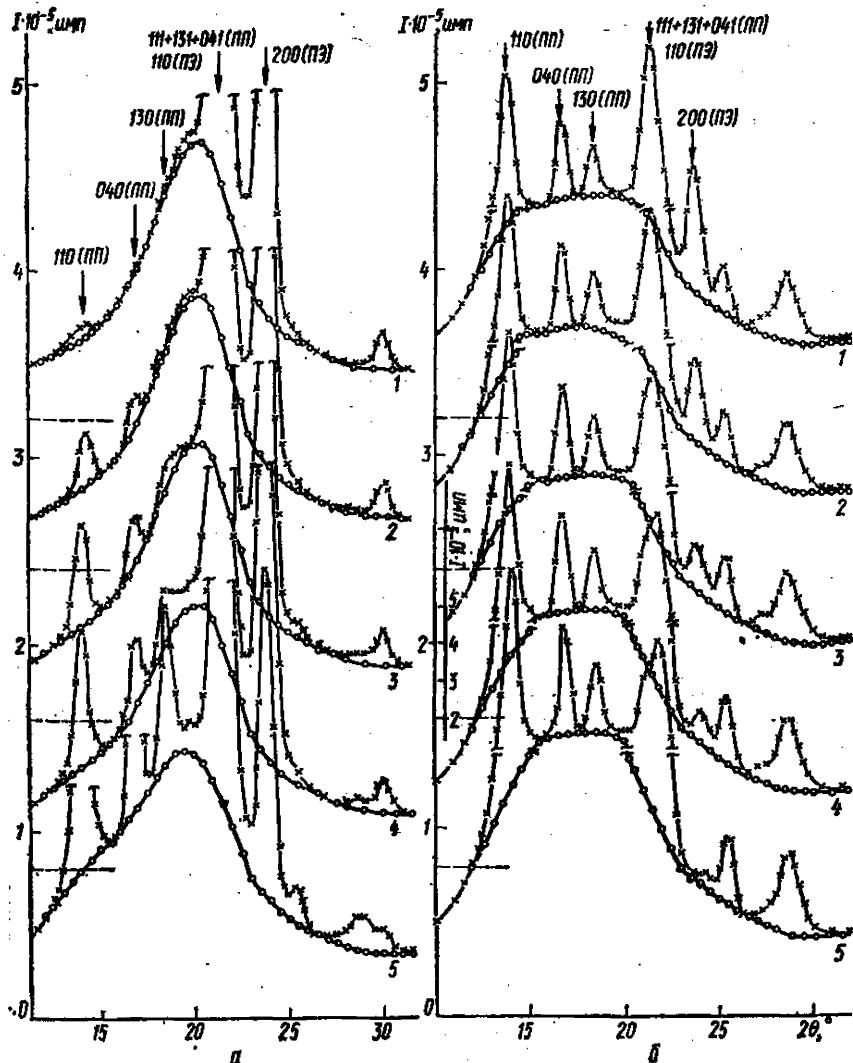


Рис 74. Дифрактограммы изотропных отожженных образцов смесей ПЭВП — ПП: а: 1 — 98; 2 — 95; 3 — 90; 4 — 80; 5 — 50% ПЭ; б: 1 — 20; 2 — 10; 3 — 5; 4 — 2; 5 — 0% ПЭ.

Степень кристалличности изотропных смесей системы ПЭВП — ПП. Абсолютная суммарная степень кристалличности смесей данной системы (рис. 76) определялась по данным, представленным на рис. 73 и 74, в соответствии с методикой, изложенной в параграфе 4.4 настоящей главы. Приближенную информацию о соотношении фаз в системе ПЭВП — ПП дают приведенные на этом рисунке значения степени кристалличности отдельных компонентов в сме-

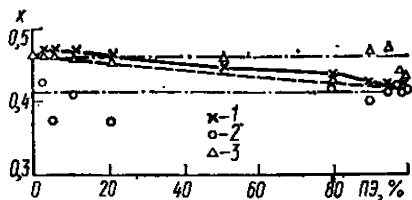


Рис. 76. Концентрационная зависимость абсолютной суммарной степени кристалличности смесей ПЭВП — ПП (1) и абсолютной кристалличности индивидуальных компонентов — ПЭВП (2) и ПП (3). (Штриховой линией обозначены аддитивные значения кристалличности смесей, штрих-пунктирными — уровни кристалличности исходных компонентов.)

в смеси приближенно оценить кристалличность компонента.

Из рис. 76 следует, что суммарная степень кристалличности изотропных образцов имеет незначительные отличия от аддитивных величин. Экспериментальные значения, как правило, превышают соответствующие аддитивные, причем в области средних концентраций превышения максимальны.

Этот результат интересно сопоставить с данными по степени кристалличности этилен-пропиленовых сополимеров [577]. При большой длине блоков для подобных систем справедливы те же закономерности фазового разделения, что и для полимерных смесей [578].

При уменьшении длины звеньев одинаковой химической природы совмещение в сополимерах осуществляется независимо от того, возможен ли этот процесс в аналогичных смесях, происходит ли так называемое вынужденное совмещение компонентов. Изучение этилен-пропиленовых сополимеров показывает, что по мере приближения распределения гомополимерных единиц к статистическому происходит резкое уменьшение степени кристалличности в системе [577].

Как видим, степень кристалличности исследуемых смесей гомополимеров во всей области составов не проявляет тенденции к понижению. Это, без сомнения, подтверждает факт полного фазового разделения ПЭВП и ПП.

Значения степени кристалличности индивидуальных компонентов позволяют установить, происходит ли изменение этих характеристик с изменением соотношения компонентов в системе. Из рис. 76 видно, что в целом концентрированные зависимости кристалличности компонентов смесей можно аппроксимировать прямыми линиями, соответствующими уровням кристалличности исходных полимеров. Это является важным аргументом в пользу того, что фазовое состояние отдельных компонентов смесей ПЭВП — ПП не зависит от присутствия другого компонента.

всех исследованных составов. Эти величины оценивали на основании данных по интегральной интенсивности рефлексов 200 ПЭВП и 110 ПП, для чего значения интегральной интенсивности соответствующих максимумов исходных компонентов сопоставляли со значениями их абсолютной кристалличности, определенными по методу Германса — Вейдингера. При этом получали постоянный для каждого компонента коэффициент, позволяющий по интегральной интенсивности соответствующего макси-

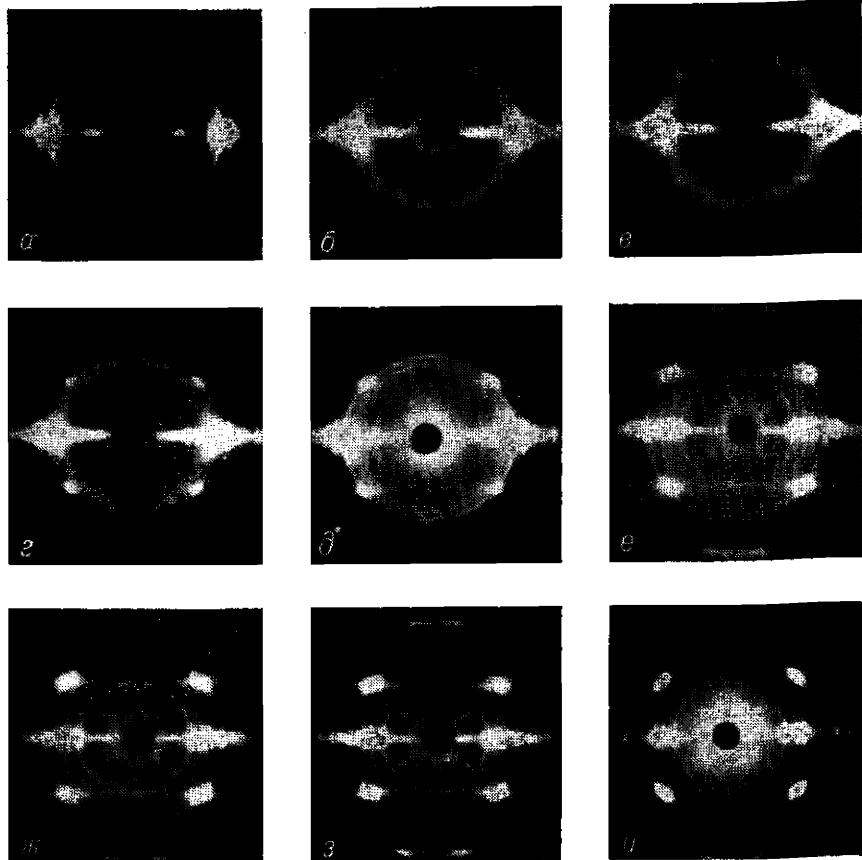


Рис. 77. Рентгенограммы смесей ПЭВП — ПП, предельно вытянутых при 20° С с последующим отжигом в изометрическом режиме при 100° С (направление вытяжки вертикальное):

а — 100% ПЭВП; б — 2; в — 5; г — 10; д — 50; е — 80; ж — 95; з — 98; и — 100% ПП.

Межкомпонентные взаимодействия в смесях ПЭВП — ПП, связанные с процессами вытяжки и термоусадки. Из рентгенограмм смесей, вытянутых при комнатной температуре (рис. 77), видно, что в результате ориентационной вытяжки в смесях всех составов происходит совместная деформация компонентов. Об этом наглядно свидетельствуют экваториальный характер отражения 200 ПЭВП и расщепление четвертого рефлекса ПП на четыре дуги, заметное уже при минимальных концентрациях ПП.

Аналогичный результат был получен японскими авторами для смесей средних составов (0; 12,5; 25; 37,5; 50% каждого компонента) данной системы [579]. Очевидно, при интерпретации этих фактов необходимо исходить из представлений о существенно различных причинах совместной ориентируемости компонентов в области сред-

них концентраций и в области малых добавок. В первом случае этот эффект наблюдается даже в системах с низким уровнем адгезионных взаимодействий (система ПЭ — ПОМ) и связан с явлением расширения области инверсии фаз, характерным для полимерных смесей. В случае малых добавок совместная ориентируемость компонентов связана с реализацией более или менее «чистой» передачи растягивающих усилий от матрицы на материал включений через межкомпонентную область. Очевидно, для передачи больших растягивающих усилий от матрицы к включениям прочность адгезионного контакта должна быть сопоставима с прочностью материала матрицы и включений. Поэтому факт совместной ориентируемости матрицы и частиц дисперсной фазы при малых концентрациях ПЭВП и ПП очень показателен.

Известно, что одним из наиболее характерных свойств высокополимеров является способность фрагментов различных макромолекул образовывать сетку молекулярных зацеплений, способствующих передаче усилий от одной молекулярной цепи к другой. Этим объясняется проявление высокоэластических свойств аморфных полимеров. В частично кристаллических полимерах передача растягивающих усилий по всему объему полимера связана с наличием макромолекул, общих для различных кристаллических образований (так называемых проходных цепей). Прочность соответствующих высокоориентированных материалов обусловлена способностью таких молекул выдерживать ту или иную нагрузку [581, 583].

Аналогичные представления о молекулярных цепях, общих для матрицы и включений, позволяют объяснить существование прочного контакта между компонентами системы ПЭВП — ПП. Учитывая полученные данные об особенностях процессов ориентационной вытяжки, рассмотрим результаты изучения концентрационных зависимостей степени кристалличности смесей и функций ориентации компонентов смесей, вытянутых при разных температурах.

На рис. 78 показаны дифракционные кривые рандомизированных образцов смесей, вытянутых при комнатной температуре и при 100°С. Как видим, в результате холодной вытяжки (рис. 78, а) кристаллические рефлексы ПЭВП и ПП становятся гораздо шире, чем на кривых для отожженных образцов (рис. 78, б). Это является следствием увеличения дефектности кристаллических областей компонентов, т. е. возрастания величины искажений второго рода и находится в полном соответствии с представлениями о переходе от совершенной ламеллярной организации макромолекул изотропных отожженных образцов к дефектной микрофибриллярной структуре высокоориентированных полимеров [583—585].

Естественно, что в данном случае интересно определить, в какой степени сохраняется характер подобного перехода для обоих компонентов смеси при различном их содержании.

В отличие от холодной вытяжки, ориентация при 100°С приводит к тому, что дифрактограммы (рис. 78, б) становятся близкими к кривым рассеяния изотропными образцами. Образующаяся при

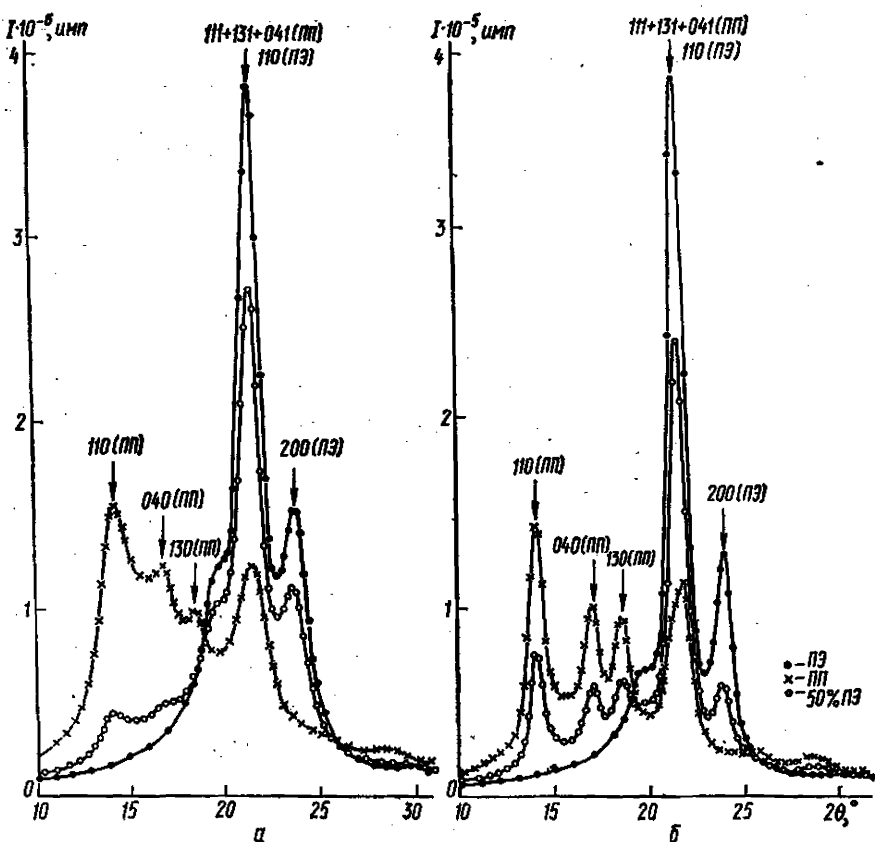


Рис. 78. Дифрактограммы рандомизированных измельчением смесей ПЭВП — ПП, ориентированных при 20° (а) и 100° С (б).

этом высокоориентированная структура смесей является довольно совершенной. Эти качественные данные подтверждаются результатами определения степени кристалличности высокоориентированных смесей (рис. 79). Сопоставление данных рис. 76 и 79 показывает, что степень кристалличности изотропных образцов незначительно превышает степень кристалличности образцов, полученных при высокотемпературной вытяжке. Однако в случае ориентированных образцов наблюдаются намного большие отклонения экспериментальных значений кристалличности от аддитивных. При определенных концентрациях компонентов экспериментальные значения степени кристалличности вытянутых при 100° С образцов даже превосходят соответствующие данные для изотропных образцов. Очевидно, это связано с особенностями рекристаллизационных процессов, протекающих в высокоориентированной гетерогенной системе при охлаждении в изометрическом режиме.

Холодная вытяжка в отличие от высокотемпературной приводит к резкому снижению степени кристалличности индивидуальных компонентов и их смесей. Однако в данном случае также наблюдается характерное для системы ПЭВП — ПП превышение экспериментальных значений степени кристалличности над аддитивными величинами. Наиболее заметным этот эффект становится в области малых добавок ПП. Наблюдаемые значения степени кристалличности смесей ПЭВП — ПП подтверждают образование в результате холодной вытяжки дефектной структуры в материале обоих компонентов. В таком случае положительные отклонения экспериментальных величин степени кристалличности от аддитивных в области малых добавок ПП можно связать с отставанием ориентации материала полиэтиленовой матрицы.

Сравнение концентрационных зависимостей функций ориентации компонентов смесей, вытянутых при комнатной температуре и при 100° С (рис. 80), показывает, что в результате холодной вытяжки материал малых добавок ПЭВП и ПП ориентирован, как правило, в меньшей степени, чем при вытяжке чистых компонентов. В то же время высокотемпературная вытяжка не вызывает заметного различия функций ориентации чистых компонентов и включений дисперсной фазы. Очевидно, в последнем случае обеспечивается равномерная ориентация материала обоих компонентов, а при холодной вытяжке прочность адгезионного контакта ниже когезионной прочности материала включений и недостаточна для достижения одинаковой деформируемости материала дисперсной фазы и матрицы смесевой композиции.

В свете изложенного представляется интересным ориентационное поведение материала компонентов данной системы при реализации процесса в некотором смысле противоположного ориентационной вытяжке, а именно

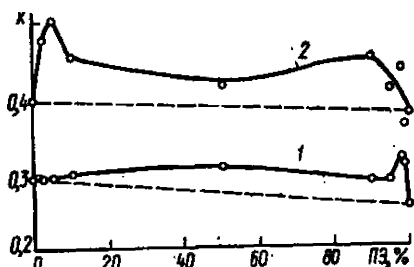


Рис. 79. Концентрационная зависимость абсолютной суммарной степени кристалличности ориентированных при 20°С (1) и при 100°С (2) смесей ПЭВП — ПП. (Штриховой линией обозначены аддитивные значения.)

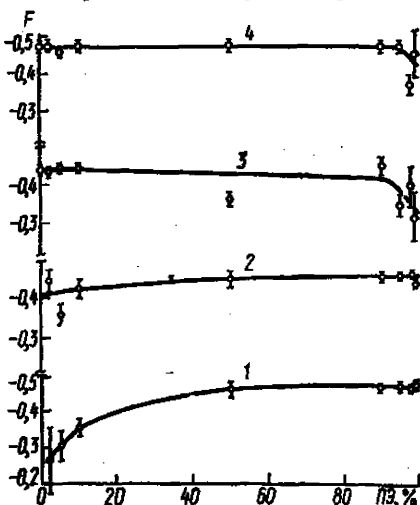


Рис. 80. Концентрационная зависимость функций ориентации компонентов смесей ПЭВП — ПП: 1, 2 — ПЭВП; 3, 4 — ПП (1, 3 — вытяжка при 20°С, 2, 4 — при 100°С).

при терморелаксационной усадке смесей [586]. Рассмотрим сначала особенности этого процесса на «макроскопическом» уровне.

На рис. 81 показаны температурные зависимости термоусадки ориентированных смесей ПЭВП — ПП (отношение l/l_0 , где l — длина образца после термообработки, l_0 — длина исходного образца). Приведенные кривые можно условно разделить на три семейства, в зависимости от состава смеси: 0—20, 80—95 и 98—100% ПЭВП. Для каждого из них характерен определенный вид температурной зависимости l/l_0 :

для первого семейства вид кривых близок к наблюдаемым для ПП, для второго (80—95% ПЭВП) — соответствует промежуточному между ПП и ПЭВП, а для третьего — идентичен наблюдаемому для ПЭВП.

Для смесей, содержащих более 80% ПП, характерно наличие матрицы этого полимера и распределенных в ней включений второго компонента. В процессе отжига при температурах 130—160°С эти включения находятся в жидком состоянии. На рентгенограммах (рис. 82, см. вклейку) можно заметить отличия структурного состояния дисперсных включений ПЭВП в смеси и чистого ПЭВП. Во-первых, в чистом ПЭВП практически полная разориентация наступает в результате отжига при 130°С и выше, тогда как включения этого полимера в матрице ориентированного ПП сохраняют четко выраженную текстуру даже после отжига при 140°С. Таким образом, ориентированный ПП «держит» включения ПЭВП также в ориентированном состоянии. Во-вторых, отжиг при температурах, превышающих температуру плавления ПЭВП, приводит к переориентации кристаллитов во включениях этого полимера. При этом дуги рефлекса 110 ПЭВП перемещаются с экватора рентгенограммы в азимутальное положение, соответствующее расположению дифракционных дуг отражения 111 ПП, в результате чего происходит наложение этих рефлексов. Этот эффект аналогичен эпитаксиальной кристаллизации ПЭВП на поверхности высокоориентированного ПП.

Сохранение текстуры ПЭВП при отжиге до 140°С является характерным и для смесей, содержащих 50% этого полимера. Однако в последнем случае текстурные эффекты выражены не так отчетливо, как при малых добавках ПЭВП. Не наблюдается также переориентация кристаллитов ПЭВП в результате отжига выше температуры его плавления. К особенностям данной смеси можно отнести и ухудшение текстуры ПП по сравнению с чистым полимером в результате отжига при 130 и 140°С.

Большой интерес представляют рентгенограммы смесей, содержащих от 5 до 20% ПП. Кривые термоусадки соответствующих

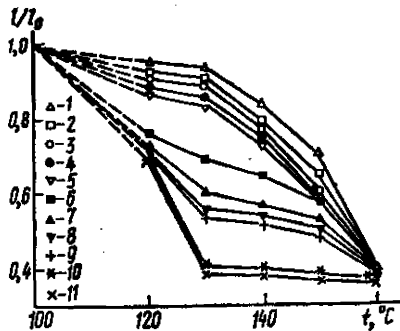


Рис. 81. Зависимость усадки от температуры отжига при различных составах смесей ПЭВП — ПП:

1—100; 2—98; 3—95; 4—90; 5—80; 6—50; 7—20; 8—10; 9—5; 10—1; 11—0% ПП.

составов представляют обособленное семейство, для которого характерно резкое снижение термоусадки по сравнению с чистым ПЭВП. На рентгенограммах смесей этих составов можно отметить сохранение ориентационных эффектов в матрице ПЭВП вплоть до отжига при 140°C . Очевидно, большая устойчивость этих смесей в отношении усадки при отжиге связана с тем, что высокоориентированные включения ПП «держат» прилегающие области расплавленного ПЭВП в состоянии, характерном для высокоориентированного полимера. Причем, сравнительно небольшое содержание включений ПП, необходимое для проявления этого эффекта (5%), говорит о том, что влияние межкомпонентных взаимодействий в системе ПП — ПЭВП распространяется на весь объем материала матрицы. На рентгенограммах смеси, содержащей 20% ПП, текстурные эффекты проявляются в большей степени, чем на рентгенограммах смеси с 5% ПП. Очевидно, это связано с меньшими расстояниями между ориентированными включениями ПП и, следовательно, с большим взаимодействием их между собой. Можно полагать, что вблизи межкомпонентных границ макромолекулы ПЭВП при любом содержании ПП удерживаются в ориентированном состоянии. Однако при малом содержании ПП из-за слабости взаимодействия ориентированных включений ПП через матрицу ПЭВП наступает макроскопическая разориентация этих включений. В результате этого в смеси, содержащей 2% ПП, ориентационные эффекты при термообработке полностью идентичны таковым в чистом ПЭВП. Термоусадка данной смеси соответствует кривой термоусадки чистого ПЭВП.

Таким образом, совместная ориентация компонентов в ориентированных смесях ПЭВП — ПП, количественные характеристики структурного состояния ориентированных систем (степень кристалличности и функции ориентации), а также особенности процессов термоусадки и иллюстрирующие их рентгенограммы свидетельствуют об интенсивных межкомпонентных взаимодействиях в данной системе. Этим система ПЭВП — ПП существенно отличается от ранее рассмотренной системы на основе ПЭ и ПОМ.

Если связывать наличие интенсивных взаимодействий между компонентами с реализацией протяженных межфазных слоев, то последние должны, очевидно, давать вклад в картину дифракции смесей, приводя к отклонениям рассеянной интенсивности от аддитивных величин.

Анализ кривых рассеяния расплавами системы ПЭВП — ПП в рамках аддитивных вкладов компонентов. При обычных температурах смеси ПЭВП — ПП представляют собой четырехфазные системы, поскольку индивидуальность кристаллических и аморфных фаз характерна для обоих компонентов [579, 580]. Рассматривая такие смеси как системы с диффузионно размытой межкомпонентной границей, следует ожидать, что диффузность границ должна быть максимально выражена при повышенных температурах, в состоянии расплава одного или обоих компонентов.

$I \cdot 10^{-4}, \text{w/m}$

×-1
○-2
△-3

10

5

0

 α $I \cdot 10^{-4}, \text{w/m}$

9

6

3

0

 θ

20

25

28,5°

Рис. 83. Дифрактограммы ПЭВП (а) и ПП (б), полученные при различных температурах:

1 — 20; 2 — 145; 3 — 180° С.

На дифрактограммах ПЭВП (а) и ПП (б), полученных при температурах 20, 145 и 180° С (рис. 83), видно, что картина рассеяния ПЭВП при 145° С характеризуется диффузным гало с вершиной при $2\theta = 18,7^\circ$. При увеличении температуры до 180° С вершина гало сдвигается в сторону меньших углов ($2\theta = 18,25^\circ$). Соответствующие температурные изменения в случае ПП находят выражение в сдвиге его кристаллических рефлексов в сторону меньших углов дифракции (145° С) и в появлении вместо них диффузного гало с максимумом при $2\theta = 14,2^\circ$ (180° С). Таким образом, при 145° С картины рассеяния ПЭВП и ПП существенно различаются, при 180° С наблюдаются довольно большие различия в положении диффузных дифракционных максимумов. Это означает, что для смесей ПЭВП — ПП вклады неаддитивного рассеяния в дифракционные кривые можно легко идентифицировать при сопоставлении с соответствующими данными, рассчитанными в приближении аддитивности.

Дифракционные кривые для смеси, содержащей 10% ПП, полученные при 20, 145 и 180° С (рис. 84, а) показывают, что при 145° С кристаллические рефлекс ПЭВП исчезают и на фоне диффузного гало этого полимера проявляются кристаллические рефлекс ПП. На основании приведенной выше картины рассеяния нельзя сразу и определенно ответить на вопрос о том, образуют ли аморфные области компонентов сплошные фазы или же характер агрегации

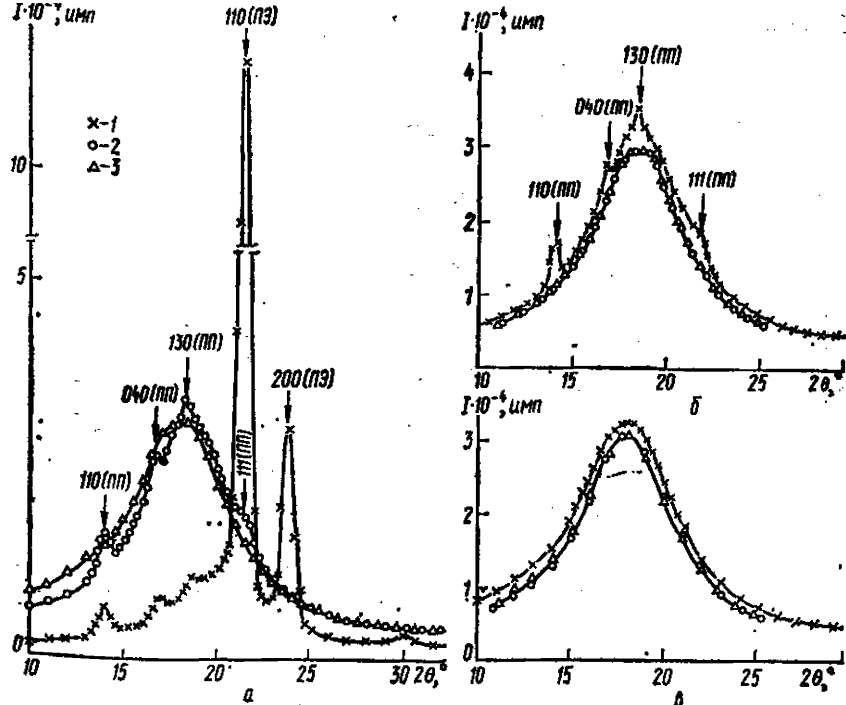


Рис. 84. Дифрактограммы смеси ПЭВП с 10% ПП:

а — исходные кривые, полученные при температурах: 1 — 20; 2 — 145; 3 — 180° С; б, в — сопоставление разностной кривой, полученной после вычитания рассеяния ПП из дифрактограммы смеси, с профилем рассеяния чистым ПЭВП при данной температуре (а — 145° С, б — 180° С): 1 — дифрактограмма смеси; 2 — разностная кривая; 3 — профиль рассеяния ПЭВП.

компонентов, наблюдаемый в твердом состоянии, сохраняется в состоянии расплава ПЭВП. Тем более трудно сказать, велика ли доля межкомпонентных областей в общем объеме гетерогенной системы. Однако если из рассеяния исследуемой при 145° С смеси, содержащей 10% ПП, вычесть вклад рассеяния этим полимером, разностную кривую можно сопоставить с профилем рассеяния чистым ПЭВП при данной температуре. Естественно, что если для данной смеси при 145° С характерна общая аморфная база компонентов, то соответствующие профили рассеяния должны существенно различаться. Различия сопоставляемых профилей разностной кривой и кривой рассеяния чистого ПЭВП следует ожидать при фазовом разделении компонентов, сопровождающемся образованием протяженных межкомпонентных слоев.

На рис. 84, б видим, что разностная кривая исследуемой смеси полностью воспроизводит кривую рассеяния жидким ПЭВП. Следовательно, в состоянии расплава ПЭВП в системе ПЭВП — ПП сохраняется полная сегрегация компонентов. При этом доля межкомпонентных областей в объеме гетерогенной системы очень мала.

При повторении подобного эксперимента для расплава обоих компонентов при 180°C (рис. 84, в) в результате вычитания из кривой рассеяния расплавом смеси с 10% ПП кривой рассеяния жидким ПП получаем разностную кривую, которая в хорошем приближении воспроизводит профиль рассеяния жидким ПЭВП при 180°C .

Таким образом, как для систем ПЭ — ПП, так и для систем ПЭ — ПОМ характерны минимальные отклонения экспериментальных кривых рассеяния от аддитивных значений. Отличия указанных систем проявляются в эффектах совместной ориентируемости компонентов при вытяжке в первой из них и в отсутствие подобных эффектов во второй. Надо полагать, что эти различия связаны с характерными особенностями образующихся в данных системах переходных слоев. При этом является очевидным, что, основываясь на масштабном критерии образования переходных слоев [524], трудно понять, почему в системах ПЭ — ПП и ПЭ — ПОМ не образуются сколько-нибудь протяженные слои: если системе выгодно перевести один сегмент в переходную область, почему остальные сегменты ограничены в своем перемещении? В этом случае можно представить ситуацию, когда макромолекула, состоящая из равноценных сегментов, может занять положение, в котором подавляющее большинство сегментов разместится в переходном слое, т. е. большая часть молекулы войдет в переходный слой и ничто не мешает ей оторваться на значительное расстояние и перейти в другую фазу. Допустив вероятность подобной ситуации, следует признать возможность перехода через границу фазового раздела не одной, а поочередно всех макромолекул, что равносильно самопроизвольному растворению. Однако в случае исследуемых систем такого не наблюдается. Наоборот, для каждой системы устанавливаются, очевидно, характерные равновесные толщины переходных слоев. В системе ПЭ — ПП толщина переходного слоя такова, что становится возможным прочный адгезионный контакт. Последний обусловлен реализацией зацеплений разнородных макромолекул. В отличие от этого, в системе ПЭ — ПОМ характер взаимодействия таков, что не выгодно перемещение сегментов за пределы фазовой границы. В соответствии с теоретическими представлениями Хельфанда [533—535], указанный эффект ограничения взаимодиффузии компонентов обусловлен превалированием энергетических сил отталкивания над энтропийными силами, обуславливающими возможность проникновения молекул одного из компонентов в фазу другого.

Изучение систем П6 — П12 и П6 — П6,6

Для исследования использовались срезы толщиной 0,4 мм, полученные с поверхностного слоя исходных лопаток, и центральная часть лопаток толщиной 0,6 мм, соответствующие рандомизированные образцы, а также образцы, предельно вытянутые при комнатной температуре.

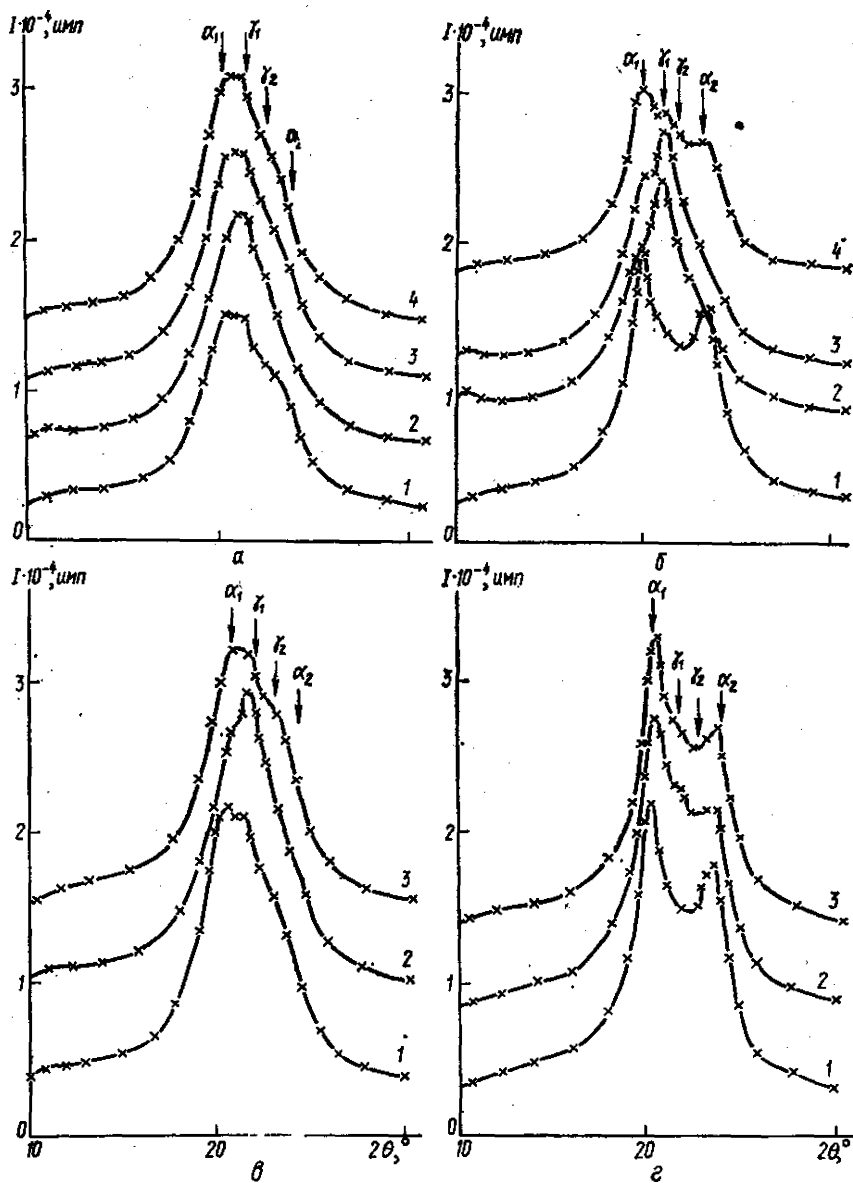


Рис. 87. Дифрактограммы смесей полиамидов П6 — П12 (*а*, *б*) и П6 — П6,6 (*в*, *г*); *а*, *б*: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 10% П12; *в*, *г*: 1 — 0; 2 — 3; 3 — 5% П6,6. (*а*, *в* — поверхностные слои; *б*, *г* — центральная часть образцов; стрелками указаны положения максимумов α - и γ -фаз.)

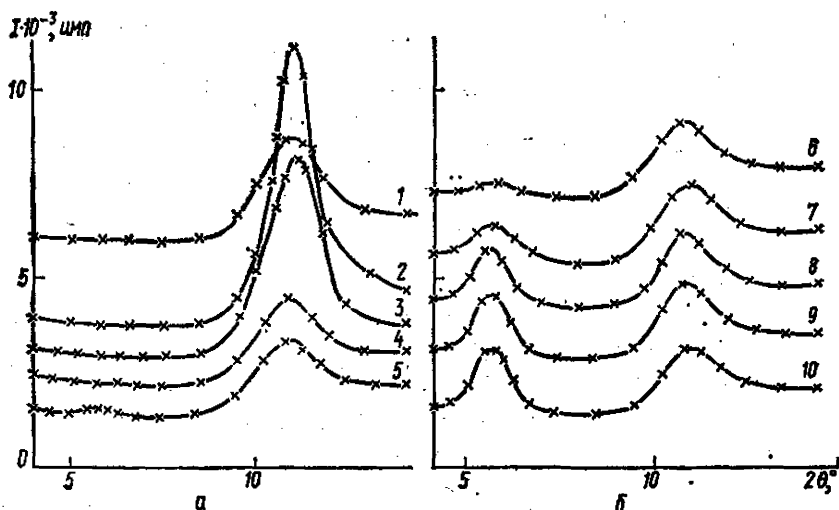


Рис. 88. Дифрактограммы ориентированных образцов системы П6 — П6,6, полученные при меридиональном сканировании детектора:

1—0; 2—3; 3—5; 4—10; 5—40; 6—60; 7—80; 8—90; 9—97; 10—100% П6,6.

Идентификация фаз. Из рентгенограмм и дифрактограмм чистого П6 (см. вклейку, рис. 85 и 87) следует, что кристаллизация этого полимера происходит по-разному в поверхностном слое и в центральной части образца. В зависимости от условий охлаждения и последующей обработки П6 способен к формированию при кристаллизации различных структур [542—548, 587, 588]. Как уже отмечалось, для высококристаллических образцов П6 характерны две кристаллических модификации: α - и γ -фазы [542—546]. Для закаленных образцов, полученных при быстрой кристаллизации из расплава, наблюдаются паракристаллические структуры с непрерывно изменяющимся, в зависимости от режимов кристаллизации, набором параметров решетки [542, 546]. Было установлено, что все подобные структуры являются искаженными вариантами двух указанных модификаций П6 [542].

Характерными особенностями α -фазы являются образование водородных связей между молекулами, идущими в противоположных направлениях, и сдвиг ассоциатов на $3/14$ периода идентичности. Молекулы в этом случае принимают полностью выпрямленную конформацию. Для γ -фазы характерно образование водородных связей между параллельными цепями, идущими в одном направлении. Это приводит к несколько скрученной конформации молекул, а следовательно, и к уменьшению периода идентичности по сравнению с α -фазой. Считается [542], что α - γ -полиморфизм П6 связан со своеобразным «пограничным» положением этого полимера: для полиамидов, в которых число метиленовых групп между амидными группами больше шести, доминируют вандерваальсовские взаимодействия, определяя образование γ -фазы, а для более коротких

последовательностей метиленовых групп вандерваальсовские взаимодействия недостаточны для искажения водородных связей. В П6 соотношение метиленовых групп и водородных связей таково, что инициирование той или иной конформации макромолекул (и, соответственно, той или иной кристаллической модификации) почти равновероятно.

Два других компонента исследуемых смесей характеризуются либо наличием стабильной кристаллической модификации (γ -фаза в П12) [589], либо крайне незначительно отличающимися модификациями (α - и β -фазы П6, 6, характеризующиеся различной последовательностью сдвигов друг относительно друга листовых ассоциатов макромолекул, связанных водородными связями [590]). В соответствии с этим условия кристаллизации оказывают меньшее влияние на особенности кристаллической структуры данных полимеров (по сравнению с П6) и приводят к меньшим изменениям картин рентгеновской дифракции (рис. 87). Можно сказать, что кристаллическая структура П6, 6 близка в α -фазе П6, а структура П12 — к γ -фазе П6. Сходными являются и соответствующие рентгенограммы. Наиболее интенсивные максимумы на рентгенограмме α -фазы П6 связаны с расстояниями между листами ассоциированных молекул ($002 + 202$) и с расстояниями между цепями в листах (200) [542]. На рентгенограмме П6, 6 им соответствуют рефлексы 010 и 100 [590]. В случае γ -фазы П6 и П12 расстояния между такими плоскостями близки и соответствующие максимумы на рентгенограммах сливаются, давая один интенсивный пик [542, 590].

Наиболее заметным отличием рентгенограммы П6,6 и α -фазы П6 является наличие на первой из них довольно интенсивного максимума в интервале углов рассеяния $5-6^\circ$. Таким же максимумом отличается и картина рассеяния П12 от рентгенограммы γ -фазы П6 (рис. 85, см. вклейку).

На рис. 87 точные положения максимумов П12, П6,6, а также α -и γ -фазы П6 отмечены стрелками. Как видим, положения максимумов 200 (α_1) практически совпадают с литературными данными для высококристаллического образца [542]. Максимум $002 + 202$ (α_2) несколько сдвинут в сторону меньших углов рассеяния.

Для смесей полиамидов характерно проявление максимумов исходных компонентов. Однако, в отличие от рассмотренных выше систем ПЭ — ПОМ и ПЭВП — ПП, при образовании данных смесей наблюдаются полиморфные превращения. В частности, при добавлении одного процента П12 на дифракционных кривых и рентгенограммах полностью исчезают дифракционные отражения α -фазы П6 и становятся очень интенсивными максимумы γ -модификации этого полимера. Этот эффект при увеличении содержания П12 до 5%, и далее, до 10% становится менее выраженным. На рентгенограммах образцов, содержащих 40 и 60% П12, все еще можно наблюдать наличие рефлексов α -фазы П6. Это говорит о том, что при средних концентрациях компонентов большая часть П6 кристаллизуется в α -фазе.

В области малых добавок П6 структурное состояние П12 остается неизменным. Однако на соответствующих рентгенограммах (например, для смеси с 90% П12) не удается отметить наличия максимумов П6; очевидно, это связано с маскирующим влиянием отражений П12.

Для системы П6 — П6,6 также характерно образование γ -фазы П6 в области малых добавок второго компонента (см. рис. 87, в). Но, по сравнению с предыдущей системой, этот эффект незначителен. На рентгенограммах (рис. 86, см. вклейку) и дифракционных кривых (рис. 87) смесей, содержащих 10% П6,6, уже не проявляется в заметной степени рефлекс γ -фазы. Рассеяние для смеси этого состава очень близко к данным для чистого П6. Относительное количество γ -фазы П6, рассчитанное по методу, описанному выше (4.16), при этом падает до величины, характерной для чистого П6 (рис. 89). На рентгенограммах этой смеси нельзя выделить присутствия, характерного для П6,6 рефлекса 001.

Начиная с содержания 40% П6, 6 на рентгеновских снимках можно наблюдать кристаллические рефлексы обоих компонентов. Однако интенсивность отражения 001 П6, 6 в этом случае сравнительно невелика (см. рис. 86). При 60% П6, 6 интенсивность этого рефлекса несколько возрастает, а при 80% — увеличивается заметно.

Рентгенограммы смесей, содержащих 90% и больше П6,6 (см. рис. 86), очень напоминают рентгенограммы чистого П6, 6.

Структурные эффекты в смесевых композициях полиамидов, связанные с условиями их смешения. Из рентгенограмм и дифрактограмм чистого П6 (см. рис. 85, 87) видно, что кристаллизация этого полимера происходит по-разному в поверхностном слое и в центральной части образца. Это является следствием предельно выраженной чувствительности П6 к режиму кристаллизации [542—548, 587, 588]. В центральной части образца П6 кристаллизуется в основном в α -модификации. Рентгенограммы поверхностного слоя П6 говорят о разупорядоченной паракристаллической структуре этого полимера.

Кристаллическая структура П12 в поверхностных и центральных слоях образцов остается идентичной. Основным отражением поперечной макронеоднородности в данном случае являются ориентационные эффекты (рис. 85, см. вклейку).

В смесях, содержащих 1% П12, единственный в интервале углов 20—24° максимум γ -фазы имеет одинаковое положение в случае поверхностного и центрального слоя. Однако в последнем случае этот максимум значительно уже. Сопоставив дифрактограммы

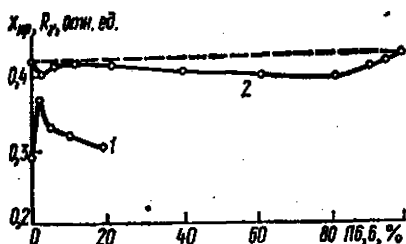


Рис. 89. Концентрационная зависимость относительного количества γ -фазы П6 в смесях П6 — П6,6 (1) и концентрационная зависимость индекса кристалличности смесей системы П6 — П6,6 (2). (Штриховой линией обозначены аддитивные значения.)

поверхностного слоя и центральной части образцов, полученные для чистого П6 и для смеси, содержащей 1% П12 (рис. 87, а, б) можно отметить, что для поверхностных слоев характерно наличие одного диффузного максимума в интервале углов $20-24^\circ$. В центральной же части образцов для чистого П6 наблюдается два рефлекса α -фазы, а для смеси — один максимум γ -фазы. Как уже отмечалось, для поверхностного слоя чистого П6 характерна искаженная паракристаллическая структура α -типа. Очевидно, в поверхностном слое смеси образуется искаженная паракристаллическая структура γ -типа. Известно, что такие структуры могут давать сходные рентгенограммы [542].

При возрастании содержания П12 в смеси до 5% в центральном слое сохраняется изотропность материала и наблюдаются рефлексы α - и γ -фаз П6. На рентгенограммах поверхностного слоя при полной изотропности отражений П6 можно видеть ярко выраженный меридиональный характер рефлекса 020 П12. Этот интересный факт говорит о наличии в изотропной матрице П6 высокоориентированных включений П12.

Ориентация П12 в материале поверхностного слоя находит отражение на рентгенограммах, соответствующих всем остальным смесям с возрастающим содержанием этого полимера, вплоть до чистого П12. Однако материал второго компонента в смесях, содержащих до 40% П12 (см. рис. 85), в поверхностном слое изотропен.

Для смесей системы П6 — П6,6 также характерна поперечная макрөгетерогенность исходных образцов. В данном случае в области больших концентраций П6 в центральном слое образуется, в основном, α -фаза П6. В поверхностном слое, наоборот, можно наблюдать отчетливый максимум, положение которого соответствует рефлексу γ фазы. С увеличением содержания П6,6 этот эффект проявляется в меньшей степени.

Таким образом, одной из характерных для смесей полиамидов форм проявления гетерогенности материалов, полученных при литье под давлением, является различие структурных характеристик по сечению образцов. В системах ПЭ — ПОМ и ПЭВП — ПП подобных особенностей структурного состояния не наблюдалось. Наиболее интересные эффекты текстурного характера проявляются в системе П6 — П12. Как было показано, в поверхностном слое и центральной части образцов смесей этой системы наблюдается различный характер гетерогенной структуры. На соответствующих рентгенограммах видны отражения от различных кристаллических фаз компонентов. Однако на рентгенограммах поверхностного слоя дифракционные кольца 020 и 040 П12 стянуты в резкие меридиональные пятна. Данный эффект особенно примечателен в случае малых добавок П12. Это значит, что компоненты кристаллизуются раздельно и характеризуются различной степенью ориентации: при изотропности кристаллического материала матрицы наблюдается высокая степень ориентации материала включений. Надо полагать, что небольшое количество включений П12 в общем объеме матрицы

П6 воспринимает нагрузку, возникающую в результате действия сдвиговых напряжений в кристаллизующемся расплаве при заполнении литевой формы. Для этого включения П12 должны выполнять роль своеобразных прослоек в матрице П6. Очевидно, быстрая кристаллизация поверхностного слоя способствует фиксации в кристаллической фазе ориентации материала, существовавшей в расплаве. В этом аспекте интересным фактом является полная изотропность П12 в материале центрального слоя.

Степень кристалличности рандомизированных смесей П6 — П6,6. Относительная степень кристалличности смесей данной системы была рассчитана на основании дифракционных кривых рандомизированных образцов по методу Метьюза. Проведение линии фона, разделяющей кристаллические максимумы и аморфное гало, как и в системах ПЭ — ПОМ, осуществлялось посредством аппроксимации профиля аморфного рассеяния на ЭВМ.

Из рис. 89 видно, что кристалличность смесей П6 — П6,6 во всей области концентраций ниже соответствующих аддитивных величин, рассчитанных на основании данных для чистых компонентов. В области 3% П6,6 наблюдается уменьшение индекса кристалличности. Положение этого минимума на концентрационной кривой соответствует максимальному содержанию γ -фазы. В области 40—90% П6,6 — наибольшие и систематические отклонения индексов кристалличности от аддитивных величин.

Особенности структурного состояния ориентированных смесей полиамидов. На рентгенограмме ориентированного П6 проявляются экваториальные рефлексы 200 и 002 α -фазы и интенсивный меридиональный рефлекс 020 этой же фазы (рис. 85, а, см. вклейку). В результате ориентационной вытяжки кристаллическая часть полимера во всем объеме образца переходит в структуру α -модификации. Подобные явления характерны для ориентационной вытяжки [591].

Из рентгенограммы вытянутого образца смеси, содержащей 1% П12, видно, что, несмотря на переход части кристаллической фазы П6 в α -модификацию, между двумя экваториальными рефлексами этой модификации (200 и 002) наблюдается отражение γ -фазы (см. рис. 85, б). Интересной особенностью рентгенограммы ориентированного образца является наличие на ней точечного рефлекса 020 П12, отсутствующего на рентгенограмме неориентированной смеси. Характер этого рефлекса говорит о высокой степени ориентации включений П12 в матрице П6.

При 5% П12 на рентгенограмме ориентированного образца хорошо видны меридиональные рефлексы 020 и 040 этого компонента. Для них, как и для смеси с 1% П12, характерен точечный характер, отражающий высокую степень ориентации включений данного полимера (см. рис. 85, в). Дальнейшее увеличение содержания П12 до 40% и выше также приводит к совместной ориентации компонентов в вытянутых образцах (см. рис. 85, г — ж). Однако степень ориентации П12 при вытяжке смесей средних составов выражена в

I , отн. ед.

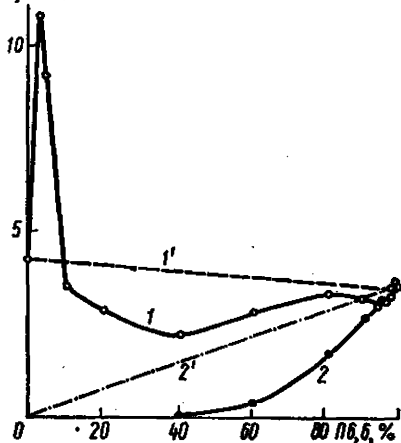


Рис. 90. Концентрационная зависимость интенсивности максимума 020 П6 + 002 П6,6 (1, 1') и максимума 001 П6,6 (2, 2') (1, 2 — экспериментальные, 1', 2' — аддитивные значения).

меньшей степени, чем при вытяжке смесей, содержащих 1 и 5% этого компонента.

Из рентгенограмм предельно вытянутых образцов системы П6—П6,6 следует (см. рис. 86), что для соответствующих смесей с малыми добавками П6,6 характерна совместная ориентация материала компонентов. Из приведенных рентгенограмм видно, что для ориентированного П6 в смесях наблюдаются в основном экваториальные рефлексы α -фазы. В то же время интенсивность меридионального рефлекса 020 П6, по сравнению с картиной рассеяния чистым П6, несколько увеличена (рис. 90). В дальнейшем, при возрастании содержания П6,6 вплоть до максимальных концентраций, в смесях данной системы также реализуется совместная ориентация П6 и П6,6.

Наиболее интересным эффектом при ориентационной вытяжке смесей с содержанием П6,6 выше 40% является непропорционально быстрое уменьшение интенсивности рефлекса 001 (см. рис. 90) этого компонента при уменьшении его концентрации.

Кривую концентрационной зависимости интегральной интенсивности рефлекса 001, показанную на рис. 90, мы рассчитали по дифрактограммам рис. 88 (Соответствующая теоретическая зависимость, рассчитанная в предположении пропорционального уменьшения данной величины, показана на рис. 90 штриховой линией.) Возможна двоякая интерпретация этого результата. Во-первых, как известно, интенсивность отражения 001 П6,6 резко убывает при переходе этого полимера из β -модификации в α -фазу. Следовательно, с этой точки зрения, при увеличении содержания П6,6 в данных смесях возрастает относительное количество α -фазы П6,6. Во-вторых, резкое уменьшение интенсивности отражения 001 может быть связано с образованием совместных структур П6 и П6,6.

Известно, что для α - и β -фаз П6,6 характерно следующее распределение интенсивности рефлексов 001 и 002 [590] (в относительных единицах): α -фаза: 001 — 9; 002 — 45; β -фаза: 001 — 33; 002 — 28.

Таким образом, при $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе интенсивность первого рефлекса уменьшается в 3,6 раза, а интенсивность второго увеличивается в 1,6 раза.

На рис. 90 приведена также концентрационная зависимость интегральной интенсивности второго меридионального максимума смеси П6 — П6,6. Последняя при малых количествах П6 опреде-

ляется в основном вкладом рефлекса 002 П6,6. Из рисунка видно, что данная зависимость соответствует кривой, проходящей несколько выше теоретических значений для П6,6. Следует заметить, что теоретические значения не учитывают вкладов рефлекса 020 П6, который является значительным, судя по интенсивности соответствующего максимума в чистом П6. Учитывая этот факт, можно сделать вывод, что корреляция между кривыми рис. 90 в области концентраций, больших 40% П6,6, отсутствует. Это не позволяет связывать наблюдаемые концентрационные изменения интенсивности рефлекса 001 П6,6 только с β — α -переходом.

Таким образом, изучение структурного состояния ориентированных смесей П6 — П12 и П6 — П6,6 показывает, что для этих смесевых композиций характерна совместная ориентация компонентов. Подобное явление наблюдается также в смесях системы ПЭВП — ПП. Если рассматривать строение смесей полиамидов в рамках тех же модельных представлений, что и гетерогенную структуру ПЭВП — ПП, то факт совместной ориентации говорит об образовании прочного контакта материала двух полимеров в межкомпонентной области. Однако законным является вопрос, приложима ли к смесям полиамидов модель гетерогенной структуры ПЭВП — ПП? Для системы П6 — П6,6 не имеется достаточно обоснованных доводов в пользу подобной модели, поскольку, во-первых, при содержании П6,6, меньшем 40%, мы не видим характерных рефлексов этого полимера; во-вторых, аддитивность картины рассеяния, как показывают данные рис. 90, нарушена и в случае больших концентраций этого компонента. В связи с этим возникает необходимость в рассмотрении альтернативных моделей гетерогенной структуры смесей полиамидов. В частности, следует проанализировать возможность образования совместных структур.

Анализ возможности образования совместных структур в смесях полиамидов. Как было отмечено, для рентгенограмм смесей П6 — П12 характерно наличие кристаллических рефлексов обоих компонентов в широком интервале составов. Даже при очень малых добавках П12 (1%) меридиональный рефлекс 020 этого полимера отчетливо виден на рентгенограмме смеси. Это говорит о том, что в системе П6 — П12 наблюдается раздельная кристаллизация компонентов. Кроме того, из рентгенограмм следует, что в поверхностном слое смесей, содержащих малые добавки этого полимера, П12 нахо-

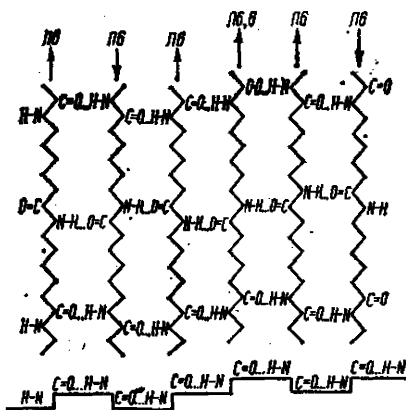


Рис. 91. Схема встраивания молекул П6,6 в лист ассоциированных молекул П6. (Стрелками указаны направления молекул, внизу показана схема расположения уровней водородных связей в листе.)

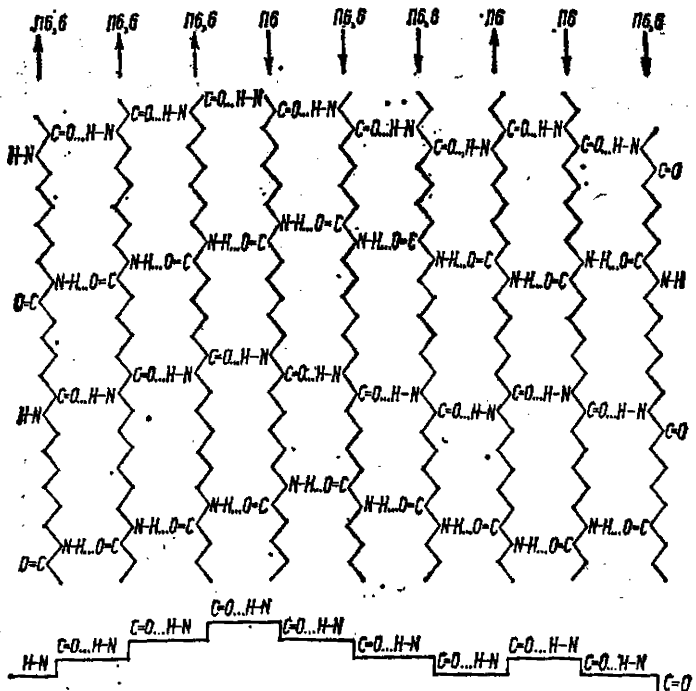


Рис. 92. Схема встраивания молекул П6 в лист ассоциированных молекул П6,6. (Внизу показана схема расположения уровней водородных связей в таком листе.)

дится в высокоориентированном состоянии при полной изотропности матрицы П6. Очевидно, при совместимости аморфных фаз П6 и П12 такого явления не наблюдалось бы. Надо полагать, что в системе П6 — П12 не образуются совместные структуры. Эти смеси представляют собой, скорее всего, многофазные системы с сильными взаимодействиями компонентов в межфазных областях.

Для смесей П6 — П6,6 подобных доказательств микрофазового разделения не имеется. Последовательности химических единиц в макромолекулах П6 и П6,6 очень близки. Поэтому в качестве одного из условий образования совместных структур в смесях этих полиамидов следует рассматривать возможность ассоциации всех $C=O$ - и $N-H$ -групп, способных образовывать водородные связи. Рассмотрим возможность встраивания молекулярной цепи П6,6 в лист ассоциированных цепей П6 (рис. 91). Из рисунка видно, что встраивание фрагмента молекулы П6,6 в последовательность ассоциированных цепей П6 создает сдвиг чередующихся по направлению молекул на $1/14$ периода идентичности. При встраивании одной молекулы П6 изменяется направление сдвига ассоциированных цепей П6,6 (рис. 92). Встраивание последовательности из двух молекул не изменяет направления сдвигов цепей П6,6, а только

приостанавливает непрерывную последовательность этих сдвигов.

Из приведенных моделей листовых ассоциатов П6 и П6,6 видно, что при образовании совместных структур подобного типа можно удовлетворительным образом использовать все функциональные группы макромолекул, способные образовывать водородные связи. Это является хорошей предпосылкой для образования совместных структур в аморфной фазе смесей данной системы.

Для образования совместных кристаллических структур необходимо осуществление удовлетворительного встраивания фрагмента макромолекулы одного из компонентов в кристаллическую решетку другого. В связи с этим рассмотрим характер упаковки

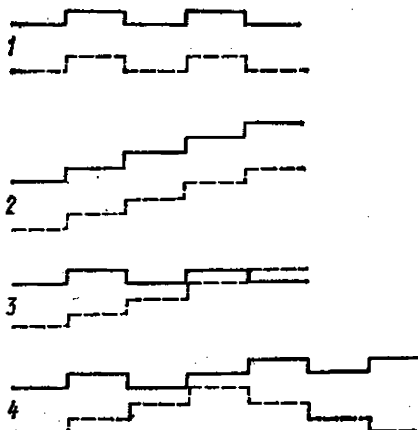


Рис. 93. Схема расположения уровней водородных связей при наложении листов П6 (1), П6,6 (2), П6 и П6,6 (3), смешанных листов (4). (Штриховой линией показаны уровни водородных связей в листовых ассоциатах, находящихся на заднем плане.)

листов ассоциированных молекул при встраивании в ассоциаты «нородных» цепей. Из рис. 93 видно, что при наложении листов ассоциированных молекул П6 и П6,6 идентичные атомы, в общем случае, не располагаются на одинаковых плоскостях (как это характерно для чистых компонентов). Схема расположения уровней водородных связей при наложении двух смешанных листов (рис. 93, кривая 4) показывает, что молекулы одного из компонентов в последовательности молекулярных цепей другого могут играть роль дефектов кристаллической структуры. При этом базисная плоскость кристаллической решетки существенно не искажается, следовательно, должны оставаться неизменными положения экваториальных рефлексов. Однако последовательность атомных плоскостей в меридиональном направлении для такой мезоморфной структуры нарушается, что должно приводить к уменьшению интенсивности соответствующих рефлексов. Таким образом, наличие совместных структур в смесях системы П6 — П6,6 может являться одной из причин наблюдаемого изменения интенсивности отражений 001 П6,6. В соответствии с этим также находится факт существенного уменьшения степени кристалличности в области средних составов. Как видим из рис. 89, изменение индекса кристалличности коррелирует с наблюдаемой на рис. 90 концентрационной зависимостью интегральной интенсивности рефлекса 001.

Рассматривая экспериментальные результаты структурного исследования смесей полиамидов, можно отметить, во-первых, отсутствие совместимости компонентов системы П6 — П12, во-вторых,

возможность совмещения компонентов в системе П6 — П6,6. Однако, несмотря на отсутствие совместимости на уровне кристаллитов и существование отдельных микрообластей дисперсной фазы в смесях П6 — П12, ярко выраженное инициирование γ -фазы П6 при малых добавках П12 позволяет отметить высокую степень взаимодействия компонентов в этой системе.

Таким образом, для смесей полиамидов характерны интенсивные межкомпонентные взаимодействия, а в некоторых случаях и вероятность образования совместных структур. В конечном счете, это связано с близостью химической природы и структурных параметров компонентов. В особенности это относится к системе П6 — П6,6, химическая природа, характер межмолекулярных взаимодействий и структура кристаллов компонентов которой сходны.

Изучение систем

ПЭГ — ПЭГА и ПЭГ — ППГ

Идентификация фаз. Характерные кристаллические максимумы ПЭГ, как видно из рис. 94, расположены при 19,2 и при 23,2°, а максимумы ПЭГА — при 20,4, 21,6 и 24,6°. Для расплавов исходных компонентов в исследуемом диапазоне углов характерно наличие одного диффузного максимума. Угловое положение вершины этого максимума соответствует для ПЭГ — 20,8°, для ПЭГА — 2000 — 20°, для ПЭГА — 800 — 20,5° и для ППГ — 20°.

На кривых рассеяния смесей ПЭГ — ППГ и ПЭГ — ПЭГА-800 (содержание ПЭГ — 50%) при комнатной температуре на фоне диффузного рассеяния жидкими компонентами отчетливо проявляются кристаллические рефлексы ПЭГ. На дифрактограмме смеси ПЭГ — ПЭГА-2000 при этой температуре видны кристаллические отражения обоих компонентов (рис. 95). Дифрактограммы расплавов смесей того же состава характеризуются одним диффузным максимумом, на левом склоне которых в случае смеси ПЭГ — ППГ проявляется характерное для ППГ плечо.

Из дифрактограмм рис. 96 следует, что для системы ПЭГ — ППГ при 20°С характерно сосуществование кристаллов с жидкой фазой во всей исследованной области составов.

Поведение системы ПЭГ — ПЭГА несколько иное (рис. 97). При кристаллизации обоих компонентов смеси ПЭГ с ПЭГА-2000 происходит их полное фазовое разделение с образованием каждым олигомером собственной кристаллической фазы. В то же время при смешении ПЭГ с жидким при комнатной температуре ПЭГА-800 в области средних составов наблюдается сосуществование кристаллической фазы ПЭГ и жидкого расплава, а при уменьшении содержания ПЭГ до 10% кристаллическая фаза этого полимера полностью исчезает.

Качественный анализ фазового состояния смесей жидких олигомеров на основании данных широкоугольного рассеяния затруднителен из-за близости положений и диффузной природы максимумов соответствующих кривых рассеяния компонентов.

Определение взаимной растворимости компонентов в смесях олигогликолей на основе данных широкоугольного рассеяния. На рис. 96, наряду с кривыми широкоугольного рассеяния для системы ПЭГ—ППГ, приведены кривые, рассчитанные по правилу аддитивности. Сопоставление экспериментальных и аддитивных кривых для всех составов смесей ПЭГ — ППГ показывает их хорошее совпадение. Это говорит о том, что фазовое состояние ПЭГ в смеси с ППГ не изменяется. Очевидно, взаимная растворимость компонентов отсутствует, однако форма сосуществования кристаллов ПЭГ и жидкого ППГ представляет очевидный интерес, поскольку при всех составах, начиная с 5% ПЭГ, система теряет характерную для жидкого ППГ текучесть. Надо полагать, что кристаллические образования ПЭГ удерживают систему в гелеобразном состоянии.

Как уже отмечалось, на основании широкоугольных дифрактограмм расплавов нельзя идентифицировать вклады рассеяния чистыми компонентами с такой же определенностью, как по дифрак-

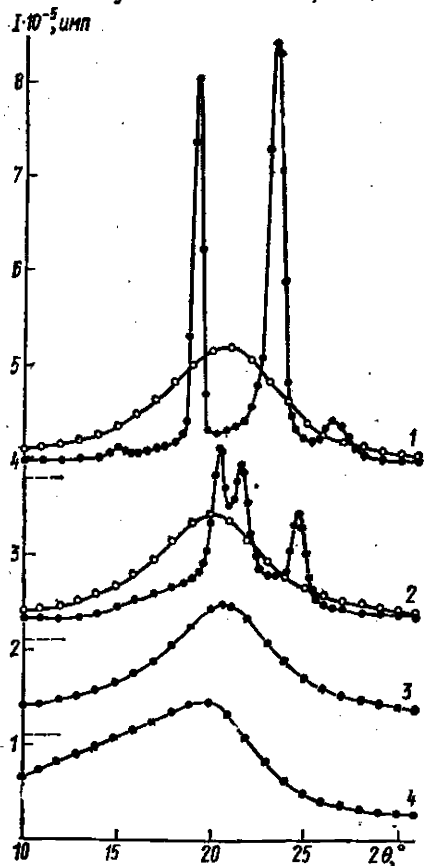


Рис. 94. Дифрактограммы исходных компонентов смесей олигомеров: 1 — ПЭГ; 2 — ПЭГА-2000; 3 — ПЭГА-800; 4 — ППГ (● — при 20, ○ — при 60° С).

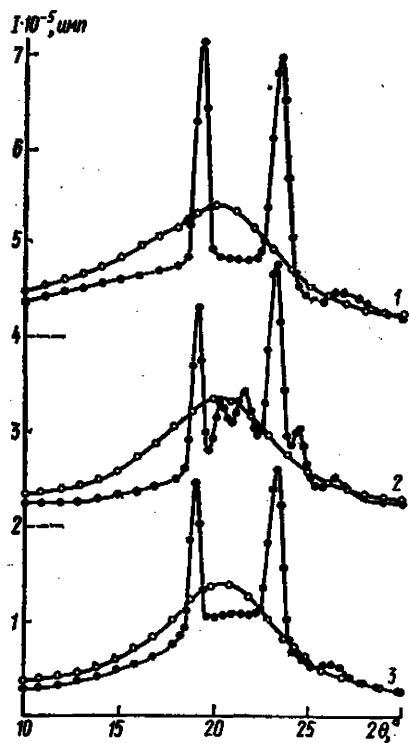


Рис. 95. Дифрактограммы смесей (50 : 50) ПЭГ с другими олигомерами: 1 — ППГ; 2 — ПЭГА-2000; 3 — ПЭГА-800 (● — при 20, ○ — при 60° С).

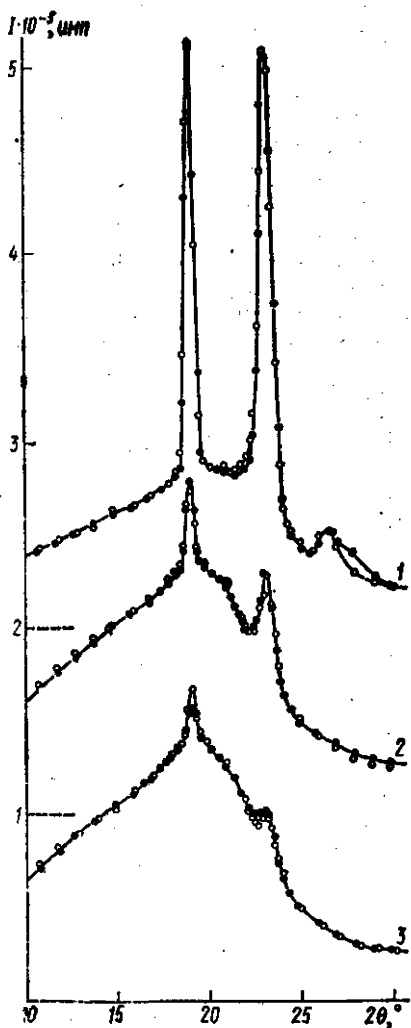


Рис. 96. Дифрактограммы смесей ПЭГ—ППГ, полученные при 20° С (●) в сопоставлении с рассчитанными в предположении сохранения аддитивности вкладов компонентов в общую кривую рассеяния значениями (○):
1 — 50; 2 — 90; 3 — 95% ППГ.

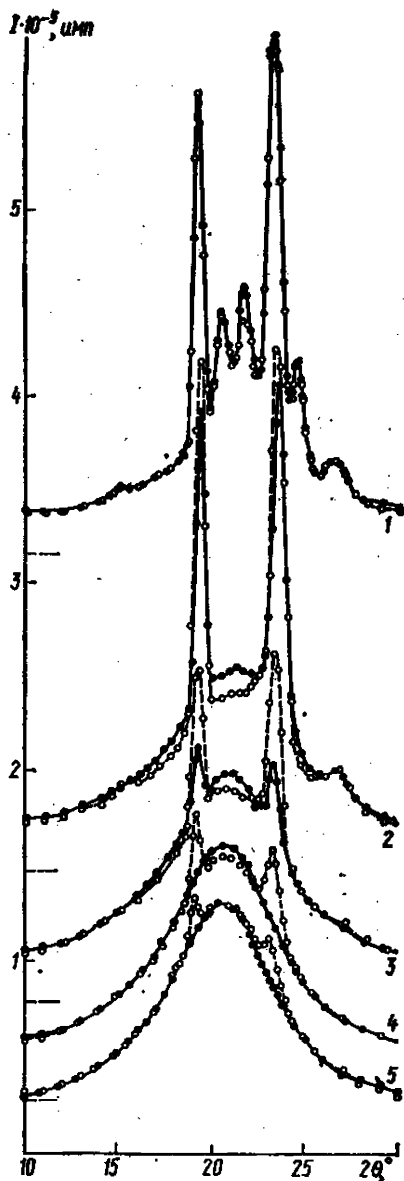


Рис. 97. Дифрактограммы смесей ПЭГ—ПЭГА, полученные при 20° С (●) в сопоставлении с соответствующими аддитивными значениями (○):
1 — 50% ПЭГА-2000; 2 — 50; 3 — 75; 4 — 90; 5 — 95% ПЭГА-800.

ционными кривым смесей кристаллических олигомеров. Тем не менее, выше было показано, что при явно выраженных отличиях кривых рассеяния индивидуальными компонентами в жидких смесях анализ отклонений этих кривых от аддитивности дает возможность установить, сохраняется ли при смешении жидких компонентов их собственная структура или же происходит смешение на молекулярном уровне, т. е. образуется однофазная система.

Из рис. 94 видно, что кривые рассеяния жидкими ПЭГ и ППГ в области дифракционного максимума имеют существенные различия. В принципе это создает предпосылки для проведения анализа структурного состояния смеси этих олигомеров на основе сопоставления экспериментальных и аддитивных данных рассеяния. Надо полагать, что при образовании однофазной системы должны наблюдаться отклонения экспериментальных кривых жидких смесей от аддитивных значений. Из рис. 98 видно, что в пределах возможных ошибок эксперимента аддитивные и экспериментальные кривые совпадают. Это говорит в пользу того, что распределение компонентов смесей ПЭГ — ППГ происходит

на уровне дисперсий при сохранении ближней упорядоченности каждого олигомера, т. е. система является микрогетерогенной.

На рис. 97, наряду с экспериментальными кривыми широкоугольного рассеяния для системы ПЭГ — ПЭГА-800, приведены соответствующие аддитивные кривые. В противоположность наблюдаемому для системы ПЭГ — ППГ полному совпадению экспериментальных и аддитивных данных, в случае ПЭГ — ПЭГА-800 для этих кривых наблюдаются большие различия. Об этом, прежде всего, свидетельствуют отклонения экспериментальных кривых рассеяния от аддитивных для смесей, содержащих 50 и 25% ПЭГ. Отношение площадей под кристаллическими максимумами экспериментальных кривых к площадям под максимумами аддитивных кривых,

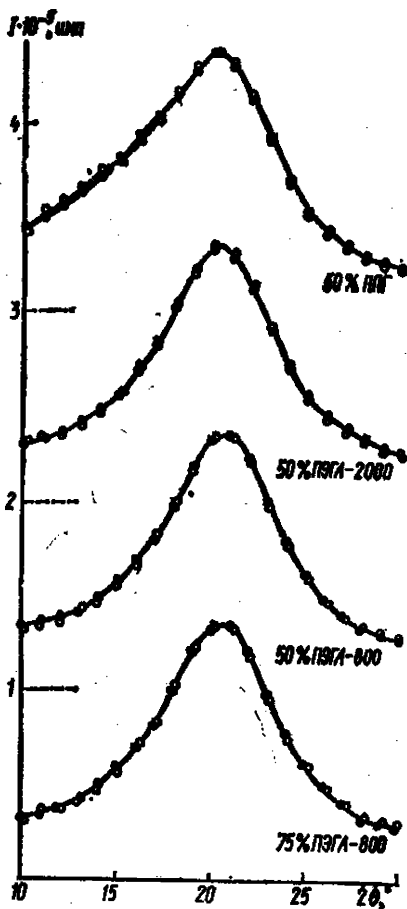


Рис. 98. Дифрактограммы смесей ПЭГ с другими олигомерами, полученные при 60° С (●) и соответствующие аддитивные значения (○).

согласно проведенным расчетам, составляет 0,78 (при 50% ПЭГ) и 0,47 (при 25% ПЭГ). Естественно, что на основании этих результатов нельзя получить точные данные о растворимости компонентов. Однако в грубом приближении можно считать, что в первой смеси растворяется около 20% ПЭГ, а во второй — приблизительно 60% этого компонента. На основании подобных оценок можно сделать вывод о том, что смеси с 10, и 5% ПЭГ при 20° С являются уже полностью жидкими. К сожалению, близость положений и формы дифракционных максимумов не дает возможности судить о характере распределения компонентов в жидких смесях на основании анализа отклонений от аддитивности широкоуголовых дифрактограмм жидких смесей (см. рис. 98).

Характер микрогетерогенной структуры в смесях ПЭГ — ППГ и ПЭГ — ПЭГА. Данные широкоуголового рассеяния, представляя определенные доказательства особенностей фазового состояния полимерной системы, все же не содержат количественной информации о характере реализации микрофазового разделения и размерах областей микрогетерогенной структуры. Поэтому рассмотрим результаты малоугловых исследований смесей олигомеров.

Наиболее характерной особенностью кривых малоуглового рассеяния исходных компонентов изученных систем является ничтожно малый уровень рассеяния жидкими олигомерами и сравнительно высокий уровень рассеяния кристаллическим ПЭГ (рис. 99). Кривые малоуглового рассеяния (в абсолютных единицах) для смесей ПЭГ —

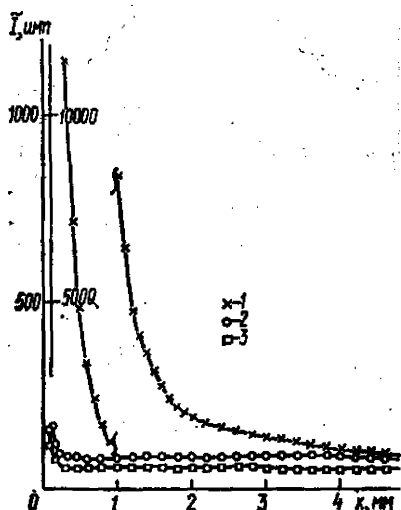


Рис. 99. Кривые малоуглового рассеяния (экспериментальные значения) исходных компонентов смесей олигомеров:

1 — ПЭГ; 2 — ППГ; 3 — ПЭГА.

ППГ показаны на рис. 100, а. Эти данные позволяют отметить, что уже при малых добавках ПЭГ (5%) для смеси наблюдается заметное малоугловое рассеяние. Уровень этого рассеяния с увеличением содержания ПЭГ постепенно повышается, достигая при 50% ПЭГ значений, характерных для чистого ПЭГ.

На первый взгляд, постепенное повышение интенсивности малоуглового рассеяния при возрастании содержания ПЭГ можно интерпретировать как результат увеличения вклада этого частично кристаллического компонента в общую картину малоуглового рассеяния. Такое положение нашло бы отражение в рамках настоящего эксперимента только в том случае, если кристаллические включения ПЭГ в матрице

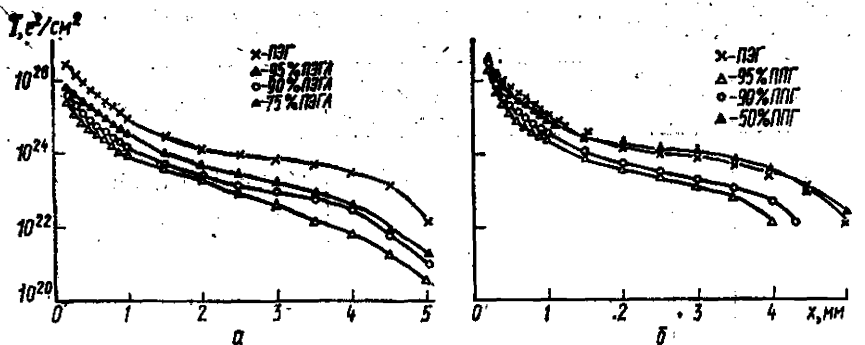


Рис. 100. Кривые малоуглового рассеяния (в электронных единицах) смесей ПЭГ — ППГ (а) и ПЭГ — ПЭГА (б).

жидкого ППГ имели бы размеры, превышающие зону информации малоугловой камеры (1000 Å).

В табл. 15 приведены параметры микрогетерогенной структуры, рассчитанные из кривых малоуглового рассеяния исследуемой системы. Из таблицы следует, что протяженность областей гетерогенности (l_c) равна 590 Å для смеси с 50% ПЭГ. Эту величину, очевидно, следует рассматривать как усредненное значение протяженности областей гетерогенной структуры чистого ПЭГ (связанное с двухфазным характером его структуры) и его минимальных включений в матрице жидкого ППГ. В таком случае постепенное возрастание l_c с уменьшением содержания ПЭГ можно связать с перераспределением таких вкладов в общую картину малоуглового рассеяния, а именно, с уменьшением доли рассеяния, отражающей двухфазную структуру ПЭГ. Настоящее положение полностью подтверждается при сопоставлении величин $\Delta\rho^2$ и $\Delta\rho_c^2$, соответствующих различному содержанию ПЭГ: резкое возрастание $\Delta\rho^2$ по сравнению с $\Delta\rho_c^2$ говорит об увеличении вклада в рассеяние, обусловленного наличием малых включений ПЭГ. Их размеры на основании полученных результатов не поддаются точной оценке. Однако можно отметить, что в случае используемой малоугловой камеры они не превышают 1000 Å. Подобные образования, очевидно, и являются теми узлами пространственной сетки, которые обуславливают потерю текучести ППГ при малых добавках кристаллизующегося ПЭГ.

Из рис. 100, б следует, что при переходе от частично кристаллической системы (при 25% ПЭГ) к жидкой (10% ПЭГ) интенсивность рассеяния уменьшается, но все же при минимальной концентрации ПЭГ (5%) остается достаточно заметной.

Из табл. 15 следует, что если для смеси, содержащей 25% ПЭГ, в качестве модельной рассматривать систему с большими включениями ПЭГ (превышающими зону информации камеры) в жидкой матрице, то получаем значение $\Delta\rho_c^2$, почти в 2,5 раза меньшее, чем

Таблица 15. Характеристики структурного состояния смесей ПЭГ — ППГ и ПЭГ — ПЭГА-800

Состав, %	$\epsilon_{кр}$	ϵ_c	$\Delta\rho^2 \times 10^{-5}$ е ² ·моль ² /см ⁴	$\Delta\rho_c^2 \times 10^{-5}$ е ² ·моль ² /см ⁴	Примечания
100 ПЭГ	0,92	510	7,63	7,92	$\rho_{ам}^{ПЭГ} = 1,14$ г/см ³ ; $\rho_{эл}^{ам} = 0,6218$ е·моль/см ³ ; $\rho_{кр}^{ПЭГ} = 1,20$ г/см ³ ; $\rho_{эл}^{кр} = 0,6546$ е·моль/см ³
50 ПЭГ + +50 ППГ	0,91	590	7,55	3,96	$\rho^{ППГ} = 1,005$ г/см ³ ; $\rho_{эл} = 0,5517$ е·моль/см ³ ;
10 ПЭГ + +90 ППГ	0,90	790	3,99	0,968	расчет $\Delta\rho_c^2$ производился
5 ПЭГ + +95 ППГ	0,90	820	2,49	0,484	только с учетом рассеяния собственной гетерогенной структурой ПЭГ
25 ПЭГ + +25 ПЭГА	0,37	460	2,08	29	Расчет по разности плотностей ПЭГ и раствора ПЭГ + + ПЭГА
				0,81	Расчет с учетом рассеяния только ПЭГ
10 ПЭГ + +90 ПЭГА	—	480	0,978	9,24	Расчет по разности плотностей ПЭГ и ПЭГА
5 ПЭГ + +95 ПЭГА	—	490	0,621	4,39	$\rho_{ам}^{ПЭГА} = 1,106$ г/см ³ ; $\rho_{эл}^{ам} = 0,5914$ е·моль/см ³

Примечание. Для смеси содержащей 50% ПЭГ и 50% ПЭГА, $\epsilon_{кр} = 0,70$.

экспериментальная величина $\Delta\rho^2$. Для системы с кристаллическими включениями ПЭГ, имеющими размеры порядка сотен ангстремов и распределенными в смеси жидких ПЭГ и ПЭГА, величина $\Delta\rho_c^2$, даже без учета собственной гетерогенности ПЭГ, более чем в 10 раз превышает $\Delta\rho^2$. Это заставляет предположить, что реальная структура смеси данного состава соответствует модели промежуточного характера.

Для смесей ПЭГ — ПЭГА, содержащих 10 и 5% ПЭГ и находящихся при 20° С в жидком состоянии (см. рис. 100, б и табл. 15), также характерна гетерогенность структуры. В частности, можно отметить, что размеры областей гетерогенности в данном случае близки к 500 Å. Однако сопоставление величин $\Delta\rho^2$ и $\Delta\rho_c^2$, показывающее большие превышения $\Delta\rho_c^2$ над $\Delta\rho^2$, свидетельствует о том, что гетерогенная структура жидких смесей ПЭГ — ПЭГА обусловлена наличием в объеме системы микрообластей с повышенным содержанием ПЭГ в матрице, обедненной этим компонентом.

Для подобной модели «частичного» микрофазового разделения компонентов можно произвести приближенную оценку степени смешения компонентов по соотношению (3.17, 6). В этом случае для смесей с 10 и 5% ПЭГ получаем величины γ , равные 0,89 и 0,86, соответственно. Такие микрообласти представляют собой, судя по всему, зародыши чистых компонентов в системе ПЭГ — ПЭГА.

Как известно, системы ПЭГ — ППГ и ПЭГ — ПЭГА представляют смеси близких по химической природе компонентов. Их характерной особенностью является наличие специфических взаимодействий между различными компонентами. Однако в этих системах взаимодействие компонентов проявляется в различной степени [489, 490, 592—595]. В частности, на основании термодинамических исследований и изучения точек помутнения смесей ПЭГ — ППГ показана возможность фазового расслоения в области ниже 25—30° С [593]. Для системы ПЭГ — ПЭГА при небольших концентрациях ПЭГ характерно резкое снижение параметра термодинамического взаимодействия компонентов [594]. Как видим, наблюдаемые нами особенности фазового состояния данных смесей во многом согласуются с результатами термодинамических исследований. Вместе с тем, найденные особенности микрогетерогенной структуры изученных систем способствуют лучшему пониманию результатов некоторых термодинамических исследований. В связи с этим гетерогенный характер структуры жидкой смеси ПЭГ — ПЭГА представляет очевидный интерес. Последнее обусловлено тем, что данная система является смесью совместимых компонентов [594]. Следовательно, двухкомпонентные системы на основе совместимых полимеров даже выше точки помутнения нельзя рассматривать как полностью гомогенные. Без сомнения, такая гетерогенность может являться одной из причин, вызывающих наблюдаемые отклонения расчетных и экспериментальных значений термодинамических параметров двухкомпонентных полимерных систем [593].

Микрообласти гетерогенной структуры, обогащенные одним из компонентов, очевидно, являются зародышами для формирования микрогетерогенных включений кристаллического ПЭГ в системах ПЭГ — ППГ и ПЭГ — ПЭГА, происходящего при возрастании концентрации или понижении температуры. Выделившиеся в результате этого кристаллические микрообласти ПЭГ отражают гетерогенное распределение компонентов, наблюдавшееся в жидких смесях. Такие образования являются узлами пространственной сетки, обеспечивающей потерю текучести в системе ПЭГ — ППГ при минимальном (5%) содержании ПЭГ и в системе ПЭГ — ПЭГА при 25% ПЭГ и выше.

Изученные смеси олигомерных гликолей очень характерны и наилучшим образом демонстрируют особенности процессов смешения, микрофазового разделения и раздельной кристаллизации компонентов в случае типичных частичнокристаллических полимеров.

В качестве исследуемых образцов использовали пленки толщиной 0,05 мм определенного состава, полученные из раствора в толуоле. Из исходных пленок для исследования набирали стопки толщиной 1 мм.

Идентификация фаз в смесях ПС — ПММА. На рис. 101 приведены дифракционные кривые широкоугольного рассеяния для смесей ПС — ПММА. Рассматривая дифрактограммы исходных компонентов, видим, что для ПС можно отметить наличие двух дифракционных максимумов: при 10° и $19,2^\circ$. На дифракционной кривой ПММА также имеется два максимума. Один из них, интенсивный, расположен при $13,8^\circ$, а другой, более слабый и диффузный, при 30° . Последовательность расположения дифракционных максимумов ПС и ПММА является благоприятной для идентификации фаз компонентов смесей ПС—ПММА. Поэтому, несмотря на диффузный характер этих максимумов, на дифракционных кривых, полученных для средних составов системы (25—75% ПММА), проявляются дифракционные эффекты отдельных компонентов. Это дает основание сделать вывод, что в указанном интервале концентраций в смесях ПС—ПММА имеются области со структурой исходных компонентов, т. е. в данном интервале составов смеси двухфазны.

При малых добавках ПС и ПММА характерные максимумы этих компонентов, не проявляются, однако это не означает, что смеси, содержащие 10% и менее каждого компонента, совмещаются на молекулярном уровне. Для рассмотрения данного вопроса на количественной основе, обратимся к анализу аддитивности вкладов отдельных компонентов в кривые рассеяния смесей во всем диапазоне исследуемых составов.

Анализ кривых широкоугольного рассеяния смесей ПС — ПММА посредством сопоставления с кривыми аддитивных вкладов. На рис. 101, наряду с экспериментальными кривыми широкоугольного рассеяния, даны соответствующие аддитивные кривые. Из этого рисунка видно, что в интервале концентраций от 25 до 99% ПММА аддитивные кривые находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами. Последнее является свидетельством того, что в указанном интервале составов компоненты смесей рассеивают независимо. Такое положение оказывается возможным только в том случае, когда рассматриваемые смеси представляют двухфазные системы.

С другой стороны, при малых добавках ПММА, в особенности для составов, соответствующих 3—10% ПММА, наблюдаются различия аддитивных и экспериментальных кривых рассеяния. Эти различия сосредоточены в основном в области первого максимума ПС. Известно, что именно данный максимум определяет боковую периодичность в расположении молекулярных цепей ПС [80, 175]. Следовательно, наличие указанных отклонений кривых рассеяния от аддитивной зависимости необходимо трактовать как результат

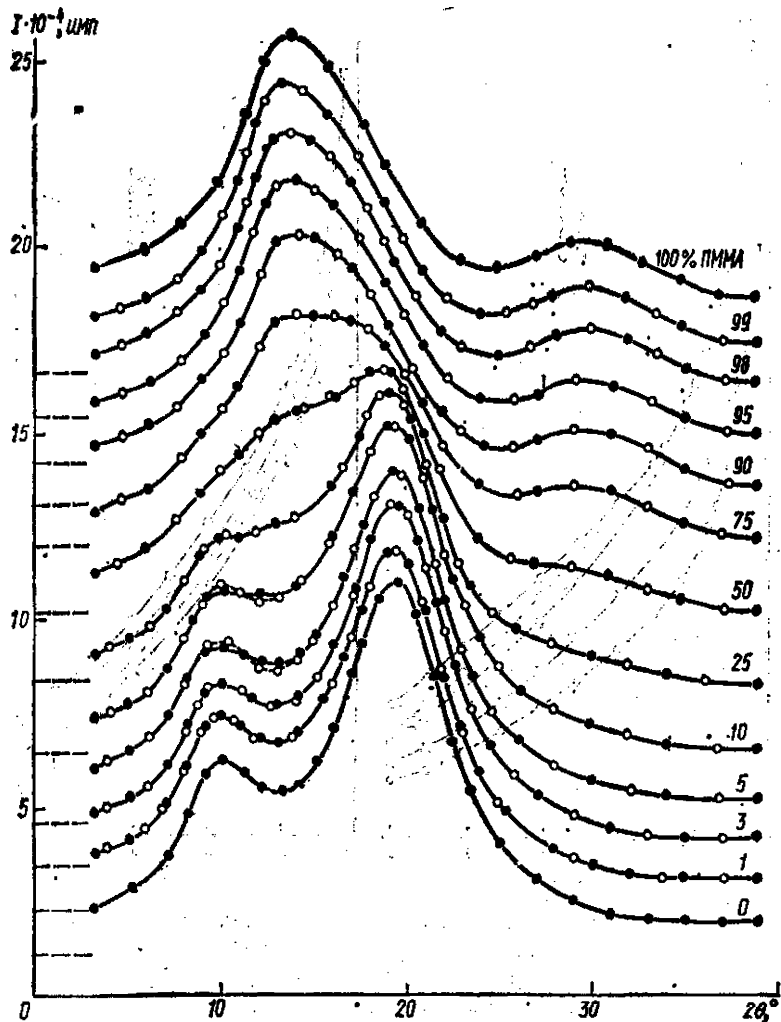
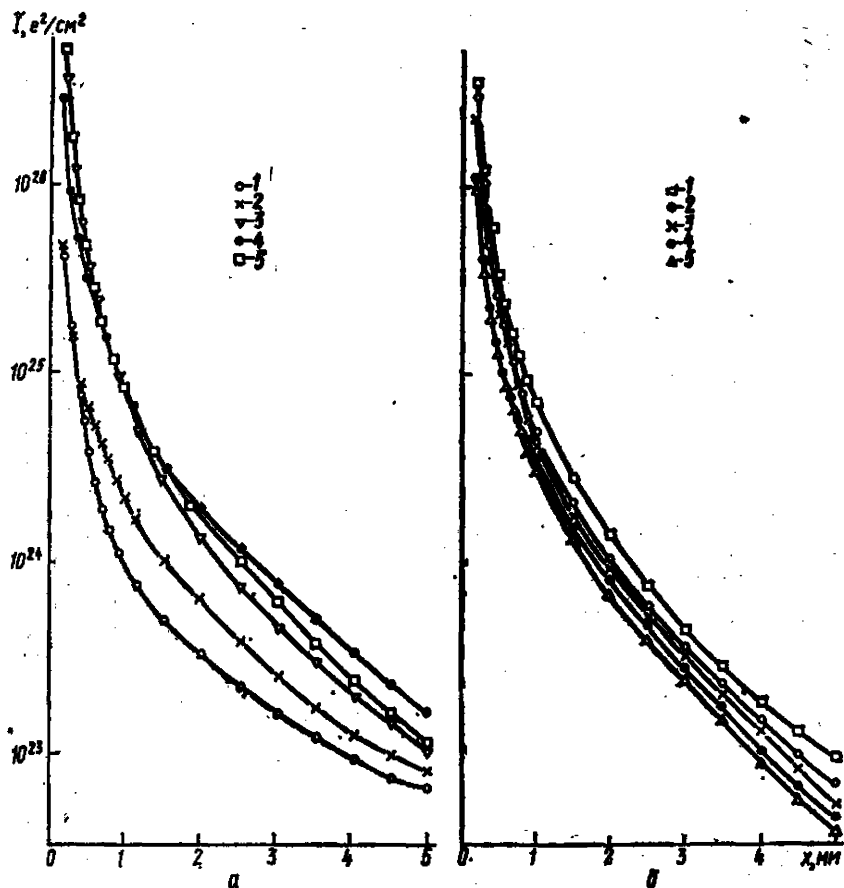


Рис. 101. Дифрактограммы смесей ПС — ПММА:

● — экспериментальные значения, ○ — рассчитанные в предположении сохранения аддитивности вкладов компонентов в общую кривую рассеяния значения. (Цифры у кривых соответствуют содержанию ПММА в смеси, вес. %.)

имеющихся в смесях соответствующих составов отличий ближней упорядоченности от ближнего порядка в исходных компонентах. Необходимо отметить, что наблюдаемые различия экспериментальных и аддитивных кривых дифракции незначительны. Поэтому для того, чтобы прийти к более или менее обоснованному выводу о характере структурного состояния смесей ПС — ПММА в области малых добавок ПММА, следует проанализировать результаты не-



зависимого эксперимента, позволяющего получить сведения о характере микрогетерогенной структуры исследуемых смесей. В связи с этим рассмотрим данные, полученные при малоугловых исследованиях системы ПС — ПММА.

Микрогетерогенная структура смесей ПС — ПММА. При сравнении кривых малоуглового рассеяния для различных составов исследуемых систем мы обнаружили, что (рис. 102) интенсивность рассеяния чистыми гомополимерами сравнительно невысока и находится в согласии с имеющимися литературными данными [79—83]. Введение незначительных количеств ПММА вызывает заметное увеличение интенсивности рассеяния (рис. 102, а). При этом максимальная интенсивность характерна для смесей, содержащих 5% ПММА. При увеличении содержания этого компонента до 75% уровень рассеяния постепенно понижается (рис. 102, б). В дальнейшем, в интервале 90—98% рассеяние в целом незначительно возрастает (рис. 102, в).

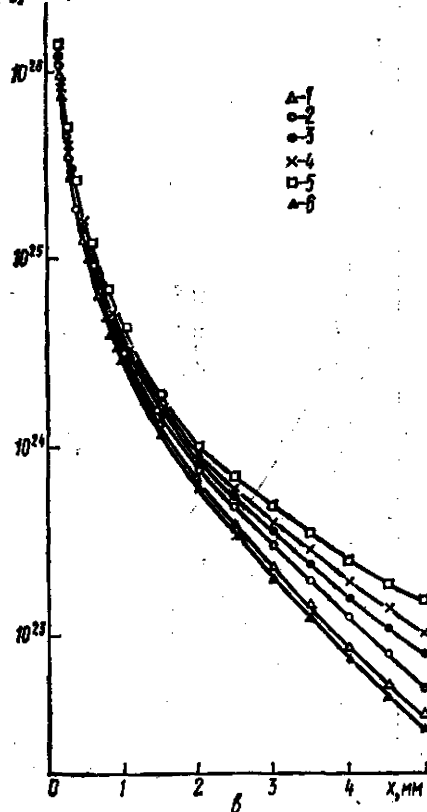
$I, \text{e}^2/\text{cm}^2$ 

Рис. 102. Кривые малоуглового рассеяния (в электронных единицах) смесей ПС — ПММА:

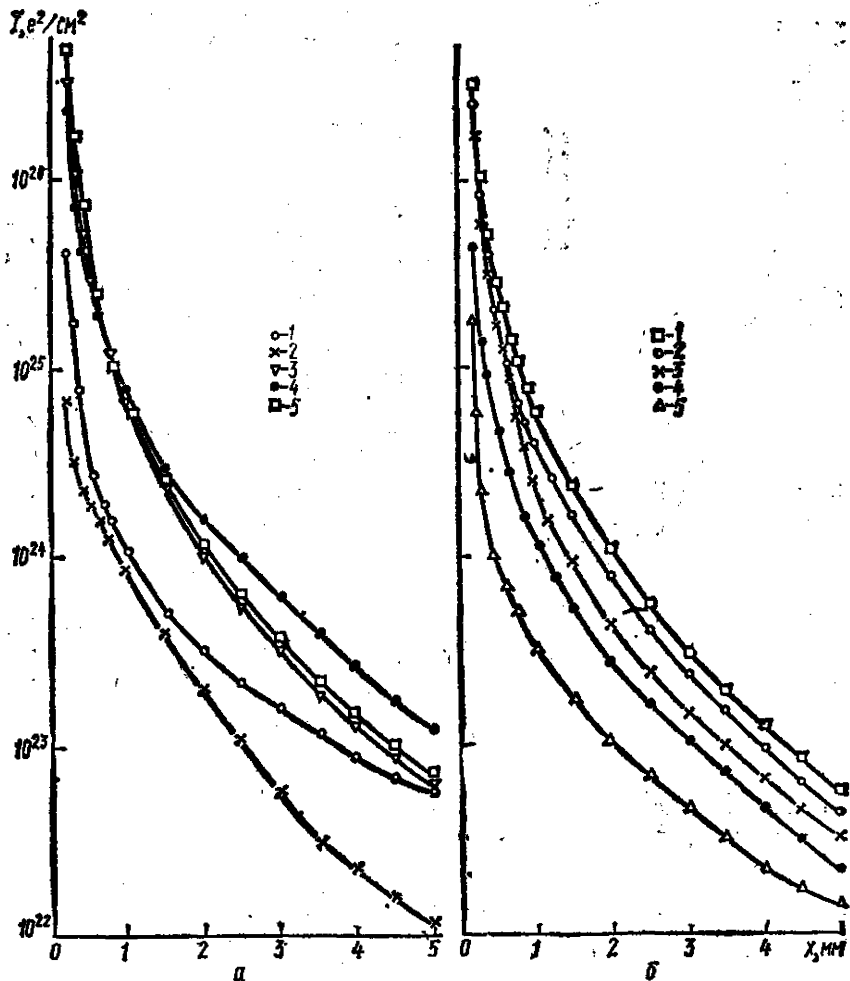
а: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 5; 5 — 6% ПММА; б: 1 — 6; 2 — 10; 3 — 25; 4 — 50; 5 — 75% ПММА; а: 1 — 75; 2 — 90; 3 — 94; 4 — 95; 5 — 98; 6 — 100% ПММА.

В малоугловое рассеяние смесей ПС—ПММА дает вклад собственное рассеяние материалом компонентов и рассеяние, обусловленное неравномерностью распределения гомополимеров в объеме системы. Поскольку нас интересует исключительно последний вклад, из кривых интенсивности рассеяния смесями мы вычли вклады рассеяния чистыми ПС и ПММА соответственно их объемному содержанию в смеси (рис. 103). Вклад в кривые интенсивности, обусловленный гетерогенным распределением компонентов, при изменении состава смесей изменяется таким же образом, как кривые исходного рассеяния. Однако на разностных кривых концентрационные изменения выражены в большей степени, чем на исходных кривых.

Приведенные на рис. 103 функции интенсивности малоугловой дифракции свидетельству-

ют о том, что смеси ПС — ПММА представляют собой гетерогенные системы сравнительно «разбавленного» типа: кривые рассеяния имеют совершенно диффузный характер без признаков упорядоченности в расположении областей микрогетерогенной структуры.

На основании разностных кривых малоуглового рассеяния мы рассчитывали концентрационные зависимости параметров микрогетерогенности: средних квадратов флуктуаций электронной плотности ($\Delta\rho^2$) и протяженности областей гетерогенности (l_c). Концентрационную зависимость величины $\Delta\rho_c^2$ рассчитывали по формуле (3.16) на основании известных значений электронной плотности ПС и ПММА и объемной доли одного из компонентов (рис. 104). При расчете предполагаются микрогетерогенный характер структуры, отсутствие эффектов смешения и нахождение размеров областей гетерогенности в пределах зоны информации малоугловой камеры. При этом величины $\Delta\rho_c^2$ являются теми предельными значениями, к которым стремятся экспериментальные величины $\Delta\rho^2$.



В случае частичной смешиваемости компонентов справедливо неравенство $\Delta r^2 < \Delta r^2_0$, поскольку различия плотностей фаз не достигают разницы между плотностями компонентов. Если фазовое разделение происходит полностью, но при этом возникают среди прочих и микрообласти, размеры которых больше зоны информации, то указанное неравенство должно быть также справедливым. Последнее объясняется тем, что доля объема, занятая «видимыми» микрообластями, меньше объемной доли компонентов.

Из рис. 104 видим, что в области малых добавок ПММА значения Δr^2 приближаются к Δr^2_0 . При возрастании содержания этого компонента от 5 до 75% происходит снижение Δr^2 при повышении Δr^2_0 . Затем, при возрастании доли ПММА от 75 до 98% Δr^2 незна-

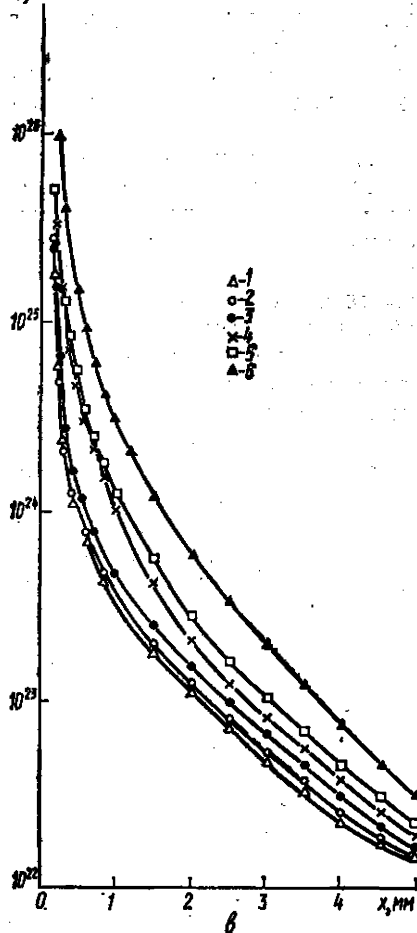
$I_s, \text{e}^2/\text{cm}^2$ 

Рис. 103. Гачностьные : ривые малоуглового рассеяния смесей ПС — ПММА. (Вычтено рассеяние материалом компонентов.) Для сравнения оставлены уровни рассеяния исходными компонентами:

а: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 5; 5 — 6; 6: 1 — 6; 2 — 10; 3 — 25; 4 — 50; 5 — 75; а: 1 — 75; 2 — 90; 3 — 94; 4 — 95; 5 — 98; 6 — 100% ПММА.

чительно возрастает, не приближаясь заметно к Δr_c^2 .

В соответствии с изменениями Δr_c^2 при увеличении содержания ПММА от 1 до 10% значения l_c растут от 250 до 600 Å. В области средних составов протяженность областей гетерогенности возрастает до 650 Å и остается почти постоянной вплоть до 95% ПММА. При 98% этого компонента l_c уменьшается до 600 Å.

В первом приближении можно принимать, что в аморфных полимерах молекулы находятся в конформации невозмущенного статистического клубка. В таком случае, как известно [529], только очень малая часть объема, принадлежащего какой-либо макромолекуле, приходится на долю ее сегментов. Следовательно, в смесях полностью совместимых полимеров при совершенно случайном распределении компонентов в интервале средних концентраций образуются гомогенные

структуры. При малых концентрациях каждого из компонентов, несмотря на полную взаиморастворимость исходных полимеров, сегменты макромолекул различных сортов не могут случайным образом распределиться в системе, поскольку каждый из них принадлежит определенной цепи. Это обуславливает возникновение естественной гетерогенности системы на уровне молекулярных цепей.

Малоугловое рассеяние для гипотетической модели полимерной смеси описанного выше типа в диапазоне средних концентраций должно быть незначительным. В области малых добавок характер малоуглового рассеяния должен приближаться к рассеянию растворами полимеров. Для разбавленной системы это означает, что размеры областей гетерогенности — порядка молекулярных клубков, а при увеличении концентрации проявляются эффекты плотной

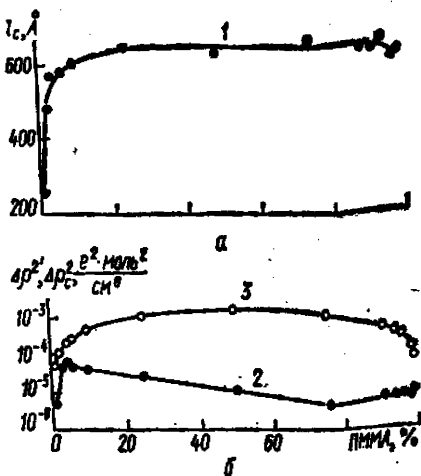


Рис. 104. Концентрационная зависимость параметров микрогетерогенной структуры смесей ПС — ПММА; 1 — протяженность областей гетерогенности, l_g ; 2 — экспериментальные значения среднего квадрата флуктуаций электронной плотности, $\overline{\Delta\rho^2}$; 3 — рассчитанные согласно (3.16) значения среднего квадрата флуктуаций электронной плотности, $\overline{\Delta\rho^2}$.

шать зону информации рентгеновской камеры. Следствием является понижение интенсивности малоуглового рассеяния. В таком случае для широкоуголовых дифрактограмм характерна аддитивность рассеяния.

При частичной совместимости компонентов с ростом содержания дисперсной фазы будет наблюдаться переход от молекулярного раствора к агрегации идентичных макромолекул, сопровождаемый ростом интенсивности в области малых углов и уменьшением отклонений широкоуголовых дифрактограмм от аддитивных значений.

Сопоставляя наблюдаемые значения параметров микрогетерогенной структуры смесей ПС — ПММА с возможными величинами этих параметров для гипотетических моделей, можно отметить, что модель взаимной растворимости не соответствует данным малоуглового рассеяния. Такой, вполне обоснованный с точки зрения результатов широкоуголовых экспериментов, вывод находится в соответствии с результатами различных исследований системы ПС — ПММА [458—461, 466, 598—607].

Вопрос о частичной взаимной растворимости компонентов в области малых добавок требует более тщательного анализа полученных результатов.

Из данных широкоуголового рассеяния следует, что в области малых добавок ПММА наблюдаются отклонения от аддитивности.

упаковки. Величины $\Delta\rho^2$ должны существенно отличаться от теоретических значений, рассчитанных на основании плотности компонентов и их объемных долей.

Если при удалении общего растворителя из системы смеси способны расслаиваться, то, начиная с самых малых концентраций, происходит выделение обоих компонентов в различные области гетерогенной структуры. В таком случае сначала образуются незначительные по размерам включения одного из компонентов, приводящие к существенному увеличению интенсивности малоуглового рассеяния. Затем, при росте содержания диспергированного компонента, вероятность коагуляции мелких образований увеличивается. В области средних концентраций размеры выделившихся областей чистых компонентов становятся настолько большими, что могут превы-

В этом же концентрационном интервале наблюдается максимум малоуглового рассеяния. В частности, при 1% ПММА наблюдаемые размеры областей гетерогенности (250 Å) превышают размеры молекулярных клубков. Однако при данной концентрации экспериментальные значения $\Delta\rho^2$ намного ниже соответствующих теоретических величин, $\Delta\rho_c^2$. Последнее не может быть вызвано тем, что размеры включений ПММА превышают величину зоны информации камеры. Следовательно, единственной обоснованной причиной такого уменьшения $\Delta\rho^2$ по сравнению с $\Delta\rho_c^2$ может являться растворимость малых добавок ПММА, приводящая к уменьшению разности электронных плотностей матрицы и включений. Оценка степени сегрегации, произведенная по формуле (3.17, б), показывает, что выделяющиеся микрообласти содержат ПММА, в большой степени разбавленный ПС. Соотношение ПС: ПММА в этих областях достигает 9 : 1. Поскольку найденный состав микрообластей в значительной степени отличается от состава исходной системы, полной растворимости одного компонента в другом не наблюдается. В то же время данные микрообласти не могут быть микрофазовыми включениями ПММА в матрице ПС. Таким образом, в смеси, содержащей 1% ПММА, выделяются микрообласти с «вынужденным» совмещением компонентов.

Дальнейшее возрастание концентрации ПММА приводит, очевидно, к выделению этого компонента в чистом виде. В результате при 5%-ном содержании ПММА $\Delta\rho^2$ становится сопоставимым с $\Delta\rho_c^2$, а величина l_c — с величиной зоны информации рентгеновской камеры. Достаточно незначительного повышения концентрации ПММА, чтобы размеры его включений превысили величину зоны информации и произошло резкое снижение экспериментально определяемого значения l_c .

Область малых добавок ПС существенно отличается от таковой ПММА. В данном случае уже при 1% ПС значение l_c сопоставимо с величиной зоны информации. Следовательно, даже при такой незначительной концентрации ПС в смеси с ПММА образует микро-включения размером до 600 Å. Необходимо отметить, что в данном диапазоне составов значения $\Delta\rho^2$ все еще существенно ниже расчетных величин $\Delta\rho_c^2$. Очевидно, некоторое количество включений ПС превышает величину зоны информации.

На основании полученных экспериментальных данных и соответствующих им расчетных характеристик можно сделать вывод о том, что для системы ПС — ПММА в широком диапазоне составов характерно протекание процессов микрофазового разделения компонентов.

Поскольку с удалением растворителя из ПС или ПММА эти полимеры переходят в стеклообразное состояние при довольно высоких концентрациях, в процессе формирования смесей ПС — ПММА движение на уровне отдельных цепей оказывается возможным вплоть до сравнительно высоких концентраций высокомолекулярных

компонентов. В результате удаления растворителя термодинамический параметр взаимодействия компонентов постепенно повышается. После достижения критической величины χ в растворе начинается фазовое разделение ПС и ПММА. При этом система симметричного состава сразу же оказывается в области неустойчивых состояний. Фазовое разделение в соответствии с этим начинается во всем объеме системы одновременно и должно, по всей вероятности, носить спинодальный характер (см. параграф 3. 4). Если считать, что длина волны при этом достигает сотен ангстремов, то микрообласти чистых компонентов в полностью сформированной двухфазной системе имеют намного большие размеры и распределены в объеме не периодически, а случайным образом. Можно сказать, что при размерах фейзонов, близких на ранних стадиях спинодального разложения к $100 \text{ \AA}$ и при величине микрофазовых частиц в готовой смеси порядка $0,1 \text{ мкм}$ (что, очевидно, намного меньше действительных их размеров), в каждой такой частице содержится не менее 1000 объемов исходных фейзонов. Это является убедительным свидетельством того, что в формировании подобных полимерных систем исключительно большая роль принадлежит процессам слияния микрообластей.

Поскольку для компонента, содержащегося в меньшинстве, концентрация фейзонов мала, скорость их агрегирования будет соответственно ниже. В результате, при стекловании системы могут быть зафиксированы сравнительно небольшие по величине частицы этого компонента. При сохранении всех прочих условий неизменными размеры таких частиц должны уменьшаться с понижением содержания данного компонента в смеси. Такой эффект мы можем наблюдать, например, при переходе от смеси с 50%-ным содержанием ПММА к смесям с малыми его добавками. При уменьшении содержания ПММА до 1% проявляется качественно новый эффект. Как было показано, в этой смеси уже не могут сформироваться микрообласти чистого ПММА, а образуются фейзоны, обогащенные данным компонентом. Последнее требует более подробного рассмотрения.

При соотношении ПММА: ПС, близком к 1 : 100, в исходной однофазной системе ПС — ПММА — растворитель концентрация ПММА не превышает долей процента. Следовательно, молекулярные клубки ПММА в исходном растворе практически не перекрываются. По мере удаления растворителя становится возможным перекрывание соседних клубков этого полимера. После достижения критической величины χ выделение ПММА начинается с образования агрегатов на основе локального упорядочения фрагментов соседних макромолекул этого компонента [386]. Если диффузионные потоки направлены в сторону увеличения концентрации ПММА в агрегатах, флуктуационное сближение нескольких макромолекул ПММА приводит к образованию фейзонов, обогащенных данным компонентом в матрице ПС. Макромолекулы ПММА в таком случае диффундировать через матрицу чистого ПС не способны, поэтому

диффузионные процессы могут привести к дальнейшему увеличению концентрации ПММА в образовавшихся фейзонах только за счет их «внутренних» ресурсов, т. е. благодаря диффузии молекулярных фрагментов ПС в матрицу. При сравнительно небольшом количестве макромолекул ПММА в фейзоне образование микрофазовой частицы ПММА требует уменьшения объема, занимаемого каждой макромолекулой данного полимера. Следовательно, молекулярные клубки ПММА должны приобретать более компактный вид. Очевидно, такое сжатие клубков ограничено возрастанием свободной энергии макромолекул. Поэтому образование микрокапель чистого ПММА в матрице ПС становится возможным только когда весь объем, охватываемый молекулярным клубком этого полимера, может быть заполнен фрагментами, принадлежащими другим его макромолекулам. Судя по всему, для рассматриваемой смеси с 1%-ным содержанием ПММА указанное требование не выполняется.

Таким образом, при очень малых добавках одного из высокомолекулярных компонентов в результате фазового разделения в области неустойчивых состояний возможно формирование «диффузных» микрообластей или фейзонов, обогащенных этим компонентом.

4.6. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ИССЛЕДОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Рассмотренные выше результаты структурных исследований бинарных полимерных систем охватывают определенный круг исходных материалов с различной химической природой, физико-химическими и структурными характеристиками. Вполне естественно, что полученные нами результаты не дают полной картины структурообразования в полимерных смесях, поскольку количество известных к настоящему времени полимерных пар, пригодных для получения смесевых композиций, очень велико [389—394]. В равной степени разнообразны их физико-химические и структурные характеристики [405—493, 499—536, 592—607]. Тем не менее, рассмотренные здесь структурные особенности бинарных полимерных систем дают возможность осветить характерные моменты структурообразования полимерных смесевых композиций.

В табл. 16 приведены характеристики исходных полимерных пар, используемых в приготовлении исследованных полимерных смесей: полярность или способность к образованию водородных связей, кристаллизуемость компонентов, близость их кристаллических структур. В этой же таблице указаны методы, применяемые для приготовления соответствующих смесей, характерные эффекты переработки, возможность образования совместных кристаллических структур и растворимости полимеров в аморфных фазах,

Таблица 16. Характеристика полимерных смесей

Характеристика*	ПЭ/ПОМ	ПЭ/ПП	П6/П12	П6/П6,6	ПЭГ/ПЭГА	ПЭГ/ППГ	ПС/ПММА
Структурное состояние компонентов (К — кристаллический, А — аморфный)	К/К	К/К	К/К	К/К	К/К	К/А	А/А
Тип межмолекулярного взаимодействия компонентов (П — полярные, Н — неполярные, В — водородные)	Н/П	Н/Н	В/В	В/В	П/П	П/П	Н/П
Близость параметров кристаллических структур	Нет	Нет	Нет	Есть	Нет	—	—
Возможность термодинамической совместимости	»	»	—	—	Имеется	Имеется	Нет
Возможность образования совместных структур (К — в кристаллической фазе, А — в аморфной)	»	»	Нет	К, А	А	А	»
Способ переработки смеси	Экструзия	О	Литье под давлением		Перемешивание расплава		Из раствора
Эффекты переработки (О — ориентационные эффекты, П — полиморфные превращения*)	О	О	П	П	—	—	—
Межкомпонентные взаимодействия*	Слабые **	Сильные **	Сильные **	Сильные	—	—	—
Взаимная растворимость в аморфной фазе*	Нет	Нет	Нет	Есть	Есть	Есть	Нет ***
Сокристаллизация*	»	»	»	» (частично)	Нет	—	—

* — Результаты рентгенографических исследований.

** — Взаимодействия осуществляются по межкомпонентным границам.

*** — Кроме очень малых добавок ПММА.

интенсивность межкомпонентных взаимодействий. Первая часть табл. 16, как видим, содержит известные характеристики исходных компонентов, а вторая — полученные в настоящих исследованиях данные об особенностях структурного состояния смесей.

Из табл. 16 видим, что для ПЭ и ПОМ характерны резко различающаяся химическая природа, кристаллизуемость обоих полимеров, различие их кристаллических структур. В соответствии с этим для смесей ПЭ — ПОМ, приготовленных экструзией и обладающих, как известно, ценным комплексом физико-химических характеристик [407, 409, 417, 418, 491, 502—504], наблюдаем ярко выраженные эффекты приготовления смесей в виде различия ориентации компонентов по сечению образцов и отсутствие сокристаллизации и смешения. Взаимодействие между микрообластями различных компонентов осуществляется благодаря слабым адгезионным силам при малой толщине межкомпонентных переходных слоев.

Оба компонента второй смеси, ПЭ и ПП, являются неполярными полимерами. Межмолекулярные взаимодействия в них носят вандерваальсовский характер. Эти полимеры кристаллизуются в различных решетках, причем полиэтиленовая цепь плоская, а полипропиленовая образует спираль [575, 576]. Смешение ПЭ — ПП обеспечивает эффективное использование свойств компонентов [500]. В полимерных смесевых композициях на основе данных полимеров, приготовленных литьем под давлением, наблюдается поперечная макронеоднородность образцов, связанная с различной степенью ориентации материала компонентов в центральном и поверхностном слое отливок. Эффекты сокристаллизации компонентов и их смешение в аморфной и жидкой фазе не наблюдаются. Компоненты смесей ПЭ — ПП выделяются в микрообласти, между которыми существуют интенсивные адгезионные взаимодействия. Несмотря на незначительные по толщине межкомпонентные переходные слои, эти взаимодействия приводят к характерным для данной системы эффектам совместной ориентации компонентов при вытяжке, а также к уменьшению термоусадки ориентированных образцов.

При смешении полиамидов улучшаются механические характеристики систем [407, 597]. П6 и П12 характеризуются наличием функциональных групп N—H и C=O , способных к образованию водородных связей, но в П12 количество таких групп вдвое меньше, чем в П6. Последний способен кристаллизоваться в двух структурных формах, одна из которых близка к кристаллической структуре П12 [542, 589]. Для смесей П6 — П12, приготовленных литьем под давлением, наблюдается поперечная гетерогенность отливок, обусловленная различием характера ориентации материала компонентов и их кристаллической структуры по сечению образцов; при формировании смесей в П6 происходят полиморфные превращения. Наблюдаемые структурные эффекты говорят об отсутствии сокристаллизации компонентов и их смешения в аморфных фазах. Интенсивные межкомпонентные взаимодействия вызывают совместную ориентацию компонентов при вытяжке.

В смесях П6 — П6,6, приготовленных литьем под давлением, также наблюдается поперечная гетерогенность, связанная с различием структурного состояния и ориентации компонентов в поверхностном и в центральном слоях образцов. Полиморфные превращения П6 в результате смешения в данной системе выражены в меньшей степени, чем в предыдущей.

Строение молекулярных цепей П6 и П6,6 сходно как по количеству метиленовых групп, так и по количеству N—H- и C=O-групп, способных к образованию водородных связей. Благодаря этому оказывается возможным образование совместных листовых ассоциатов цепей П6 и П6,6, связанных системой водородных связей. Кристаллические структуры П6,6 и α -модификации П6 также близки. Поэтому в их аморфной фазе могут образоваться совместные структуры. В данной системе возможно и образование совместных кристаллических структур с незначительной дефектностью.

Межмолекулярные взаимодействия в компонентах систем ПЭГ — ППГ и ПЭГ — ПЭГА имеют сходный характер. При определенных температурах эти системы являются совместимыми [592—594], причем, последнюю систему можно считать более склонной к совместимости. Для нее характерно понижение температуры плавления ПЭГ при уменьшении его концентрации. Напротив, в системе ПЭГ — ППГ при тех же температурах даже в области малых добавок ПЭГ наблюдается сосуществование устойчивых высокодисперсных кристаллических включений данного компонента с жидким ППГ. При этом мельчайшие включения ПЭГ образуют узлы пространственной сетки, вследствие чего система теряет текучесть, свойственную жидкому ППГ. Выше температуры плавления (при 60°C) ПЭГ система ПЭГ — ППГ сохраняет гетерогенность распределения компонентов.

Для смесей ПЭГ — ПЭГА в жидком состоянии характерна совместимость компонентов. Однако и в этом случае в системе сохраняется неомогенность их распределения.

Атактические ПС и ПММА являются типичными аморфными полимерами. Они характеризуются различным типом межмолекулярных взаимодействий. По результатам многочисленных исследований [391, 208, 212, 456, 458—461, 466, 598—607], смеси этих полимеров в широком диапазоне составов являются несовместимыми. Результаты проведенных нами исследований подтверждают эту точку зрения. Важным является то обстоятельство, что в области очень малых добавок ПММА фазового разделения на уровне чистых компонентов не происходит, а наблюдается наличие диффузных микрообластей с повышенной концентрацией данного полимера. Отмеченная особенность очень разбавленных смесей высокомолекулярных соединений является закономерным следствием фундаментальных свойств макромолекул, связанных с их длинноцепной природой и большой конформационной энтропией. Вынужденное совмещение компонентов в данном случае стабилизируется вкладом свободной энергии молекулярных цепей, обеспечивающей реализацию наиболее выгодной формы молекулярных клубков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии рассмотрена возможность использования рентгенографических методов для изучения различных полимерных систем. Подробно описаны особенности структурных исследований аморфных гибкоцепных полимеров, аморфных сетчатых блок-сополимеров и полимер-полимерных композиций на их основе, а также смесей кристаллических и аморфных полимеров.

Естественно, что указанные моменты отражают использование методов рентгеноструктурного анализа для ограниченного круга полимерных систем. Не были освещены аспекты структурных исследований многих интересных и важных полимерных материалов. Тем не менее, рассмотренные в настоящей монографии полимерные системы позволяют достаточно полно показать наиболее характерные особенности структурных исследований полимеров.

Данные системы относятся к числу важных в промышленном отношении полимерных материалов, использование которых в соответствии с потребностями современной технологии требует разработки научно обоснованных подходов к реализации оптимальных условий их приготовления и эксплуатации. Методическая база соответствующих структурных исследований до настоящего времени в законченном виде не разработана. Поэтому и был принят используемый в монографии метод изложения материала, основанный на рассмотрении наиболее общих закономерностей описания структуры слабоупорядоченных систем (глава I) и демонстрации последовательного приложения этих закономерностей при экспериментальных исследованиях строения полимерных систем того или другого типа (главы 2—4).

Изложенный в монографии теоретический и экспериментальный материал показывает, что при описании структурного состояния полимерных систем, независимо от степени их упорядоченности и количества составляющих их компонентов, наиболее конструктивным является подход, основанный на теории паракристаллов. Именно на этой основе возможно строгое и последовательное рассмотрение всего многообразия форм и уровней структурной организации

полимеров. Применительно к аморфным и жидким высокомолекулярным соединениям это предполагает прежде всего введение представлений о паракристаллической решетке фрагментов макромолекул и нахождение ее параметров, необходимых для описания структуры полимера: величины периодов и статистики искажений. Очевидно, задачей будущего является установление количественной взаимосвязи подобных решеток со структурными моделями на уровне макромолекул с последующим «выходом» на физические свойства полимеров.

Аморфные блок-сополимерные системы типа сетчатых полиуретанов совершенно отчетливо демонстрируют два уровня структурной организации: паракристаллические решетки искаженного типа, состоящие из фрагментов макромолекул, и микрообласти с преимущественным содержанием одного из компонентов. Описание таких систем связано с детализацией картины их строения на обоих структурных уровнях. Сюда относится определение состава микрообластей и характера упорядоченности в их объеме, равно как и размеров микрообластей, их полидисперсности, а также параметров образующей ими макрорешетки.

Многокомпонентные сетчатые полимеры типа ВПС, как было показано ранее, представляют широкие перспективы модификации структуры и физико-химических характеристик полимерных сеток. Это достигается благодаря возможности реализации высокого уровня вынужденной совместимости компонентов и регулирования уровня совместимости за счет кинетических факторов формирования гетерогенной структуры ВПС. Совершенно очевидно, что структурные исследования подобных систем находятся в начальной стадии их развития и предстоит еще многое сделать для совершенствования методического уровня таких исследований и выполнения соответствующего объема экспериментальных работ.

Приготовление полимерных смесей, как известно, создает широкие возможности изменения свойств существующих полимерных материалов в процессе переработки, т. е. без изменения технологических схем получения полимеров. При этом, как оказалось, в эксплуатационном отношении полезными свойствами обладают и системы с высоким уровнем совместимости компонентов и полностью несовместимые системы. Структурные исследования смесевых полимерных композиций до настоящего времени выполнялись в большом объеме. Они, в известной степени, выполняли роль, органичивающуюся только «сопровождением» соответствующих технологических разработок. Однако определяющая роль структурных факторов смешения полимеров является уже очевидной. В то же время становится ясным, что при изучении смесевых полимерных композиций необходимо выходить за рамки традиционных структурных исследований, ограничивающихся констатацией факта изменения структурного состояния компонентов смеси или его неизменности в результате смешения. Очевидно, в этом случае необходимы, прежде всего, данные о степени и концентрационных интервалах смешения

компонентов, о структурном состоянии межфазных переходных слоев, о характере распределения микрообластей в смесях на основе несовместимых полимеров по размерам и о характере образуемой ими макрорешетки, а также о влиянии технологических режимов приготовления смесей на указанные характеристики. Все это предполагает расширение теоретических схем, описывающих структурное состояние полимерных смесей на разных структурных уровнях и расширение экспериментальных методов изучения их структурного состояния, включая широкоугловую, малоугловую рентгенографию и светорассеяние.

Таким образом, структурные методы исследования полимерных смесей в настоящее время находятся в стадии непрерывного развития и совершенствования. Об этом свидетельствует возрастающий поток методических разработок, выполняемых в этом направлении, и увеличивающийся объем оригинальных исследований. Тем не менее, мы надеемся, что вопросы, изложенные в монографии, к моменту ее выхода в свет сохранят свою актуальность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Friedrich F., Knipping P., Laue M.* Interferenzen-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. Sitzungber. Dtsch. Acad. Wiss. Kl. Math., 1912, 5, N 2, S. 303—322.
2. *Friedrich F., Knipping P., Laue M.* Interferenzen-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen.— *Ann. Phys.*, 1913, 41, N 6, S. 971—994.
3. *Bragg W. N., Bragg W. L.* The reflexion of X-rays by crystals.— *Proc. Roy. Soc. A*, 1913, 88, N 5, p. 428—434.
4. *Hosemann R., Bagchi S. N.* Direct analysis of diffraction by matter.— Amsterdam : North Holland. Co, 1962.— 730 p.
5. *Блохин М. А.* Физика рентгеновских лучей.— М. : Гостехиздат, 1957.— 518 с.
6. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.— М. : Физматгиз, 1961.— 864 с.
7. *Handbook of X-rays* / Ed. E. F. Kaelble.— New York : McGraw-Hill, 1967.— 1112 p.
8. *Darwin C. G.* The theory of X-ray diffraction.— *Phil. Mag.*, 1914, N 27, p. 315—785.
9. *Dexter D. L., Beeman W. W.* Multiple diffuse small-angle scattering of X-rays.— *Phys. Rev.*, 1949, 76, N 9, p. 1782—1786.
10. *Dexter D. L., Beeman W. W.* Multiple diffuse small-angle scattering of X-rays.— *Phys. Rev.*, 1950, 77, N 3, p. 761—768.
11. *Комптон А., Аллисон С.* Рентгеновские лучи : Теория и эксперимент.— Л. ; М. : Гостехиздат, 1941.— 350 с.
12. *Sagel K.* Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse.— Berlin : Springer-Verlag, 1958.— 310 S.
13. *Breit G.* Ein Korrespondenzprinzip im Comptoneffekt.— *Phys. Rev.*, 1926, 27, N 2, S. 362—372.
14. *Wentzel G.* Zur Theorie des Comptoneffekts.— *Z. Phys.*, 1927, 43, N 1, S. 1—8.
15. *Cramer T., Mann J. B.* X-ray scattering factor computed from numerical Hartree—Fock wave functions.— Los Alamos : Sci. Lab., 1968.— 69 p.— LA—3816.
16. *Линсон Г., Кокрен В.* Определение структуры кристаллов.— М. : Изд-во иностр. лит., 1956.— 451 с.
17. *Порай-Кошиц М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа.— М. : Изд-во Моск. ун-та, 1960.— Т. 2. 631 с.
18. *Buerger M. J.* Contemporary crystallography.— New York : McGraw-Hill, 1970.— 364 p.
19. *Fournet G.* Etude structurale des liquides et des substances amorphes à l'aide de diffraction des rayons X.— In: *Handbuch der Physik.*— Berlin : Springer-Verlag, 1957, S. 238—320.
20. *Филипович В. Н.* К теории рассеяния рентгеновских лучей в газах, жидкостях, аморфных телах, поликристаллах.— *Журн. техн. физики*, 1955, 25, вып. 9, с. 1604—1609.

21. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.— 372 с.
22. *Paalman H., Plings C.* Fourier analysis of X-ray diffraction data from liquids.— *Rev. Mod. Phys.*, 1963, 35, N 2, p. 389—399.
23. *Harris R. W., Clayton G. T.* X-ray diffraction study of carbon tetrafluoride in the liquid state.— *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, N 7, p. 2681—2687.
24. *Rutledge C. T., Clayton G. T.* X-ray diffraction study of liquid silicon tetrachloride.— *J. Chem., Phys.*, 1970, 52, N 4, p. 1927—1930.
25. *De Vries A.* Scattering of X-rays by liquids with complex molecules. The choice of the molecular center.— *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, N 5, p. 1610—1611.
26. Гулієць М. І. Визначення функції радіального розподілу молекулярно-електронної густини в багатомолекулярних рідинах.— *Укр. фіз. журн.*, 1963, 8, с. 907—912.
27. Гулієць Н. И., Луцкий А. Е., Радченко И. В. Рентгенографическое исследование жидкостей с водородными связями между молекулами. I. Муравьиная и уксусная кислоты.— *Журн. структур. химии*, 1965, 6, № 1, с. 27—31.
28. *Flory P. J.* Principles of polymer chemistry.— Ithaca: Cornell univ. press, 1953.— 535 p.
29. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы.— Л.: Химия, 1968.— 551 с.
30. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты.— М.: Мир, 1976.— 624 с.
31. *Kreiss V. A., Кутайгородский А. И., Слонимский Г. Л.* О строении линейных полимеров.— *Коллоид. журн.*, 1957, 19, № 2, с. 131—132.
32. *Куксин А. Н., Сергеева Л. М., Липатова Ю. С. и др.* Влияние твердой поверхности на надмолекулярную структуру спшитых полиуретанов.— *Высскомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1970, 12, № 10, с. 2332—2337.
33. *Yeh G. S. Y.* A structural model for the amorphous state of polymers: folded-chain fringed micellar grain model.— *J. Macromol. Sci. B*, 1972, 6, N 3, p. 465—478.
34. *Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А.* Надмолекулярная структура аморфных полимеров.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1973, 15, № 5, с. 1154—1167.
35. *Безрук Л. И., Липатов Ю. С.* Морфология и надмолекулярная структура полимеров.— *Синтез и физико-химия полимеров*, 1973, вып. 13, с. 95—101.
36. *Geil P. H.* Morphology of amorphous polymers.— *J. Macromol. Sci. B*, 1976, 12, N 2, p. 173—208.
37. *Sidorovich A. V., Nadezhin Yu. S.* Kinetics of the formation and orientation of domain structure in amorphous polymers.— *J. Macromol. Sci. B*, 1979, 16, N 1, p. 35—60.
38. *Reinhold C., Fischer E. W., Peterlin A.* Evaluation of small-angle X-ray scattering of polymers.— *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, N 1, p. 71—76.
39. Цванкин Д. Я. Дифракция на линейной системе кристаллов: большие периоды в полимерах.— *Высокомолекуляр. соединения*, 1964, 6, № 10, с. 2078—2083.
40. *Vonk C. G., Kortleve G.* X-ray small-angle scattering of bulk polyethylene. II. Analysis of the scattering curve.— *Kolloid.-Z. + Z. Polym.*, 1967, 220, N 1, p. 19—21.
41. *Buchanan D. R.* Analysis of small-angle X-ray diffraction from polymers.— *J. Polym. Sci. A*, 1971, 2, N 4, p. 645—658.
42. *Crist B., Morosoff N.* Small-angle scattering of semicrystalline polymers. II. Analysis of experimental scattering curves.— *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, N 6, p. 1023—1045.
43. Шахпаров М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строение жидкостей.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1963.— 281 с.
44. *Wendorff J. H., Fisher F. W.* Thermal density fluctuations in amorphous polymers as revealed by small angle X-ray diffractions.— *Kolloid. Z. + Z. Polym.*, 1973, 251, N 6, p. 876—883.
45. *Zenricke F., Prins J. A.* Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effect der Molekularordnung.— *Z. Phys.*, 1927, 41, N 2, S. 184—194.
46. *Pechhold W., Liska E., Grossmann H. R. et al.* On present theories of the condensed polymers state.— *Pure and Appl. Chem.*, 1976, 48, N 1, p. 127—134.

47. Bagchi S. N., Némethy K. Kinematic theory of diffraction by matter of any kind and the theory of liquids.— *Adv. Phys.*, 1970, 19, N 77, p. 119—173.
48. Hosemann R., Lemm K., Krebs H. Der Abbrucheffect und sein Einfluss auf die Atomverteilungskurven von amorphen Stoffen und Flüssigkeiten.— *Z. Phys. Chem.*, 1964, 41, N 3/4, S. 121—153.
49. Шилов В. В., Горбунова Т. В., Баталин Г. И. О применении идеальных пиков при изучении структуры молекулярных жидкостей.— *Кристаллография*, 1972, 17, № 5, с. 1076—1078.
50. Шилов В. В., Горбунова Т. В., Баталин Г. И. Обработка экспериментальных данных в рентгенографии жидкостей.— *Журн. структур. химии*, 1972, 13, № 6, с. 989—994.
51. Vonk C. G. On two methods for determination of particle size distribution functions by means of small-angle X-ray scattering.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1976, 9, N 3, p. 433—440.
52. Vonk C. G. FFSAXS' program for the processing of small-angle X-ray scattering data.— *Geleen : DSM*, 1975.— 83 p.
53. Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten Kolloiden Systemen.— *Kolloid Z.*, 1952, 125, N 1, S. 51—57.
54. Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten Kolloiden Systemen.— *Kolloid. Z.*, 1951, 124, N 1, S. 83—114.
55. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays.— *New York : Wiley*, 1955.— 268 p.
56. Ruland W. Small-angle X-ray scattering study from two-phase system — *J. Appl. Crystallogr.*, 1971, 4, N 1, p. 70—75.
57. Vonk C. G. Investigation of non-ideal two-phase polymer structures by small-angle X-ray scattering.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1973, 6, N 4, p. 81—86.
58. Bonart R., Muller E. H. Phase separation in urethane elastomers as judged by low — angle X-ray scattering. I. Fundamentals.— *J. Macromol. Sci. B*, 1974, 10, N 1, p. 177—189.
59. Hosemann R., Willmann G., Roessler R. Paracrystalline structure of molten metals.— *Phys. Rev. A : Gen. Phys.*, 1972, 6, N 6, p. 2243—2247.
60. Steffen B. Paracrystalline microdomains in monatomic liquids. I. Radial density functions of liquid lead at 350, 450 and 550° C.— *Phys. Rev. B : Solid State*, 1976, 13, N 8, p. 3227—3231.
61. Нех Г. С. Общие представления о структуре аморфных полимеров. Степени ближнего порядка и конформация цепи.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.*, 1979, 21, № 11, с. 2433—2446.
62. Brumer R., Ruland W. The limitation of the paracrystalline model of disorder.— *Makromol. Chem.*, 1976, 177, N 11, p. 3601—3617.
3. Wignall G. D., Ballard D. G. H., Schelten J. Measurements of persistence length and temperature dependence of the radius of gyration in bulk atactic polystyrene.— *Eur. Polym. J.*, 1974, 10, N 5, p. 861—866.
64. Cotton J. P., Decker D., Benoit H. et al. Conformation of polymer chain in the bulk.— *Macromolecules*, 1974, 7, N 5, p. 863—868.
65. Kirste R. G., Kruse W. A., Schelten J. Die Bestimmung des Trägheitsradius von Polymethylmethacrylat im Glaszustand durch Neutronbeugung.— *Makromol. Chem.*, 1972, 162, N 2, S. 299—304.
66. Schelten J., Kruse W. A., Kirste R. G. Über die Gestalt von Polymethylmethacrylat im Glaszustand.— *Kolloid.— Z. + Z. Polym.*, 1973, 251, N 7, S. 919—921.
67. Schelten J., Wignall G. D., Ballard D. G. H. Chain conformation in molten polyethylene by low angle neutron scattering.— *Polymer*, 1974, 15, N 10, p. 682—685.
68. Schelten J., Wignall G. D., Ballard D. G. H. et al. Neutron small-angle scattering by mixtures of H- and D-tagged molecules of polystyrene and polyethylene.— *Colloid and Polym. Sci.*, 1974, 252, N 6, p. 749—752.
69. Kirste R. G., Kruse W. A., Ibel K. Determination of the conformation of polymers in the amorphous solid state and in concentrated solution by neutron scattering.— *Polymer*, 1975, 16, N 2, p. 120—124.
70. Schelten J., Ballard D. G. H., Wignall G. D. et al. Small-angle neutron scattering studies of molten and crystalline polyethylene.— *Polymer*, 1976, 17, N 9, p. 751—757.

71. Lieser G., Fischer E. W., Ibel K. Conformation of polyethylene molecules in the melt as revealed by small angle neutron scattering.— *J. Appl. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.*, 1976, 13, N 1, p. 39—44.
72. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B. et al. Solutions of flexible polymers. Neutron experiments and interpretation.— *Macromolecules*, 1975, 8, N 6, p. 804—818.
73. Benoit H. Determination of polymer chain conformation in amorphous polymers.— *J. Macromol. Sci. B*, 1976, 12, N 1, p. 27—40.
74. Krighbaum W. R., Godwin R. W. Direct measurement of molecular dimensions in bulk polymers.— *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, N 12, p. 4523—4524.
75. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. Small-angle X-ray scattering study on conformation of amorphous polymer chain in the bulk.— *Macromolecules*, 1976, 9, N 4, p. 543—547.
76. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. Small-angle X-ray scattering study on concentration dependence of polymer chain dimension.— *Makromol. Chem.*, 1977, 178, N 6, p. 827—842.
77. Fischer E. W., Stamm M., Dettenmaier M. et al. Molecular conformation in amorphous and in semicrystalline polymers.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1979, 20, N 1, p. 219—223.
78. Rathje J., Ruland W. Density fluctuations in amorphous and semicrystalline polymers.— *Colloid. and Polym. Sci.*, 1976, 254, N 3, p. 358—370.
79. Yoon D. Y., Flory P. J. Small-angle X-ray and neutron scattering by polyethylene, polyoxyethylene and polystyrene chains.— *Macromolecules*, 1976, 9, p. 294—299.
80. Ruland W. Über die Struktur amorpher Polymere.— *Progr. Colloid and Polym. Sci.*, 1976, 57, N 1, S. 192—205.
81. Renninger A. L., Wicks G. G., Uhlmann D. R. On the structure of glassy polymers. I. Small-angle X-scattering from polycarbonate.— *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13, N 12, p. 1247—1262.
82. Renninger A. L., Uhlmann D. R. On the structure of glassy polymers. II. Small-angle X-ray scattering from poly (methyl methacrylate).— *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13, N 12, p. 1481—1490.
83. Uhlmann D. R., Renninger A. L., Kritchevsky G. et al. Electron microscopy and small-angle X-ray studies of amorphous polymers.— *J. Macromol. Sci. B*, 1976, 12, N 2, p. 153—172.
84. Staff R., Uhlmann D. R. Enthalpy relaxation of rigid poly (vinyl chloride) — *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, N 6, p. 1087—1095.
85. Renninger A. L., Uhlmann D. R. Structure of glassy polymers. V. Small-angle X-ray scattering from polystyrene.— *J. Polym. Sci.*, 1978, 16, N 12, p. 2237—2244.
86. Patterson C. D. Light scattering and the local structure of amorphous polymers.— *J. Macromol. Sci. B*, 1976, 12, N 1, p. 61—74.
87. Ishikawa T., Teramoto A. The dimensions and dipole moments of poly (propylene glycol) chains.— *Polymer*, 1974, 6, N 3, p. 207—215.
88. Халатур П. Г., Степаньян А. Е. Конформационные характеристики полиметиленгликольтерефталатов.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1980, 22, № 5, с. 1122—1130.
89. Riande E. Dipole moments of poly (oxytetramethylene) and poly (oxydecamethylene) chains.— *Makromol. Chem.*, 1977, 178, N 7, p. 2001—2010.
90. Mark J. E. Interpretation of polymer properties in terms of chain conformations and spatial configurations.— *Accounts Chem. Rev.*, 1979, 12, N 2, p. 49—55.
91. Fischer E. W., Dettenmaier M. Structure of polymeric glasses and melts.— *J. Non — Cryst. Solids*, 1978, 31, N 1/2, p. 181—205.
92. Mark J. E. Dipole moments of chain molecules. II. Poly(tetramethylene oxide).— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, N 16, p. 3708—3711.
93. Mark J. E., Flory P. J. Dipole moments of chain molecules. I. Oligomers and polymers of oxyethylene.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, N 16, p. 3702—3707.
94. Akihiro A., Mark J. E. Conformational energies and the random-coil dimensions and dipole moments of the polyoxides $\text{CH}_3-[(\text{CH}_2)_p\text{O}]_x\text{CH}_3$.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, N 21, p. 6468—6476.

95. *Bak K. K., Elejante G. E., Mark J. E.* Conformation properties of poly (ethylene oxide) and poly (tetramethylene oxide).— *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, N 12, p. 4007—4011.
96. *Riande E.* Dipole moments of poly (ethylene oxide) and poly(hexamethylene oxide) chains.— *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, N 12, p. 2231—2240.
97. *Boyd R. H., Bretling S. M.* Conformational Properties of Polypropylene.— *Macromolecules*, 1972, 5, N 3, p. 279—286.
98. *Boyer R. F.* General reflections on the symposium on physical structure of the amorphous state.— *J. Macromol. Sci. B*, 1976, 12, N 2, p. 253—301.
99. *Stratton R. A.* Non Newtonian Flow in Polymer Systems with No Entanglement Coupling.— *Macromolecules*, 1972, 5, N 3, p. 304—310.
100. *Ito J., Shishido S.* Critical molecular weight for onset of non-Newtonian flow and upper Newtonian viscosity of polydimethyl siloxane.— *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 1972, 10, N 11, p. 2239—2248.
101. *Овчинников Ю. К., Маркова Г. С.* Структура расплавленного полиэтилена, обнаруженная методом электронной дифракции.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1967, 9, № 2, с. 449—457.
102. *Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А.* Исследование структуры расплавов полимеров электронографическим методом.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1969, 11, № 2, с. 329—348.
103. *Markova G. S., Ouchinnikov Yu. K., Bokhyan E. B.* A study of a short range order in amorphous polymers by diffraction method.— *J. Polym. Sci. : Polym. Symp.*, 1973, N 42, p. 671—678.
104. *Bjornhaug A., Ellefsen O., Tonnesen B. A.* An approach to the solution of structure problems of organic chain polymers.— *J. Polym. Sci.*, 1954, 12, N 67, p. 621—632.
105. *Wignall G. D., Longmann G. W.* Investigation of short range ordering in polymers by means of radial distribution functions derived from X-ray diffraction. Pt 1. Bisphenol-A polycarbonate.— *J. Mater. Sci.*, 1973, 8, N 10, p. 1439—1448.
106. *Wang C. S., Yeh G. S. Y.* DRDF analysis of wide-angle X-ray scattering natural rubber.— *J. Macromol. Sci. B*, 1978, 15, N 1, p. 107—118.
107. *Gupta M., Yeh G. S. Y.* DRDF Studies of glassy partially crystalline poly (ethylene terephthalate).— *J. Macromol. Sci. B*, 1978, 15, N 1, p. 119—134.
108. *Каргин В. А., Бакеев Н. Ф.* Форма молекул и структурообразование в раст-
ворах полиакрилатов.— *Коллоид. журн.*, 1957, 19, № 2, с. 133—135.
109. *Козлов П. В., Кабанов В. А., Фролова А. А.* Исследование деформации кри-
сталлических пленок из полиэтилентерефталата.— *Докл. АН СССР*, 1959, 125, № 1, с. 118—121.
110. *Козлов П. В., Берестенева Г. Л.* Влияние растяжки на структуру и свой-
ства пленок из полиэтилентерефталата.— *Высокомолекуляр. соединения*, 1960, 2, № 4, с. 590—600.
111. *Каргин В. А., Козлов П. В., Ананьева Л. И. и др.* О двух типах пластифика-
ции жесткоцепных полимеров.— *Докл. АН СССР*, 1960, 135, № 2, с. 357—
360.
112. *Дашевский В. Г.* Конформации органических молекул.— *М. : Химия*, 1974.—
432 с.
113. *Snyder R. G., Poore M. W.* Conformational structure of polyethylene chains
from the infrared spectrum at the partially deuterated polymer.— *Macromole-
cules*, 1973, 6, N 5, p. 708—715.
114. *Hendra P. J., Iobic H. P., Holland-Moritz K. X.* Low temperature crystalli-
zation in polyethylene and the value of T_g .— *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.*
Ed., 1975, 13, N 6, p. 365—368.
115. *Curro J. G.* Computer simulation of multiple chain system. The effect of den-
sity on the average chain dimensions.— *J. Chem. Phys.*, 1974, 61, N 4,
p. 1203—1206.
116. *Olaj O. F., Pelinka K. H.* The concentration dependence of the chain dimen-
sion of cubic lattice model chains under Θ -conditions.— *Makromol. Chem.*,
1976, 177, N 12, p. 3447—3454.

117. *De Vos E., Bellemann A.* Mean² dimensions of a polymer chain in athermal solution and in bulk phase.— *Macromolecules*, 1975, 8, N 4, p. 651—655.
118. *Сарибан А. А., Бириштейн Т. М., Сворцов А. М.* Изучение концентрированных растворов полимеров методом «машинного эксперимента». — Докл. АН СССР, 1976, 229, № 6, с. 1404—1407.
119. *Сворцов А. М., Сарибан А. А., Бириштейн Т. М.* Изучение структуры аморфных полимеров методом «машинного эксперимента». — *Высокомолекуляр. соединения*. Сер. А, 1977, 19, № 5, с. 1014—1021.
120. *De Santis R., Zachmann H. G.* Study of the conformations of the molecules in amorphous polymers by computer simulation. I. Non equilibrium state obtained by introducing chains in a primitive cubic lattice.— *Colloid and Polym. Sci. : Polym. Sci.*, 1977, 255, N 8, p. 729—734.
121. *Коррадини П.* Некоторые результаты конформационного анализа полимерных цепей.— *Высокомолекуляр. соединения*. Сер. А, 1979, 21, № 11, с. 2486—2494.
122. *Klement J. J., Gell P. H.* Deformation and annealing behavior. I. Poly(ethylene terephthalate) films.— *J. Macromol. Sci. B*, 1971, 5, N 3, p. 505—534.
123. *Robertson R. E.* Polymer order and polymer density.— *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, N 5, p. 1575—1578.
124. *Vollmert B., Strutz H.* Zur Struktur von konzentrierten Polymerlösungen und Gelen. I. Reaktion von OH-Gruppen enthaltenden Polyacrylsäurebutylestern mit Isocyanatgruppen-oder Säurechloridgruppen enthaltenden Polyacrylsäurebutylestern.— *Angew. makromol. Chem.*, 1971, 20, N 1, S. 71—102.
125. *Vollmert B., Strutz H.* Über die gegenseitige Durchdringung von Polymermolekülknäueln im Θ -Zustand.— *Angew. makromol. Chem.*, 1974, 35, N 1, S. 75—83.
126. *Tonelli A. E.* On the existence of local segmental order in indiluted bulk polymers.— *J. Chem. Phys.*, 1970, 53, N 11, p. 4339—4345.
127. *Привалко В. П., Пасечник Ю. В., Безрук Л. И., Липатов Ю. С.* О складывании макромолекул в блочных полимерах.— *Высокомолекуляр. соединения*. Сер. В, 1973, 15, № 5, с. 381—386.
128. *Solz K., Stokmayer W. H.* Shape of a random-flight chain.— *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, N 6, p. 2756—2757.
129. *Blasenbrey S., Pechhold W.* Theorie der Phasenumwandlung in Polymeren.— *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1970, 74, N 7, S. 784—796.
130. *Pechhold W., Blasenbrey S.* Molekülbewegung in Polymeren. III. Mikrostruktur und Mechanischen Eigenschaften.— *Kolloid.—Z. + Z. Polym.*, 1970, 241, N 2, S. 955—976.
131. *Pechhold W., Liska E., Baumgärtner A.* Defektkristall und Meandermodell — *Kolloid — Z. + Z. Polym.*, 1972, 250, N 8, S. 1017—1025.
132. *Pechhold W., Hauber M. E. T., Liska E.* The meander model of condensed polymers.— *Kolloid — Z. + Z. Polym.*, 1973, 251, N 6, p. 818—828.
133. *Dettenmaier M., Fischer E. W.* Untersuchungen zu den Anisotropie- und Dichtefluktuationen im Polymethylmethacrylat mit Hilfe der Lichtstreuung.— *Kolloid — Z. + Z. Polym.*, 1973, 251, N 5, S. 922—931.
134. *Dettenmaier M., Fischer E. W.* Untersuchungen zu den Orientierungs und Dichtefluktuationen in amorphen Polymeren mit Hilfe der Lichtstreuung.— *Makromol. Chem.*, 1976, 177, N 10, S. 1185—1198.
135. *Gupta M., Yeh G. S. Y.* Application of paracrystalline lattice theory to the analysis of differential radial distribution function of amorphized polyethylene.— *J. Macromol. Sci. B*, 1979, 16, N 2, p. 225—242.
136. *Voight-Martin I., Mijlhoff F. C.* Interatomic distance functions obtained by electron diffraction from the polyethylene melt: possible errors in the interpretation of radial distribution functions.— *J. Appl. Phys.*, 1975, 46, N 4, p. 1165—1170.
137. *Levy A. A., Danford M. D., Narten A. N.* Data collection and evaluation with an X-ray diffractometers designed for the study of liquid structure.— *Oak Ridge: Oak Ridge Nat. Lab.*, 1960.— 56 p.— (ORNL—3960).
138. *Wolf P. M.* Diffraction measurements of powder low order reflexions.— *Acta crystallogr.*, 1966, 13, N 4, p. 835—840.

139. Lawrence R. M., Relford J. R., Habegger S. C. Liquid X-ray diffraction techniques for overviewed samples.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1972, 43, N 1, p. 40—42.
140. Гольданский В. И., Куценко А. В., Подгорецкий М. И. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц.— М.: Физматгиз, 1959.— 411 с.
141. Magini P. M., Cabrini A. Programm en FORTRAN IV pour L'Analyse des donnees experimentales relatives a la diffusion des rayons X par des substances liquides, amorphes et microcristallisees.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1972, 5, N 4, p. 14—18.
142. Шилов В. В., Баталин Г. И. Обобщенная программа интегрального анализа кривых интенсивности в рентгенографии жидкостей.— *Журн. структур. химии*, 1971, 12, № 6, с. 1125—1127.
143. Брусенцев Ф. А. Математические методы решения некоторых задач физики твердого тела и структурной химии с использованием ЭВМ.— Киев: Наук. думка, 1973.— 236 с.
144. Йобе В., Дайард Д., Джеймс Ф. и др. Статистические методы в экспериментальной физике.— М.: Атомиздат, 1976.— 359 с.
145. Klug H. P., Alexander L. E. X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.— New York: Wiley, 1962.— 716 p.
146. Krogh-Moe J. The method of normalization of intensity curves.— *Acta crystallogr.*, 1957, 10, N 5, p. 951—953.
147. Norman N. The Fourier transform method for normalizing intensities.— *Acta crystallogr.*, 1957, 10, N 5, p. 370—373.
148. Wecker S. M., Davidson T. M., Cohen J. B. Structural study of glassy polystyrene.— *J. Mater. Sci.*, 1972, 7, N 7, p. 1249—1259.
149. Sakakihara H., Takahashi Y., Tadokoro H. et al. Structural studies of isotactic poly(tetrabutylene oxide).— *Macromolecules*, 1973, 6, N 2, p. 205—208.
150. Sakakihara H., Tadokoro H. Conformation and packing stability of crystalline polymers. III. Simplified method of energy calculations to set up helical molecular models for X-ray analysis.— *J. Macromol. Sci. B*, 1974, 9, N 3, p. 511—520.
151. Вороновичий М. М., Дашевский В. Г., Умарова И. О. и др. Расчеты конформаций стереорегулярных макромолекул в кристалле.— *Высокомолекуляр. соединения*. Сер. А, 1973, 15, № 4, с. 753—765.
152. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.— 466 с.
153. Abe A., Hirano T., Tsuruta T. Conformational energies and random-coil configuration of poly(oxypropylene).— *Macromolecules*, 1979, 12, N 6, p. 1092—1099.
154. Nakata Y., Suzuki K. The effect of intramolecular energy on the conformation of polymers by the Monte-Carlo method.— *Polymer*, 1974, 6, N 3, p. 242—247.
155. Птицын О. Б., Шаронов Ю. А. Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства. IV. Размеры и дипольные моменты поливиниловых цепей с массивными привесками. V. Конфигурация полимерных цепей в кристаллическом состоянии и в растворе.— *Журн. техн. физики*, 1957, № 12, с. 2762—2773.
156. Tadokoro H., Nozakura S., Kitazawa T. et al. Infrared Absorption bands possibly associated with the helical structure of polystyrene, poly-*p*-methylstyrene and poly-*m*-methylstyrene prepared with Ziegler catalyst.— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1959, 32, N 3, p. 313—315.
157. Takeda M., Iimura K., Yamada A. et al. Infrared spectra of crystalline and amorphous polystyrene.— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1959, 32, N 10, p. 1150—1152.
158. Takeda M., Iimura K., Yamada A. Studies on the configuration and conformation of polystyrene.— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1960, 33, N 9, p. 1219—1229.
159. Волчек Б. З. Изучение внутримолекулярной упорядоченности в цепях полипропилена с помощью инфракрасных спектров поглощения.— В кн.: *Высокомолекулярные соединения. Карбоцепные соединения*. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 260—266.
160. Gordon M. S., Pople J. A. MBLD: Standard geometric models and cartesian coordinates of molecules.— Pittsburgh: Carnegie Mellon Univ., 1974.— 121 p.

161. *Редковский Н. Н.* Разработка численных методов минимизации без вычисления производных: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев, 1977.— 19 с.
162. *Cuyin S. J.* Molecular vibrations and mean square amplitudes.— Oslo; Amsterdam: Elsevier, 1968.— 300 p.
163. *Круляк Н. Е., Шилов В. В.* Программа для расчета кривых радиального распределения по методу идеальных пиков.— Журн. структур. химии, 1979, 20, № 4, с. 763—764.
164. *Tadokoro H., Chatani Y., Yoshihara T. et al.* Structural studies on polyethers. $[-(CH_2)_m-O-]_n$. II. Molecular structure of polyethylene oxide.— Makromol. Chem., 1964, 73, N 4, p. 109—127.
165. *Takahashi Y., Sumita I., Tadokoro H.* Structural studies of polyethers. IX. Planar zigzag modification of poly(ethylene oxide).— J. Polym. Sci.: Polym. Ed., 1973, 11, N 11, p. 2113—2122.
166. *Takahashi Y., Tadokoro H.* Structural studies of polyethers — $[-(CH_2)_m-O-]_n$. X. Crystal structure of poly(ethylene oxide).— Macromolecules, 1973, 6, N 5, p. 672—675.
167. *Imada K., Miyakawa T., Chatani Y. et al.* Structural studies of polyethers, $[-(CH_2)_m-O-]_n$. Molecular and crystal structure of polytetrahydrofuran.— Makromol. Chem., 1965, 83, N 3, p. 113—128.
168. *Cesari M., Perego G., Mazzei A.* The crystal structure of polytetrahydrofuran.— Makromol. Chem., 1965, 83, N 3, p. 196—206.
169. *Cesari M., Perego G., Marconi W.* The crystal structure of isotactic poly(propylene oxide).— Makromol. Chem., 1966, 94, N 3, p. 194—204.
170. *Stanley E., Litt M.* Crystal structure of d, l-poly(propylene oxide).— J. Polym. Sci., 1960, 43, N 142, p. 453—458.
171. *Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М.* Структура и свойства полиуретанов.— Киев: Наук. думка, 1970.— 280 с.
172. *Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С.* Структурные особенности гомо- и сополиуретанов.— Успехи химии, 1977, 46, вып. 2, с. 320—344.
173. *Липатова Т. Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток.— Киев: Наук. думка, 1974.— 205 с.
174. *Bonart R.* Segmentierte polyurethane.— Angew. makromol. Chem., 1977, 58/59, N 2, S. 259—297.
175. *Killian H. G., Boueike K.* Röntgenographische Strukturanalyse von amorphen Polystyrol.— J. Polym. Sci., 1962, 58, N 166, p. 311—333.
176. *Griffiths C. H., Van Laeken A.* Structure — chain length correlations in poly(N-vinylcarbazole).— J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1976, 14, N 10, p. 1433—1449.
177. *Овчинников Ю. К., Антипов Е. М., Маркова Г. С.* Анализ формы экспериментального максимума на кривой рассеяния рентгеновских лучей аморфными веществами и расчет межмолекулярных расстояний.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, 17, № 8, с. 1806—1813.
178. *Scott R., Sheraga H. A.* Conformational analysis of macromolecules. I. Ethane, propane, n-butane and n-pentane.— Biopolymers, 1966, 4, N 2, p. 237—238.
179. *Scott R., Sheraga H. A.* Conformational analysis of macromolecules. II. The rotational isomeric states of the normal hydrocarbons.— J. Chem. Phys., 1966, 44, N 8, p. 3054—3062.
180. *Scott R., Sheraga H. A.* Method for calculating internal rotation barriers.— J. Chem. Phys., 1965, 42, N 6, p. 2209—2215.
181. *Kobayashi S., Murakami K., Chatani Y. et al.* Line-broadness in X-ray diffraction of polytetrahydrofuran.— J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1976, 14, N 10, p. 591—594.
182. *Бохан Э. Б., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С. и др.* Исследование структуры аморфных каучуков рентгеновским методом.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1974, 16, № 2, с. 376—384.
183. *Longmann G. W., Wignall G. D., Schelten R. P.* Radial distribution functions from molten PE by X-ray diffraction.— Polymer, 1976, 17, N 6, p. 485—487.
184. *Longmann G. W., Wignall G. D., Schelten R. P.* Investigation of short range ordering in polymers. 3. Studies of low molecular weight alkanes and molten polyethylene.— Polymer, 1979, 20, N 9, p. 1063—1070.

185. Казанский К. С. Окиси этилена полимеры.— В кн.: Энциклопедия полимеров, 1974, т. 2, с. 427—432.
186. Казанский К. С. Окиси пропилена полимеры.— В кн.: Энциклопедия полимеров, 1974, т. 2, с. 425—427.
187. Розенберг Б. А. Тетрагидрофурана полимеры.— В кн.: Энциклопедия полимеров, 1977, т. 3, с. 641—643.
188. Шилов В. В., Баталин Г. Н. О структуре бензола и нафталина в жидком состоянии.— Журн. структур. химии, 1974, 15, № 4, с. 593—599.
189. Vacatello M., Avitabile G., Corradini P., Tuzi A. A computer model of molecular arrangement in a n-paraffinic liquid.— J. Chem. Phys., 1980, 73, N 1, p. 548—552.
190. Flory P. J. Introductory lecture: Levels of order in amorphous polymers.— Faraday Discuss. Chem. Soc., 1979, N 68, p. 14—25.
191. Lovell R., Mitchell G. R., Windle A. H. Wide-angle X-ray scattering study of structural parameters in non-crystalline polymers.— Faraday Discuss. Chem. Soc., 1979, N 68, p. 46—57.
192. Pechhold W. R., Grossmann H. P. Meander model of condensed polymers.— Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, N 68, p. 58—77.
193. A General Discussion on organisation of macromolecules in the condensed phase: Amorphous polym.— Faraday Discuss. Chem. Soc., 1979, N 68, p. 104—140.
194. Klein J. The onset of entangled behavior in semidilute and concentrated polymer solutions.— Macromolecules, 1978, 11, N 5, p. 852—858.
195. Lindenmeyer P. H. Polymer morphology as dissipative structure.— Polym. J., 1979, 11, N 8, p. 677—679.
196. Lindenmeyer P. H. Polymer solidification as a dissipative process.— J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1979, 17, N 11, p. 1965—1970.
197. Гленсдорф П., Пригожин Н. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций.— М.: Мир, 1973.— 280 с.
198. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.— 568 с.
199. Gibbs J. W. Collected works.— Yale: Yale Univ. press, 1948.— Vol. 1.— 360 p.
200. Meyer M., Van der Sande J., Uhlmann D. R. On the structure of glassy polymers. IV. Electron microscopy of polycarbonate, poly(ethylene terephthalate), poly(vinyl chloride), and polystyrene.— J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1978, 16, N 11, p. 2005—2014.
201. Wendorf J. H., Fischer E. W. Small-angle X-ray scattering from amorphous polymers arising from heterogeneities.— Kolloid.— Z. + Z. Polym., 1973, 251, N 7, p. 884—891.
202. Straff R. S., Uhlmann D. R. On the structure of glassy polymers. IV. Small-angle X-ray scattering from rigid polyvinyl chloride.— J. Polym. Sci., 1976, 14, N 2, p. 353—365.
203. Straff R. S., Uhlmann D. R. On the structure of glassy polymers. III. Small-angle X-ray scattering from amorphous polyethylene terephthalate.— J. Polym. Sci., 1976, 14, N 3, p. 415—425.
204. Krause S. Polymer compatibility.— J. Macromol. Sci. C, 1972, 7, N 2, p. 251—314.
205. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Структура и свойства блок-сополимеров и их растворов.— Успехи химии, 1977, 44, № 10, с. 1871—1903.
206. Shen M., Kawai H. Properties and structure of polymeric alloys.— AIChE Journal, 1978, 24, N 1, p. 1—20.
207. Aggarwal S. L., Livigni R. A. Structure and properties of microcomposites and macrocomposites from block copolymers.— Rubber Chem. and Technol., 1978, 51, N 4, p. 775—787.
208. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты.— М.: Химия, 1979.— 440 с.
209. Burlant W., Hoffmann A. S. Block and graft polymers.— New York: Reinhold, 1961.— 166 p.
210. Ceresa R. J. Block and graft polymers.— London: Butterworth, 1961.— 196 p.
211. Battaerd H. A., Tregear W. S. W. Graft copolymers.— New York: Interscience, 1967.— 551 p.

212. *Bohn L.* Incompatibility and phase formation in solid polymer mixtures and graft and block copolymers.—Rubber Chem. and Technol., 1968, 41, N 2, p. 495—513.
213. *Block copolymers* / Ed. J. Moacanin, G. Holden, N. W. Tschoegl.—New York: Interscience, 1969.—209 p.
214. *Block polymers* / Ed. S. L. Aggarwal.—New York: Plenum press, 1970.—230 p.
215. *Multicomponent systems* / Ed. N. A. Platzner.—Washington: Amer. Chem. Soc. D. C., 1971.—242 p.—(Adv. Chem.; Ser. 99).
216. *Estes G. M., Cooper S. L., Tobolsky A. V.* Block polymers and related heterophase elastomers.—J. Macromol. Sci. C, 1970, 4, N 2, p. 313—366.
217. *Block copolymers* / Ed. D. C. Allpart, W. H. Janes.—New York: Wiley, 1973.—215 p.
218. *Block and graft polymers* / Ed. J. J. Burk, V. Weiss.—New York: Syracuse Univ. press, 1973.—302 p.
219. *Bever M. B., Shen M.* The morphology of polymeric alloys.—Materials Sci. Eng., 1974, 15, N 2/3, p. 145—157.
220. *Copolymer, polyblends and composites* / Ed. Platzner N. A. J.—Washington: Amer. Chem. Soc., 1975.—260 p.—(Adv. Chem.; Ser. 142).
221. *Новой А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры.—М.: Мир, 1980.—478 с.
222. *Aggarwal S. L.* Structure and properties of block polymers and multiphase polymer systems: an overview of present status and future potential.—Polymer, 1976, 17, N 11, p. 938—956.
223. *Лунатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Синтез и свойства взаимопроникающих сеток.—Успехи химии, 1976, 45, № 1, с. 138—159.
224. *Casper R., Morbitzer L.* Struktur und Eigenschaften von Mehrphasenkunststoffen. I. Verträglichkeit von Polymeren im festen Zustand.—Angew. makromol. Chem., 1977, 58/59, N 1, S. 1—36.
225. *Sperling L. H.* Interpenetrating polymer network and related materials.—J. Polym. Sci. D: Macromol. Rev., 1977, 12, N 1, p. 141—180.
226. *Cooper S. L., Estes G. M.* Multiphase polymers: Symp. 175th Meet. Amer. Chem. Soc. Anaheim, Calif. March 13—15, 1978.—Washington: D. C., 1979.—644 p.
227. *Лунатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Взаимопроникающие полимерные сетки.—Киев: Наук. думка, 1979.—159 с.
228. *Skoulios A., Finaz G.* Influence de la nature du solvant sur la structure des gels mésomorphes d'un copolymère séquencé styrolène-oxyde d'éthylène.—C. r. Acad. Sci., 1961, 252, N 22, p. 3467—3469.
229. *Finaz G., Rempp P., Parrot J.* Preparation of copolymeric chains of styrene and ethylene oxide.—Bull. Sci. chim. Franc., 1962, N 1, p. 262—266.
230. *Sadron C.* Ungleichmässig lösliche Makromoleküle—Heterogeale und Heteropolymere.—Angew. Chem., 1963, 75, N 11, p. 472—475.
231. *Skoulios A., Finaz G.* The structure of associated colloids.—J. Chem. Phys., 1962, 59, N 3, p. 473—480.
232. *Lotz B., Kovacs A. J.* Propriétés des copolymères bisequences polyoxyéthylène. I. Préparation composition et étude microscopique des monocristaux.—Kolloid. Z., 1966, 209, N 2, p. 97—114.
233. *Lotz B., Kovacs A. J., Basset G. A. e. a.* Properties of copolymers composed of one polyethylene-oxyde and one polystyrene block. III. Morphology of single crystals.—Kolloid. Z., 1966, 209, N 2, p. 118—128.
234. *Kovacs A. J., Manson J. A., Levy D.* Properties des copolymères bisequences polyoxyéthylène-polystyrène. III. Cinétique de croissance des monocristaux en solution.—Kolloid. Z., 1966, 214, N 1, p. 1—23.
235. *Beecher J. F., Marker L., Bradford R. D. et al.* Morphology and mechanical behavior of block polymers.—J. Polym. Sci. C, 1969, N 26, p. 117—134.
236. *Keller A., Pedemonte E., Willmouth F. M.* Macrolattice from a segregated amorphous phase of a three-block copolymer.—Kolloid.—Z. + Z. Polym., 1970, 238, N 1/2, p. 385—389.
237. *Folkes M. J., Keller A.* The birefringence and mechanical properties of a single crystal from a three-block copolymer.—Polymer, 1971, 12, N 4, p. 222—236.

238. *Franta E., Skoulios A., Rempp P. et al.* Etude de la structure lamellaire des gels des copolymères sequences polystyrene-polyoxyéthylène.— *Makromol. Chem.*, 1965, 87, N 2, p. 271—281.
239. *Fischer E.* Structures in styrene-butadiene block copolymers.— *J. Macromol. Sci. A*, 1968, 7, N 2, p. 1285—1289.
240. *Inoue T., Soen T., Hashimoto T. et al.* Thermodynamic interpretation of domain structure in solvent-cast films of A — B type block copolymers of styrene and isoprene.— *J. Polym. Sci. A-2: Polym. Phys.*, 1969, 2, N 6, p. 1283—1302.
241. *Molau G. E.* Colloidal properties of block and graft copolymers.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1969, N 2, p. 700—704.
242. *Diugosz J., Keller A., Pedemonte E.* Electron microscope evidence of a macroscopic «single crystal» from a three block copolymer.— *Kolloid.—Z. + Z. Polym.*, 1970, 242, N 1/2, p. 1125—1130.
243. *McIntyre D., Campos-Lopez E.* The macrolattice of a thriblock polymer.— *Macromolecules*, 1970, 3, N 3, p. 322—327.
244. *Hirata E., Iijitsu T., Soen T. et al.* Domain structure and crystalline morphology of AB and ABA type block copolymers of ethylene oxide and isoprene cast from solutions.— *Polymer*, 1975, 16, N 4, p. 249—260.
245. *Matsuo M., Sagaye S.* Colloidal and morphological behavior of block and graft copolymers / Ed. G. E. Molau.— New York: Plenum press, 1971.— 200 p.
246. *Lewis P. R., Price C.* The morphology of (styrene)_x (butadiene)_y (styrene)_x block copolymers.— *Polymer*, 1971, 12, N 4, p. 258—270.
247. *Kampf G.* Weitreichende Ordnungen der Übermolekularen Strukturen in amorphen Butadien-Styrol-Blok-copolymeren.— *Kolloid.—Z. + Z. Polym.*, 1971, 247, N 1/2, S. 820—823.
248. *Charrier J. M., Rarchoux R. J.* Certain effects of melt shearing and cooling on the stress-strain behavior of thermoplastic elastomers.— *Polym. Eng. Sci.*, 1971, 11, N 5, p. 381—384.
249. *Kämpf G. M., Kromer N., Hoffmann M.* Long-range order of supermolecular structures in amorphous butadiene-styrene.— *J. Macromol. Sci. B*, 1972, 6, N 1, p. 167—190.
250. *Lewis P. R., Price C.* Electron microscopy of sym.— SBS block polymers.— *Polymer*, 1972, 13, N 1, p. 20—26.
251. *Douy A., Gallot B.* Polybutadiene / Polystyrene / Polybutadiene block copolymers: Study of organized structures by X-ray diffraction electron microscopy and differential scanning calorimetry.— *Makromol. Chem.*, 1972, 156, N 6, p. 81—115.
252. *Diugosz J., Folkes M. J., Keller A.* Macrolattice based on a lamellar morphology in an SBS copolymer.— *J. Polym. Sci. B*, 1973, 11, N 5, p. 929—938.
253. *Campos-Lopes E., McIntyre D., Fetters L. J.* Thermodynamic and structural properties of polystyrene-polybutadiene-polystyrene block copolymers.— *Macromolecules*, 1973, 6, N 3, p. 415—423.
254. *Pedemonte E., Turturro A., Bianchi U. et al.* The cubic structure of a SIS three block copolymer.— *Polymer*, 1973, 14, N 4, p. 145—150.
255. *Sadron C., Gallot B.* Heterophases in block-copolymer / solvent systems in the liquid and in the solid state.— *Makromol. Chem.*, 1973, 164, N 3, p. 301—332.
256. *Douy A., Gallot B.* Study of organized structures of polystyrene / polybutadiene / polystyrene block copolymers.— *Makromol. Chem.*, 1973, 165, N 3, p. 297—312.
257. *Mayer R.* Organized structures in amorphous styrene / cis-1,4-isoprene block copolymers: low angle X-ray scattering and electron microscopy.— *Polymer*, 1974, 15, N 3, p. 137—145.
258. *Brown B. L., Taylor T. A.* A computer simulation study of the low-angle X-ray scattering obtained from triblock copolymers.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, 18, N 5, p. 1385—1396.
259. *Toy L., Niinomi M., Shen M.* Dynamic mechanical and morphological studies of homopolymer / block copolymer blends.— *J. Macromol. Sci. B*, 1975, 11, N 3, p. 281—299.

260. *Skoulios A.* Mesomorphic properties of block copolymer: In: *Advances in liquid crystals*. New York : Acad. press, 1975, p. 169—190.
261. *Odell J. A., Dlugosz J., Keller A.* Ultrathin sectioning of rubbery block copolymers: thickness test and observations of separate microphase units.—*J. Polym. Sci. B*, 1976, 14, N 5, p. 861—867.
262. *Kraus C., Rollmann K. W.* Dynamic viscoelastic behavior of ABA block polymers and the nature of the domain boundary.—*J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, N 6, p. 1133—1148.
263. *Niinomi M., Akaoli G., Shen M.* Polyblends of poly / styrene-b-butadiene-b-styrene / and polystyrene. II. Electron microscopy.—*J. Macromol. Sci. B*, 1977, 13, N 1, p. 133—150.
264. *Billot J. P., Douy A., Gallot B.* Preparation, fractionation and structure of block copolymers polystyrene-poly (carbobenzoxy-L-lysine) and polybutadiene-poly(carbobenzoxy-L-lysine).—*Makromol. Chem.*, 1977, 178, N 6, p. 1641—1650.
265. *Тарасов С. Г., Цванкин Д. Я., Годовский Ю. К.* Структурные изменения при деформации ориентированных и изотропных бутадиен-стирольных блоксополимеров.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1978, 10, № 7, с. 1534—1542.
266. *Hadziioannou G., Mathis A., Skoulios A.* Obtention de «monocristaux» de copolymères trisequences styrene-isoprene-styrene par cisaillement plan.— *Colloid and Polym. Sci.*, 1979, 257, N 1, p. 136—139.
267. *Plesl J., Baldrian J.* Small-angle X-ray scattering of the block copolymer polystyrene / polybutadiene / polystyrene in ethyl methyl ketone.— *Makromol. Chem.*, 1973, 174, N 12, p. 183—191.
268. *Billot J. P., Douy A., Gallot B.* Synthesis and structural study of block copolymers with hydrophobic polyvinyl block and a hydrophobic polypeptide block: copolymers polystyrene / poly (L-lysine) and polybutadiene / poly(L-lysine).— *Makromol. Chem.*, 1976, 177, N 6, p. 1889—1893.
269. *Perly B., Douy A., Gallot B.* Block copolymers polybutadiene / poly(benzyl L-glutamate) and polybutadiene / poly (N⁶-hydroxypropylglutamine). Preparation and structural study by X-ray and electron microscopy.— *Makromol. Chem.*, 1976, 177, N 9, p. 2569—2582.
270. *Douy A., Jonan G., Gallot B.* Synthèse par polymérisation anionique de copolymères bisequences polybutadiene-poly (vinyl-2-naphtalene). Etude de leur structure en solution concentrée avant et après polymérisation du solvant.— *Makromol. Chem.*, 1976, 177, N 10, p. 2945—2962.
271. *Gervais M., Gallot B.* Structural study of polybutadiene-poly(ethylene oxide) block copolymers. Influence of nature of the amorphous block on the refolding of the poly(ethylene oxide) chains.— *Makromol. Chem.*, 1977, 178, N 5, p. 1577—1593.
272. *Douy A., Gallot B.* Influence of the nature of the blocks on the ordered structures of block copolymers.— *Makromol. Chem.*, 1979, 180, N 2, p. 389—396.
273. *Kurita K., Miyazawa S., Sukabe M. A. et al.* Small-angle X-ray scattering from styrene-butadiene-styrene triblock copolymers.—*Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1979, 20, N 1, p. 507—509.
274. *Shibayama M., Fujimura M., Tsukahara Y. et al.* Microdomain structure and some related properties of block copolymers.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1979, 20, N 1, p. 246—249.
275. *Hashimoto T., Kawai H.* Studies of microdomain structure of block copolymer as a probe of chain conformation in bulk.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1979, 20, N 1, p. 510—511.
276. *Hashimoto T., Fujimura M., Saigo H.* Strain-induced plastic-to-rubber transition of a SBS block copolymer and its blend with PS.— In: *Multiphase Polym. Symp. 175-th Meet Amer. Chem. Soc. Washington : Anaheim, D., C 1979*, p. 257—275.
277. *Todo A., Hashimoto T., Kawai H.* Small-angle X-ray scattering from block copolymers as an ideal model system for a pseudo two-phase solid texture.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1978, 11, N 5, p. 558—563.

278. *Kampf G.* Geordnete Überstrukturen in ein- und merphasigen amorphen Hochpolymeren.— *Progr. Colloid and Polym. Sci.*, 1975, 57, N 1, S. 249—261.
279. *Riess G.* Structure de systemes polymeres heterogenes. Proprietes de copolymers sequences et greffes.— *Progr. Colloid and Polym. Sci.*, 1975, 57, N 1, p. 262—271.
280. *Bonart R.* X-Ray investigation concerning the physical structure of crosslinking in segmented urethane elastomers.— *J. Macromol. Sci. B*, 1968, 2, N 1, p. 115—138.
281. *Clough S., Schneider N.* Structural studies on urethane elastomers.— *J. Macromol. Sci. B*, 1968, 2, N 4, p. 553—566.
282. *Clough S., Schneider N., King A.* Small-angle X-ray scattering from polyurethane elastomers.— *J. Macromol. Sci. B*, 1968, 2, N 4, p. 641—648.
283. *Bonart R., Morbitzer L., Heutz G.* X-ray investigation concerning the physical structure of cross-linking in urethane elastomers. II. Butanediol as chain extender.— *J. Macromol. Sci. B*, 1969, 3, N 2, p. 337—356.
284. *Harrell L.* Segmented polyurethanes: properties as a function of segments size and distribution.— *Macromolecules*, 1969, 2, N 6, p. 607—612.
285. *Bonart R., Morbitzer L.* Nebenvalenzvernetzte Urethan-Elastomere.— *Kolloid — Z. + Z. Polym.*, 1970, 241, N 1, S. 909—915.
286. *Seymour R., Estes G., Cooper S.* Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. I. Hydrogen bonding.— *Macromolecules*, 1970, 3, N 5, p. 574—583.
287. *Seymour R., Estes G., Cooper S.* Hydrogen bonding in segmented polyurethane elastomers.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1970, 11, N 2, p. 867—874.
288. *Wilkes C., Jusek C.* Investigation of domain structure in urethane elastomers by X-ray and thermal methods.— *J. Macromol. Sci. B*, 1973, 7, N 1, p. 157—175.
289. *Bonart R., Morbitzer L., Müller E.* X-ray investigation concerning the physical structure of cross-linking in urethane elastomers. III. Common structure principles for extensions with aliphatic diamines and diols.— *J. Macromol. Sci. B*, 1974, 9, N 3, p. 447—481.
290. *Bonart R., Müller E.* Phase separation in urethane elastomers as judged by low-angle X-ray scattering. II: Experimental.— *J. Macromol. Sci. B*, 1974, 10, N 2, p. 345—359.
291. *Schneider N., Desper C., Illinger J., et al.* Structural studies of crystalline MDI-based polyurethanes.— *J. Macromol. Sci. B*, 1975, 11, N 4, p. 527—552.
292. *Assink R.* The study of domain structure in polyurethanes by nuclear magnetic resonance.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1976, 17, N 2, p. 570—575.
293. *Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S.* Phase segregation and domain structure in polyether polyurethaneureas based on asymmetric diisocyanate. I. Thermal and X-ray studies.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1978, 19, N 2, p. 679—685.
294. *Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S., et al.* Polyether polyurethaneurea elastomers based on 2,4 toluene diisocyanate. II. IR, mechanical and STEM studies.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1978, 19, N 2, p. 692—697.
295. *Рутковска М.* Водородные связи уретан — уретан в сегментах жестких уретановых эластомеров.— In: *Polymerphysik*, 1978, *Jag. Intern. Beteilig.*, Leipzig, 1978, Kurzfass, Vortr., S. 1, 1978, S. 110—111.
296. *Teisuo Y.* Hydrogen bonding in urethanes.— *Adv. Urethane Sci. and Technol.*, 1978, vol. 6, p. 1—29.
297. *Chang A. L., Thomas E. L.* Morphological studies of PCP/MDI/BDO-based segmented polyurethanes.— In: *Multiphase Polym. Symp. 175-th Meet Amer. Chem. Soc. Washington: Anaheim, D. C.*, 1979, p. 31—52.
298. *Tagawa H., Kurita K., Inoue S., et al.* Small-angle X-ray scattering from a linear polyurethane elastomer.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1979, 20, N 1, p. 510—511.
299. *Ophir Z., Wilkes G. L. A.* SAXS analysis of a linear polyesters and a linear polyurethane interfacial thickness determination.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1979, 20, N 1, p. 503—506.
300. *Frank W. F. X., Strofmeier W.* A far infrared spectroscopic study of the problem of hard segment clustering in polyurethane.— *Prog. Colloid and Polym. Sci.*, 1979, 66, N 2, p. 205—212.

301. Goldwasser D. T. Study of the morphology of segmented block elastomers by pulsed proton NMR.— J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1979, 17, N 8, p. 1465—1468.
302. Bonart R. Thermoplastic elastomers.— Polymer, 1979, 20, N 11, p. 1389—1903.
303. Watts M. P. C., White E. F. T. Phase separation and mechanical properties of an amorphous poly(ether-b-ester).— In: Multiphase Polym. Symp. 175-th Meet. Amer. Chem. Soc., Anaheim, Calif., 1978, Washington: D. C., 1979, p. 153—172.
304. Van Bogart J. W. C., Lilaonitkul A., Cooper S. L. Morphology and properties of segmented copolymers.— In: Multiphase Polym. Symp., 175-th Meet Amer. Chem. Soc., Anaheim, Calif., 1978, Washington: D. C., 1979, p. 3—30.
305. Ophir Z., Wilkes G. L. Time dependence of mechanical properties and domain formation of linear and crosslinked segmented polyurethanes.— In: Multiphase Polymers Symp. 175-th Meet Amer. Chem. Soc., Anaheim, Calif., March 13—15, 1978, Washington: D. C., 1979, p. 53—67.
306. Шилов В. В., Миненко Н. Н., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. Рентгенографическое исследование трехмерных полиуретанов на основе полиоксипропиленгликолей различного молекулярного веса.— Докл. АН СССР, 1976, 230, № 5, с. 1162—1166.
307. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Сергеева Л. М. Изучение структуры набухших полиуретанов пространственного строения в зависимости от природы растворителя.— В кн.: Тез. докл. пятого Всесоюз. совещ. по химии и физико-химии полиуретанов. Киев, 1979, с. 60.
308. Липатов Ю. С., Шилов В. В. Гетерогенная структура аморфных полимерных сеток.— В кн.: Тез. докл. IV Междунар. микросимпоз. по морфологии полимеров. Лодзь, Польша, 1979, с. 56.
309. Blundell D. J., Longmann G. W., Wignall G. D. et al. Composites formed by interstitial polymerization of vinyl monomers in polyurethane elastomers. 6. Low-angle X-ray scattering and turbidity.— Polymer, 1974, 15, N 1, p. 35—36.
310. Шилов В. В., Карабанова Л. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Структура взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана и полиуретана-накрилата.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1978, № 3, с. 643—656.
311. Липатов Ю. С. Особенности физико-химических свойств олигомерных систем.— В кн.: Докл. 1-й Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособ. олигомеров. Черноголовка, 1977, с. 59—86.
312. Shilov V. V., Lipatov Yu. S., Karabanova L. V. et al. Phase separation in the interpenetrating polymeric network on the basis of polyurethane and polyurethane acrylate.— J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1979, 17, N 12, p. 3083—3093.
313. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А. и др. Изучение гетерогенной структуры взаимопроникающих полимерных сеток из полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом в процессе их формирования.— В кн.: Тез. докл. пятого Всесоюз. совещ. по химии и физико-химии полиуретанов. Киев, 1979, с. 62.
314. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А. и др. Изучение межфазного разделения во взаимопроникающих полимерных сетках на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом.— В кн.: Тез. докл. пятого Всесоюз. совещ. по химии и физико-химии полиуретанов. Киев, 1979, с. 63.
315. Hendrics R. W. The ORNL 10-meter small-angle X-ray scattering camera.— J. Appl. Crystallogr., 1978, 11, N 1, p. 15—30.
316. Schelten J., Hendrics R. W. Recent developments in X-ray and neutron small-angle scattering instrumentation and data analysis.— J. Appl. Crystallogr., 1979, 11, N 2, p. 297—324.
317. Bordas J., Randall J. T. Small-angle scattering and diffraction experiments in biology and physic employing synchrotron radiation and energy dispersive techniques.— J. Appl. Crystallogr., 1978, 11, N 2, p. 431—444.
318. Luzzati V. Interpretation of the absolute measurements of the central diffusion of X-rays with the point or linear collimation: solutions of globular and rod-like particles.— Acta crystallogr., 1960, 13, N 4, p. 939—945.

319. *Kratky O., Wawra H.* Messungen der Absolutintensität der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung durch mechanische Schwächung des Primärstrahls bei Anwendung der Impulzzähltechnik.— Monatshefte. Chem., 1963, 94, N 5, S. 981—987.
320. *Kratky O.* Die Messung der Absolutintensität der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung — ein Verfahren zur «Wägung» in makromolekularen Systemen.— Z. anal. Chem., 1964, 201, N 3, S. 161—194.
321. *Damashun G., Müller J.* Die Messung der Absolutintensität der Röntgenkleinwinkelstreuung durch Schwächung des Primärstrahls mit Absorptionsfiltern nach vorheriger Monochromatisierung durch Totalreflexion.— Z. Naturforsch., 1975, 20a, N 10, S. 1274—1279.
322. *Kratky O., Pilz I., Schmidt P. I.* Absolute intensity measurement of small-angle X-ray scattering by means of a standard sample.— J. Colloid. and Interface Sci., 1966, 21, N 1, p. 24—34.
323. *Pilz I., Kratky O.* Absolute intensity measurement of small-angle X-ray scattering by means of standard sample. II.— J. Colloid and Interface Sci., 1967, 24, N 1, p. 211—215.
324. *Pilz I.* Absolute intensity measurement of small-angle X-ray scattering by means of a standard sample. III.— J. Colloid and Interface Sci., 1969, 30, N 1, p. 140—144.
325. *Staudinger H., Kratky O.* A new technique for the measurement of the absolute intensity of X-ray small-angle scattering. The moving slit method.— Makromol. Chem., 1978, 179, N 6, p. 1655—1659.
326. *Damashun G., Kley G., Müller J. J.* Über eine Röntgen-Kleinwinkelkamera nach Kratky mit Totalreflexionsmonochromator.— Acta phys. austriaca, 1968, 28, N 2, S. 233—244.
327. *Schnabel E., Hosemann R., Röde B.* New X-ray camera with two glass blocks.— J. Appl. Phys., 1972, 43, N 12, p. 3237—3239.
328. *Kratky O.* Neues Verfahren zur Herstellung von blendenstreuungsfreien Röntgenkleinwinkel-aufnahmen.— Z. Elektrochem., 1954, 58, N 1, S. 49—53.
329. *Kratky O.* Neues Verfahren zur Herstellung von blendenstreuungsfreien Röntgenkleinwinkel-aufnahmen.— Z. Elektrochem., 1958, 62, N 1, S. 66—81.
330. *Kratky Ch., Kratky O., Wrentschur E.* Ein Monitor zur Korrektur von Intensitätsschwankungen bei Röntgenkleinwinkel-messungen und seine Verwendung als Hilfsmittel für die absolute Intensitätsmessung.— Acta phys. austriaca, 1975, 41, N 1, S. 105—123.
331. *Walter G., Kranold R., Göcke W. et al.* Ein FORTRAN-Programmsystem zur Auswertung von Licht und Röntgenkleinwinkel-streukurven von Gläsern mit Phasentrennung.— Wiss. Z. Univ. Rostok. Math.-naturwiss. R., 1975, 24, N 5, S. 599—604.
332. *Vonk C. G.* Programm for the processing of small-angle X-ray scattering data FFSAXS, version 3.— Geleen, Netherlands: DSM, 1977.— 173 p.
333. *Vonk C. G.* A general computer program for the processing of small-angle X-ray scattering data.— J. Appl. Crystallogr., 1975, 8, N 2, p. 340—341.
334. *Heine S., Roppert J.* Die Behandlung des Problems der Entschärfung von Röntgenkleinwinkel-streukurven mittels einer elektronischen Rechenanlage.— Acta phys. austriaca, 1962, 15, N 1, S. 148—166.
335. *Schmidt P. W.* Collimation corrections in small angle X-ray scattering.— Acta crystallogr., 1965, 19, N 6, p. 938—942.
336. *Щедрин Б. М., Фейгин Л. А.* Учет коллимационной поправки при рассеянии рентгеновских лучей под малыми углами: Случай конечных размеров щелей.— Кристаллография, 1966, 11, № 1, с. 159—163.
337. *Lake J. A.* An alternative method of slit — correcting small-angle X-ray data.— Acta crystallogr., 1967, 23, N 2, p. 191—194.
338. *Федоров Б. А.* Учет коллимационных искажений при малоугловом рассеянии рентгеновских лучей: Поправка на высоту щелей.— Кристаллография, 1968, 13, № 5, с. 763—764.
339. *Strobl G. R.* A new method for evaluation slit-smeared small-angle X-ray scattering data.— Acta crystallogr. A, 1970, 26, N 2, p. 367—375.

340. *Damashun G., Mueller J. J., Puerschel H. V.* Smoothing the small-angle X-ray scattering curves affected by error.— *Acta crystallogr. A*, 1971, 27, N 1, p. 11—18.
341. *Vonk C. G.* Procedure for desmearing X-ray small-angle scattering curves.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1971, 4, N 5, p. 340—342.
342. *Glatier O.* A new iterative method for collimation correction in small-angle scattering.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1974, 7, N 2, p. 147—153.
343. *Успехи химии полиуретанов* / Под ред. Ю. С. Липатова.— Киев : Наук. думка, 1972.— 272 с.
344. *Райт П., Камминг А.* Полиуретановые эластомеры.— Л. : Химия, 1973.— 304 с.
345. *Уретановые эластомеры* / Под ред. Н. П. Апухтиной, Л. В. Мозжухиной.— Л. : Химия, 1971.— 206 с.
346. *Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А.* Применение полимеров в хирургии.— Киев : Наук. думка, 1970.— 280 с.
347. *Керча Ю. Ю.* Физическая химия полиуретанов.— Киев : Наук. думка, 1979.— 223 с.
348. *Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Синявский В. Г. и др.* Исследование процесса стеклования в некоторых сшитых полиуретанах и их исходных составляющих.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1967, 9, № 6, с. 1340—1345.
349. *Lipatov Yu. S., Kercha Yu. Yu., Sinyavskii V. G. et al.* Glass transition of cross-linked polyurethane elastomers and initial components.— *Rubber Chem. and Technol.*, 1968, 41, N 3, p. 537—543.
350. *Сергеева Л. М., Липатов Ю. С., Бинькевич Н. Н.* Исследование густоты пространственной сетки и природы поперечных связей в полиуретановых эластомерах.— В кн.: *Синтез и физико-химия полиуретанов*. Киев : Наук. думка, 1967, с. 131—137.
351. *Мюллер Б. Е., Апухтина Н. П., Клебанский А. П.* Химическая структура цепи и свойства полиэфируретановых эластомеров. I. Зависимость температуры стеклования от природы полимерной цепи.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1964, 6, № 2, с. 329—334.
352. *Schollenberger C. S.* Thermoplastic polyurethane-elastomer structure-thermal response relation.— In: *Multiphase Polym. Symp. 175-th Meet Amer. Chem. Soc., Anaheim, Calif., March 13—15, 1978*. Washington, D. C., 1979, p. 83—96.
353. *Senich G. R., Macknight W. J.* A dynamic mechanical study of phase segregation in toluene diisocyanate block polyurethane.— In: *Multiphase Polym. Symp. 175-th Meet Amer. Chem. Soc., Anaheim, Calif., March 13—15, 1978*. Washington, D. C., 1979, p. 92—127.
354. *Paik Sung C. S., Schneider N. S.* Structure-property relationships of polyurethanes based on toluene diisocyanate.— *J. Matter. Sci.*, 1978, 13, № 8, p. 1689—1699.
355. *Merker E.* Zur Problematik der Vernetzungsdichtebestimmung in Polyurethane.— *Polymerphysik*, 1978, Jag. Int. Betellig., Leipzig, 1978, Kurzfass. Votr. S. 1, 1978, p. 107.
356. *Nierzwicki W., Szpilewicz E.* Thermoplastic properties of urethane elastomers.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, N 7, p. 2147—2153.
357. *Dzierza W.* Thermoplastic properties of crosslinked polyurethane.— *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, N 3, p. 693—701.
358. *Yokoyama T.* Elasticity and structure of polyurethane network.— *Adv. Urethane Sci. and Technol.*, 1978, 6, p. 30—59.
359. *Paik Sung C. S., Smith T. W., Hu C. B. et al.* Hysteresis behavior in polyether polyurethaneureas based on 2,4-toluene diisocyanate, ethylenediamine and poly(tetramethylene oxide).— *Macromolecules*, 1979, 12, N 3, p. 538—540.
360. *Walsch D. J., Higgins J. S., Hall R. H.* Elasticity of urethane networks.— *Polymer*, 1979, 20, N 8, p. 951—955.
361. *Dusek K.* Crosslinking and network.— *Makromol. Chem.*, 1979, Suppl., 2, N 1, p. 35—49.

362. *Smith T. L., Magnusson A. B.* Diisocyanate — linked polymers. II. Mechanical and swelling properties of same polyurethane elastomers.— *J. Pol. Sci.*, 1964, 48, N 2, p. 391—416.
363. *Aller G., Egerton P., Walsch D. J.* The vapour pressure of solvent above swollen polymer networks in relation to rubber elasticity theory.— *Eur. Polym. J.*, 1979, 15, N 11, p. 983—986.
364. *Nierzwicki W., Majewska Z.* Swelling properties of urethane elastomers and their bearing on microphase separation.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 24, N 4, p. 1089—1099.
365. *Caylord R. J.* Molecular theories of the interdomain contribution to the deformation of multiple domain polymeric systems.— In: *Multiphase Polym. Symp. 175-th Meet Amer. Chem. Soc., Anaheim, Calif., March 13—15, 1978.* Washington, D. C., 1979, p. 231—236.
366. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Сергеева Л. М. и др.* К термодинамике взаимопроникающих сеток.— *Докл. АН СССР*, 1975, 220, № 3, с. 637—640.
367. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В. и др.* Термодинамика и сорбционные свойства взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1976, 18, № 5, с. 1035—1033.
368. *Липатов Ю. С., Бабич В. Ф., Карабанова Л. В. и др.* Исследование вязкоупругих свойств взаимопроникающих полимерных сеток.— *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 1976, № 1, с. 39—42.
369. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А. и др.* Изучение микрофазового разделения во взаимопроникающих полимерных сетках на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1980, 22, № 6, с. 1359—1365.
370. *Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Сергеева Л. М. и др.* О некоторых свойствах переходной области во взаимопроникающих полимерных сетках.— *Докл. АН СССР*, 1976, 226, № 6, с. 1360—1363.
371. *Lipatov Yu. S., Khramova T. S., Sergeeva L. M. et al.* Some properties of intermediate regions in interpenetrating polymeric networks.— *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15, N 2, p. 427—432.
372. *Herz J. E., Rempp P., Borchard W.* Model networks.— *Adv. Polym. Sci.*, 1978, 26, N 1, p. 105—135.
373. *Rempp P., Herz J. E.* Model networks — synthesis and structure.— *Angew. makromol. Chem.*, 1979, 76/77, p. 373—391.
374. *Benoit H., Decker D., Duplessix R. et al.* Characterization of polystyrene networks by small-angle neutron scattering.— *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, N 12, p. 2119—2128.
375. *Cahn J. W., Hilliard J. E.* Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy.— *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, N 2, p. 258—267.
376. *Cahn J. W.* Free energy of a nonuniform system. II. Thermodynamics basis.— *J. Chem. Phys.*, 1959, 30, N 5, p. 1121—1124.
377. *Cahn J. W., Hilliard J. E.* Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid.— *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, N 3, p. 688—699.
378. *Hillert M.* A solid-solid model for inhomogeneous systems.— *Acta metallurg.*, 1961, 9, N 3, p. 525—535.
379. *Cahn J. W.* On spinodal decomposition.— *Acta metallurg.*, 1961, 9, N 4, p. 795—801.
380. *Cahn J. W.* Spinodal decomposition in cubic crystals.— *Acta metallurg.*, 1962, 10, N 1, p. 179—185.
381. *Cahn J. W.* Spinodal decomposition.— *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1968, 242, N 2, p. 166—180.
382. *Чуистов К. В.* Модулированные структуры в стареющих сплавах.— *Киев: Наук. думка*, 1975.— 231 с.
383. *Park M. W., Cooper A. R., Heuer A. H.* Small-angle X-ray scattering and the linear theory of spinodal decomposition.— *Scripta metallurg.*, 1975, 9, N 3, p. 321—330.

384. *Mc Master L. P.* Aspects of liquid — liquid phase transition phenomena in multicomponent polymeric systems.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1974, 15, N 1, p. 254—259.
385. *Price F. P.* The search for spinodal decomposition in binary systems of high molecular weight polymers.— J. Polym. Sci.: Polym. Symp., 1978, N 63, p. 13—31.
386. *De Gennes P. G.* Dynamics fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends.— J. Chem. Phys., 1980, 72, N 9, p. 4756—4763.
387. *Daoud M., De Gennes P. G.* Some remarks on the dynamics of polymer melts.— J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1979, 17, N 11, p. 1971—1981.
388. *Липатов Ю. С., Шилов В. В.* О фазовом разделении полимерных систем.— Композиц. полимер. материалы, 1981, вып. 11, с. 55—69.
389. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 304 с.
390. *Многокомпонентные полимерные системы* / Под ред. Р. Ф. Голда.— М.: Химия, 1974.— 328 с.
391. *Кулезнев В. Н.* Смеси полимеров.— М.: Химия, 1980.— 303 с.
392. *Polymer blends* / Ed D. Paul, S. Newmann — New York: Acad. press, 1979.— 310 p.
393. *Schmidt B. J.* Polymerlegierungen—Struktur, Morphologie, Eigenschaften.— Angew. Chem., 1979, 91, N 4, p. 286—309.
394. *Calvert P. G.* Polymer mixtures.— Nature, 1979, 278, N 5704, p. 508—509.
395. *De Gennes P. G.* Some features of phase transition in polymer systems.— Ann. Isr. Phys. Soc., 1978, 2, N 1, p. 75—82.
396. *Koningsveld R., Kleintjens L. A.* Thermodynamics of polymer mixtures.— J. Polym. Sci.: Polym. Symp., 1977, N 61, p. 221—249.
397. *Patterson D., Robard A.* Thermodynamics of polymer compatibility.— Macromolecules, 1978, 11, N 4, p. 690—695.
398. *Koningsveld R., Chermin H. A. G., Gordon M.* Liquid — liquid phase separation in multicomponent polymer solutions.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1970, 319, N 1538, p. 331—349.
399. *McMaster L. P.* Aspect of polymer — polymer thermodynamics.— Macromolecules, 1973, 6, N 5, p. 760—773.
400. *Koningsveld R., Kleintjens L. A., Schofteleers H.* Thermodynamic aspects of polymer compatibility.— Pure Appl. Chem., 1974, 39, N 1, p. 1—32.
401. *Koningsveld R.* Термодинамика совместимых полимеров.— Глас Хем. друж., Белград, 1977, 44, № 1/2, с. 5—20.
402. *Kwei T. K., Frisch H. L.* Interaction parameter in polymer mixture — Macromolecules, 1978, 11, N 6, p. 1267—1271.
403. *Тагер А. А.* Термодинамическая устойчивость системы полимер — растворитель и полимер — полимер.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, 14, № 12, с. 2690—2706.
404. *Patterson D.* Polymer solution thermodynamics.— Rubber Chem. Technol., 1967, 40, N 2, p. 251—314.
405. *Kammer H. W., Berger W.* Polymermischungen—interessant und vielseitig verwendbar.— Wiss. und Fortsch., 1978, 28, N 9, S. 347—351.
406. *Кулезнев В. Н.* Состояние теории «совместимости» полимеров.— В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия, 1974, с. 10—60.
407. *Лебедев Е. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С.* Структурно-морфологические особенности бинарных полимерных систем.— В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, с. 53—79.
408. *Липатова Т. Э.* Особенности кинетики и механизм образования полиуретанов из олигомерных гликолей.— В кн.: Препринты докладов I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Черногловка, 1977, с. 230—256.
409. *Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Липатов Ю. С.* Вязкоупругие свойства смесей кристаллизующихся полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1979, 21, № 5, с. 992—1000.
410. *Costagliola M., Greco R., Martuchelli E., Ragosta G.* Mechanical and swelling properties of polystyrene-polyolefin blends.— J. Mater. Sci., 1979, 14, N 5, p. 1152—1158.

411. *Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Гетманчук И. П.* Реологические свойства смесей аморфных и кристаллических полимеров на примере смеси полиамида с сополимером акрилонитрила и стирола.— Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1979, 21, № 9, с. 2093—2098.
412. *Марков Н. Г., Власов С. В., Сагаалаев Г. В. и др.* Деформация пленок из полимернаполненных систем.— Коллоид. журн., 1979, 41, № 4, с. 690—694.
413. *Heikens D., Hoen N., Barentsen W. et al.* Mechanical properties and morphology of copolymer modified polymer blends.— J. Polymer Sci.: Polym. Symp., 1978, N 62, p. 309—341.
414. *Karger K. J., Kalló A., Szafner A. et al.* Morphological study on the effect of elastomeric impact modifiers in polypropylene systems.— Polymer, 1979, 20, N 1, p. 37—43.
415. *Greco R., Hoffmaier H. B., Martuscelli E. et al.* Thermal and swelling properties of polystyrene-polyolefine blends.— Polym. Eng. Sci., 1977, 18, N 8, p. 654—659.
416. *Ghaffar A., Scott G., Grawther P.* Polymer blends. I. Mechanical and morphological behavior of polyethylene/polyvinylchloride blends.— Eur. Polym. J., 1978, 14, N 9, p. 631—638.
417. *Lipatov Yu.* Structural, mechanical and rheological properties of polyethylene-poly(oxyethylene) blends.— J. Appl. Polym. Sci., 1978, 22, N 7, p. 1835—1910.
418. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.* О связи термодинамических свойств расплавов смеси полиэтилена с полиоксиметиленом с ее структурой в твердом состоянии.— Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1979, 21, № 12, с. 2659—2664.
419. *Schulz E., Pelzbayer Z.* Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Polyamid-6 / Polyethylenterephthalate Bikomponentensystemen.— Acta polym. 1979, 30, N 6, p. 360—364.
420. *Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Бабич В. Ф. и др.* О влиянии небольших концентраций полимерных добавок на вязкоупругие свойства композиционных полимерных материалов.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1976, № 8, с. 713—716.
421. *Всюцкий С. С., Вакула В. Л.* Локальная совместимость полимеров и их адгезия друг к другу.— Механика полимеров, 1969, № 3, с. 455—459.
422. *Кулезнёв В. Н.* Коллоидная структура смесей полимеров, ее формирование и влияние на свойства.— В кн.: Смес и сплавы полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, с. 24—37.
423. *Siegman A.* Crystalline/crystalline polymer blends: some structure-property relationships.— J. Appl. Polym. Sci., 1979, 24, N 12, p. 2333—2345.
424. *Табачник А. Б., Вахитов А. Б., Карливан В. П.* Исследование свойств смеси ПЭ—сополимер этилена с винилацетатом.— Модификация полимер. материалов, 1976, вып. 6, с. 47—62.
425. *Полуянович В. А.* Исследование совмещенных бинарных систем на основе ПЭНП и сополимеров этилена с другими полимерами.— Докл. АН БССР, 1977, 21, № 1, с. 45—47.
426. *Kudarna M., Kammer H. W., Berger W.* Zur Ausbreitung von Schallimpulsen in binären Polymerfolien aus Hoehdruckpolyäthylen und Polyäthylenterephthalate bzw. Polycaprolactam.— Faserforsch. und Textiltechn., 1978, 29, N 11, S. 669—675.
427. *Hayashida K., Kamano S.* Вязкостные свойства смесей ПП с ПЭВП и ПП с ПЭНП.— Кёто коген сёнь дайгану. Сёньи такубу канудзюу хоногу.— Bull. Fac. Text. Sci. Kyoto Univ. Ind. Arts. and Text. Fibers, 1978, 8, N 3, p. 95—105.
428. *Deanin R. D., Sausone M. F.* Polyblends of polyethylenes and polypropylene: compatibility and practical properties.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, 19, N 1, p. 221—215.
429. *Лебедев Е. В., Липатов Ю. С., Привалко В. П.* Морфологическая оценка взаимодействия полиэтилена с полиоксиметиленом в смеси, полученной экструзией.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, 17, № 1, с. 148—153.

430. *Ермакова Т. А.* Исследование температурной зависимости скорости продольных ультразвуковых волн в двухкомпонентной системе ПП — ПЭ импульсным ультразвуковым методом. — Сб. Тр. Моск. обл. пед. ин-та им. Н. К. Крупской, 1976, № 26, с. 96—104.
431. *Heikens D., Barentsen W.* Particle dimensions in PS/PE blends as a function of their melt viscosity and of the concentration of added graft copolymer. — *Polymer*, 1977, 18, N 1, p. 69—72.
432. *Kasajima M., Sugenuma M., Kuniti D. et al.* Характеристика течения смешанных расплавов. — Кобунши ранбунсю, 1979, 36, № 7, с. 481—488.
433. *Cruz C. A., Paul D. R., Barlow J. W.* Polyester-polycarbonate blends. IV. Poly(ϵ -caprolactone). — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, N 2, p. 589—600.
434. *Nolley E., Paul D. R., Barlow J. W.* Examination of some miscible polymer blends for LCST behavior. — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, N 2, p. 623—625.
435. *Mohn R. N., Paul D. R., Barlow J. W., Cruz C. A.* Polyester-polycarbonate blends. III. Polyesters based on 1,4 cyclohexanedimethanol / terephthalic acid / isophthalic acid. — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, N 2, p. 575—587.
436. *Couchman P. R.* Glass transition temperatures of compatible polymer mixtures. — *Physic. Lett. A*, 1979, 70, N 2, p. 155—157.
437. *Karasz F. E.* Compatibility and properties of polymer blends. — *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1979, 20, N 1, p. 244—245.
438. *Russel T. T., Stein R. S.* Scattering studies of amorphous polymer blends. — *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1979, 20, N 2, p. 24—27.
439. *Ong C. J., Price F. P.* Blends of poly (ϵ -caprolactone) with poly(vinyl chloride). I. Morphology. — *J. Polym. Sci. : Polym. Symp.*, 1978, N 63, p. 45—58.
440. *Bernstein R. E., Wahrmond D. C., Barlow J. W.* Polymer blends containing poly(vinylidene fluoride). III. Polymers containing ester ketone, or ester groups. — *Polym. Eng. Sci.*, 1978, 18, N 16, p. 1220—1224.
441. *Paul D. R., Barlow J. W., Bernstein R. E., Wahrmond D. C.* Polymer blends containing poly(vinylidene fluoride). IV. Thermodynamic interpretations. — *Polym. Eng. Sci.*, 1978, 18, N 16, p. 1225—1234.
442. *Wahrmond D. C., Bernstein R. E., Barlow J. W., Paul D. R.* Polymer blends containing poly(vinylidene fluoride). Pt I. Poly(alkylacrylates). — *Polym. Eng. Sci.*, 1978, 18, N 9, p. 627—682.
443. *Polymer blends/Eds D. R. Paul, S. Newman.* — New York : Acad. press, 1978. — Vol. 1/2, 376 p.
444. *Dannis M. L.* Transition measurements using differential thermal analysis techniques. — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1963, 7, N 1, p. 231—234.
445. *Couchman P. R., Karasz F. E.* A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. — *Macromolecules*, 1978, 11, N 1, p. 117—119.
446. *Bucholahl R., Nielsen L. E.* Mechanical properties of oriented polystyrene film. — *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, N 2, p. 482—493.
447. *Baer M.* Anionic block polymerization. II. Preparation and properties of block copolymers. — *J. Polym. Sci. Pt A-2*, 1964, 2, N 1, p. 417—436.
448. *Turley S. G.* A dynamic mechanical study of rubber modified polystyrenes. — *J. Polym. Sci. Pt C*, 1963, N 1, p. 101—176.
449. *Москум-Заде А. А., Горяинова Е. С., Лившиц Р. М. и др.* Химическая пластификация триацетатов целлюлозы путем прививки полиметилметакрилата. — Высокомолекуляр. соединения, 1964, 6, № 7, с. 1340—1345.
450. *Hughes L. J., Brown G. L.* Heterogeneous polymer systems. II. Characterization of graft copolymers of styrene on polyethyl acrylate. — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1963, 7, N 1, p. 59—69.
451. *Papero P. V., Kuba E., Roldau L.* Fundamental property considerations in tailoring a new fiber. — *Text. Res. J.*, 1967, 37, N 10, p. 832—833.
452. *Sperling L. H., Friedman D. W.* Synthesis and mechanical behavior of interpenetrating polymer networks: poly(ethyl acrylate) and polystyrene. — *J. Polym. Sci.*, 1969, 7, N 2, p. 425—427.
453. *Holden G., Bishop E. T., Legge N. R.* Thermoplastic Elastomers. — *J. Polym. Sci. : Pt C*, 1969, No 26, p. 37—57.

454. Kuhn R., Cantow J. J., Burchard W. Zur Unverträglichkeit von Polymergemischen.— *Angew. Makromol. Chem.*, 1968, 2, N 1, s. 146—156.
455. Keskkula H. Phase separation in polubutadiene-polystyrene systems.— *Plast. and Rubber : Mater. and Appl.*, 1979, 4, N 2, p. 71—76.
456. Van Oene H. Viscosity and normal stresses of binary blends of incompatible polymers.— *J. Rheol.*, 1979, 23, N 3, p. 396—399.
457. Разинская И. Н., Адамова Л. В., Крохина Л. С., Агеева В. А., Мальнов В. Д. Изучение взаимодействия полиметилметакрилата с полимерами акрилового ряда.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, 1979, 21, № 1, с. 47—50.
458. Parent R. R., Thompson E. V. Fracture surface morphology and phase relationships of polystyrene / poly(methylmethacrylate) systems. I. Low molecular weight polystyrene in poly(methylmethacrylate).— *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 1976, 16, N 10, p. 1829—1847.
459. Parent R. R., Thompson E. V. Fracture surface morphology and phase relationships of polystyrene / poly(methyl methacrylate) systems.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1977, 18, N 2, p. 507—512.
460. Henkel G., Schindlbauer H. Analyse der phasenstruktur von binären polymer-system.— *Makromol. Chem.*, 1977, 178, N 7, p. 2049—2062.
461. Shultz H. P., Mankin G. I. Freeze-dried Poly(methylmethacrylate)-Polystyrene blends. Inference of molecular mixing.— *J. Polym. Sci. Pt C*, 1976, N 54, p. 341—360.
462. Шумский В. Ф., Липатов Ю. С., Дорожкин А. С., Гетманчук И. П. Свойства смесей кристаллизующихся полимеров в вязкотекучем состоянии.— В кн.: *Смеси и сплавы полимеров / Под ред. Ю. С. Липатова*. Киев : Наук. думка, 1978, с. 79—86.
463. Takayanagi M., Harima H., Iwata Y. Viscoelastic behavior of polymer blends and its comparison with model experiments.— *Mem. Fac. Eng. Kunshu Univ.*, 1963, 23, N 1, p. 1—13.
464. Nielsen L. E. Effect of chemical heterogeneity in copolymers on some physical properties.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, N 6, p. 1435—1439.
465. Davenport N. E., Hubbard L. W., Pettit M. R. Toughening thermoplastic resins with rubber.— *Br. Plastics*, 1959, 32, N 12, p. 549—556.
466. Massa D. J. Physical properties of blends of polystyrene with poly(methyl methacrylate) and styrene/methyl(methacrylate) copolymers.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1978, 19, N 1, p. 157—162.
467. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций.— М. : Химия, 1978.— 312 с.
468. Hughes L. J., Brown G. L. Heterogeneous polymer systems. I. Torsional modulus studies.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1961, 5, N 2, p. 580—588.
469. Stoeling J., Karasz F. E., MacKnight W. J. Dynamic mechanical properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)-polystyrene blends.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1969, 10, N 2, p. 628—631.
470. Sperling L. H., Taylor D. W., Kirkpatrick M. L. et al. Glas—rubber transition behavior and compatibility of polymer pairs. Poly(ethyl acrylate) and Poly(methyl methacrylate).— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14, N 1, p. 73—78.
471. Stoeling J., Karasz F. E., MacKnight W. J. Dynamic mechanical properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)-polystyrene blends.— *Polym. Eng. and Sci.*, 1970, 10, N 3, p. 133—138.
472. MacKnight W. J., Stoeling J., Karasz F. E. Physical properties of the system : poly(2,6-dimethyl phenylene ether)-polystyrene.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1970, 11, N 1, p. 357—358.
473. Koleske J. V., Lundberg R. D. Lactone polymers. I. Glass transition temperature of poly-ε-caprolactone by means of compatible polymer mixtures.— *J. Polym. Sci. Pt A—2*, 1969, 7, No 5, p. 795—807.
474. Bank M., Leffingwell J., Thies C. The solid state compatibility behavior of atactic polystyrene / isotactic poly(vinyl methyl ether) mixtures.— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1969, 10, N 2, p. 622—629.
475. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. Применение электроннозондового микроанализа для исследования взаимодиффузии и фазового равно-

- весья в системе поливинилхлорид — ПММА. — Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1979, 21, № 7, с. 1684—1670.
476. *Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Батыев Л. И., Тывеев Б. С., Шлыкова М. М.* Фазовая структура и свойства полимерных смесей на примере системы ПММА — ПВХ. — Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1979, 21, № 8, с. 1860—1879.
 477. *Naito K., Johnson G. E., Allagra D. L., Kwei T. K.* Compatibility in blends of poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile). 7. Physical properties. — *Macromolecules*, 1978, 11, N 6, p. 1260—1265.
 478. *Coleman M. M., Zarian J.* Fourier-transform infrared studies of polymer blends. II. Poly(ϵ -caprolactone)-poly(vinyl chloride) system. — *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1979, 17, No 5, p. 837—850.
 479. *Booth C., Price C.* The fractional crystallization in poly (ethylene oxide). — *Polymer*, 1966, 7, N 2, p. 85—90.
 480. *Cimmin S., Greco R., Martuchelli E., Silvestre C.* Properties of blends of poly (ethylene oxide) samples with different molecular weight: kinetic of crystallization from melt. — *Makromol. Chem.*, 1979, 180, No 1, p. 219—228.
 481. *Stein R. S., Khambatta F. B., Warner F. P., et al.* X-ray and optical studies of the morphology of polymer blends. — *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 1975, N 63, p. 313—328.
 482. *Ong C. J., Price F. P.* Blends of poly (ϵ -caprolactone) with poly(vinyl chloride). II. Crystallization kinetics. — *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 1978, N 63, p. 59—75.
 483. *Hubbel D. S., Cooper S. L.* Segmental orientation in blends of poly (ϵ -caprolactone) with poly(vinyl chloride) and nitrocellulose. — *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, N 7, p. 1143—1161.
 484. *Nishi T., Wang T. T.* Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly(vinylidene fluoride)—poly(methyl methacrylate) mixtures. — *Macromolecules*, 1975, 8, N 6, p. 909—915.
 485. *Brode G. L., Koleske J. W.* Lactone polymerization and polymer properties. — *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 1972, 6, No 6, p. 1109—1144.
 486. *Hickman J. J., Ikeda R. M.* Studies of polymer blends. I. Compatibility of poly(vinyl chloride) and poly (ethylene-co-vinyl acetate-co-sulfur dioxide). — *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, N 9, p. 1713—1721.
 487. *Hammer C. F.* Cooperative molecular motion in blends of poly(vinyl chloride) with ethylene-vinyl acetate copolymers. — *Macromolecules*, 1971, 4, N 1, p. 69—71.
 488. *Bair H. E., Anderson E. W., Jonson G. E., Kwei T. K.* Physical properties of blends of poly(vinyl chloride) and a terpolymer of ethylene. — *Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr.*, 1978, 19, N 1, p. 143—148.
 489. *Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Ignatova T. D.* Some peculiarities of thermodynamic behavior of oligomeric mixtures with specific interactions between components. — *Eur. Polym. J.*, 1979, 15, N 8, p. 775—780.
 490. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е.* Термодинамика взаимодействия в смесях полимеров. — *Композиц. полимер. материалы*, 1979, вып. 1, с. 5—19.
 491. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Миненко Н. Н. и др.* Рентгенографическое исследование полимерных смесей полиэтилен низкого давления — полиоксиметилен и полиэтилен высокого давления — полиоксиметилен, полученных экстракцией. — В кн.: *Физико-химические свойства и структура полимеров*. Киев: Наук. думка, 1977, с. 11—28.
 492. *Шилов В. В., Гомза Ю. П., Липатов Ю. С.* Структурные особенности образования смесей на основе полиамидов. — *Высокомолекуляр. соединения*. Сер. А, 1979, 21, № 10, с. 2319—2332.
 493. *Makarewicz P. J., Wilkes G. L.* Morphology studies of the liquid induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) effects of polymer blending, nucleating agents and molecular weight. — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, N 6, p. 1619—1638.
 494. *Пфани В. Д.* Зонная плавка. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960. — 264 с.
 495. *Natta G., Corradini P., Sianesi D., Morero D.* Isomorphism phenomena in macromolecules. — *J. Polym. Sci.*, 1961, 51, N 2, p. 527—539.

496. Frank K., Prince F. R., Pearce E. M., Frederics R. J. Isomorphous replacement in nylon 6 by 4-aminomethylcyclohexanecarboxylic acid.— J. Polym. Sci. Pt A—1, 1970, 1, N 12, p. 3533—3541.
497. Natta G., Allegra G., Bassi I. W. et al. Isomorphism phenomena in isotactic poly (4-methyl-substituted α -olefins) and in isotactic poly (alkyl vinyl ether).— Macromolecules, 1969, 2, N 4, p. 311—315.
498. Yu A. I., Evans R. D. Isomorphous replacement in copolyamide systems.— J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, N 12, p. 5361—5365.
499. Salovey R., Ho W. J., Naderi A., Chomppf A. J. Morphological characterization of molded polymer blends.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, 20, N 2, p. 516—519.
500. Wenig W. Zur Phasenstruktur von schlagzähen Polypropylen.— Angew. macromol. Chem., 1978, 74, N 1, S. 147—164.
501. Fleischer D., Brandrup J. Morphology of blends of PVC and chlorinated polyethylene.— In: Optimiz. Use Resour. PRI Conf. I: terp ast, 77. Birmingham, London, 1977, p. 6/1—6/8.
502. Шилов В. В., Безрук Л. И., Коомото Т. и др. Изучение микрогетерогенности смесей полиэтилена с полиоксиметиленом рентгеновским методом.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1976, 18, № 12, с. 2793—2799.
503. Шилов В. В., Гомза Ю. П., Липатов Ю. С. Рентгенографическое исследование смесей полиэтилена с полиоксиметиленом.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1977, 19, № 3, с. 209—211.
504. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П. Гетерогенная структура смесей полиэтилена с полиоксиметиленом при повышенных температурах.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1979, 21, № 7, с. 650—655.
505. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопов Н. С. Исследование смесей полиэтилена и полипропилена после воздействия высоких давлений, сочетаемых с деформациями сдвига методом радиотермолюминесценции.— Докл. АН СССР, 1979, 244, № 5, с. 1153—1156.
506. Wahrmond D. C., Paul D. R., Barlow J. W. Polyester-polycarbonate blends. Poly(buthylene terephthalate).— J. Appl. Polym. Sci., 1978, 22, N 8, p. 2155.
507. Douglass D. C., McBriery V. J. Compatibility in PVF₂/PMMA and PVF₂/PEMA blends as studies by pulsed NMR.— Macromolecules, 1978, 11, N 4, p. 766—773.
508. Bernstein R. E., Cruz C. A., Paul D. R., Barlow J. W. LCST behavior in polymer blends.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1977, 18, N 2, p. 574—579.
509. Nassar T. R., Paul D. R., Barlow J. W. Polyester-polycarbonate blends. II. Poly(ethylene terephthalate).— J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23, N 1, p. 85—89.
510. Годоевский Ю. К., Бессонова Н. В. Калориметрическое исследование стеклования двухкомпонентных полимерных смесей.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1979, 21, № 10, с. 2293—2304.
511. Fuller C. S. Mixed crystal formation in linear copolyesters.— J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, N 2, p. 421—423.
512. Turner-Jones A. Cocrystallization in copolymers of alpha olefins. II-butene-1 copolymers and polybutene type II/1 crystal phase transition.— Polymer, 1975, 7, N 1, p. 23—59.
513. Smith K. L., Winslow A. E., Petersen D. E. Poly(alkylene oxides) and polymeric poly(carboxylic acids).— Industr. Eng. Chem., 1959, 51, N 8, p. 1361—1364.
514. Каргин В. А., Слюнимский Г. Л. О кристаллическом состоянии полимеров.— Успехи химии, 1955, 24, № 7, с. 785—800.
515. Липатов Ю. С. О механизме формирования переходного слоя в смесях полимеров.— В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, с. 38—53.
516. Lindenmeyer P. H., Beumer H., Hosemann R. Application of small system thermodynamics to polymer molecules. I. The entropy barrier between liquid and crystalline state.— Polym. Eng. Sci., 1979, 19, N 1, p. 40—44.
517. Lindenmeyer P. H., Beumer H., Hosemann R. Application of small system thermodynamics to polymer molecules. II. Secondary nucleation.— Polym. Eng. Sci., 1979, 19, N 1, p. 45—50.

518. *Lindenmeyer P. H., Beumer H., Hosemann R.* Application of small system thermodynamics to polymer molecules. III. Molecular fractionation and ternary nucleation.— *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, N 1, p. 51—55.
519. *Липатов Ю. С.* Механизм усиливающего действия наполнителей.— В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1975, с. 75—82.
520. *Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Безрук Л. И.* О влиянии малых полимерных добавок на свойства полимеров.— В кн.: Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, с. 3—11.
521. *Каменский А. Н., Фодиман Н. М., Воюцкий С. С.* Влияние совместимости полимеров на диффузию при образовании адгезионных соединений.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 1969, 11, № 2, с. 394—399.
522. *Кулезнёв В. Н., Догадкин Б. А., Сипкова В. Д.* О структуре дисперсий полимера в полимере.— *Коллоид. журн.*, 1968, 30, № 2, с. 255—257.
523. *Воюцкий С. С.* Диффузионные явления на границе контакта двух полимеров.— В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1973, с. 3—9.
524. *Кулезнёв В. Н., Воюцкий С. С.* О «локальной диффузии» и «сегментальной растворимости» полимеров.— *Коллоид. журн.*, 1973, 35, № 1, с. 40—43.
525. *Price F. P., Gilmore P. T., Thomas E. L., Laurence R. L.* Polymer/polymer diffusion. I. Experimental technique.— *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 1978, N 63, p. 33—44.
526. *Joanny J. F., Leibler L.* Interface in molten polymer mixtures near consolute point.— *J. Phys.*, 1978, 39, N 9, p. 951—953.
527. *Kammer H. W.* Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen. IV. Theorie der Grenzschicht zwischen Polymeren.— *Faserforsch. und Textiltechn.*, 1978, 29, N 7, S. 459—466.
528. *Letz J.* Diffuse interphase layer in microheterogeneous polymer mixtures.— *J. Polym. Sci. A*, 1969, 2, N 7, p. 1928—1994.
529. *Aharoni S. M.* Instantaneous shape and segmental density of flexible macromolecules. II. Observation of individual and aggregate poly-cis-isoprene molecules in polyisobutylene.— *J. Macromol. Sci. B*, 1978, 15, N 4, p. 635—663.
530. *Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин О. В.* О роли межфазных явлений в формировании смесей полимеров.— *Докл. АН СССР*, 1976, 231, № 2, с. 381—384.
531. *Липатов Ю. С., Лебедев Е. В.* К вопросу о структуре переходного слоя в смесях полимеров.— *Докл. АН СССР*, 1976, 230, № 4, с. 1380—1382.
532. *Липатов Ю. С., Безрук Л. И., Лебедев Е. В.* О структуре переходного слоя в смесях полимеров.— *Коллоид. журн.*, 1975, 37, № 2, с. 481—486.
533. *Helfand E., Tagami Y.* Theory of interface between immiscible polymers.— *J. Polym. Sci. B*, 1971, 9, N 3, p. 741—746.
534. *Helfand E.* Block copolymers, polymer — polymer interfaces and theory of inhomogeneous polymers.— *Accounts Chem. Res.*, 1974, 8, N 2, p. 295—299.
535. *Helfand E.* Theory of inhomogeneous polymers. Lattice model for polymer — polymer interface.— *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, No 9, p. 2192—2198.
536. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Иенатова Т. Д.* О возможности сегментальной растворимости в смесях термодинамически несовместимых полимеров.— *Докл. АН СССР, Сер. Б*, 1975, № 7, с. 630—633.
537. *Hermans P. H., Weidinger A.* On the determination of the crystalline fraction of polyethylene from X-ray diffraction.— *Makromol. Chem.*, 1961, 44/46, N 3, p. 24—36.
538. *Weidinger A., Hermans P. H.* On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-ray diffraction.— *Makromol. Chem.*, 1961, 50, N 7, p. 98—123.
539. *Вайнштейн Б. К.* К теории метода радиального распределения.— *Кристаллография*, 1957, 2, № 1, с. 29—37.
540. *Zugenmaier P., Cantow H. J.* Ein einfaches Verfahren zur Indizierung von Röntgenweitwinkel-Reflexen von Substanzen mit orthorombischer Elementarzelle.— *Kolloid.-Z.+Z. Polym.*, 1969, 230, N 1, p. 229—236.
541. *Carazzolo G. A.* Structure of the normal crystal form of polyoxymethylene.— *J. Polym. Sci. A*, 1963, 1, N 5, p. 1573—1583.

542. *Parker J. P., Lindemeyer P. H.* On the crystal structure of Nylon 6.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, N 3, p. 821—837.
543. *Kinoshita Y.* An investigation of the structures of polyamide series.— *Macromol. Chem.*, 1959, 33, N 1, p. 1—20.
544. *Holmes D. R., Bunn C. W., Smith D. J.* The crystal structure of polycaproamide.— *J. Polym. Sci.*, 1955, 17, N 1, p. 159—177.
545. *Arimoto H., Ishibashi M., Hirai M.* Crystal structure of the γ -form of nylon 6.— *J. Polym. Sci. A*, 1965, 3, N 2, p. 317—326.
546. *Roldan L. G., Kaufman H. S.* Crystallisation of nylon 6.— *J. Polym. Sci. B*, 1963, 1, N 3, p. 603—608.
547. *Arimoto H.* Transition of nylon 6.— *J. Polym. Sci. A*, 1964, 2, N 8, p. 2283—2295.
548. *Kyotani M., Mitsuhashi S.* Studies on crystalline forms of nylon 6. II. Crystallization from melt.— *J. Polym. Sci. A—2*, 1972, 10, N 6, p. 1447—1508.
549. *Gupta V. D., Bevers R. B.* The problem of ordering in polymers.— *Chem. Rev.*, 1962, 62, N 3, p. 665—688.
550. *Kavesh S., Shylz J. M.* Meaning and Measurement of Crystallinity in Polymers.— *Polym. Eng. Sci.*, 1969, 9, N 6, p. 452—460.
551. *Бессонов М. И., Смирнова В. Е.* О связи между плотностями полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях.— *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, 1971, № 4, с. 352—356.
552. *Tobin M. C., Carrano M. J.* Infrared determination of orientation, orientation distribution and crystallinity in polyethylene films.— *J. Polym. Sci.*, 1957, 24, N 1, p. 93—104.
553. *Eichhoff U., Zachmann H. G.* Berechnung des Kernresonanzsignal von Amorphem und partiell Kristallinen Polyäthylenterephthalat bei verschiedenen Temperaturen.— *Kolloid.— Z. + Z. Polym.*, 1970, 241, N 1/2, S. 928—936.
554. *Slichter W. P., Mc Call D. W.* Note on the degree of crystallinity in polymers as found by nuclear magnetic resonance.— *J. Polym. Sci.*, 1957, 25, N 109, p. 230—234.
555. *Magill J. H.* A new method for following rapid rates of crystallization. I. Poly (hexamethylene adipamide).— *Polymer*, 1961, 2, N 1, p. 221—226.
556. *Nielsen L. E., Stokton F. D.* Theory of the modulus of crystalline polymers.— *J. Polym. Sci. A*, 1963, 1, N 6, p. 1995—2002.
557. *Ruland W.* X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering.— *Acta crystallogr.*, 1961, 14, N 5, p. 1180—1196.
558. *Ruland W.* Crystallinity and disorder parameters in nylon 6 and nylon 7.— *Polymer*, 1964, 5, N 1, p. 89—102.
559. *Mattheus J. L., Peiser H. S., Richards R. B.* The X-ray measurement of the amorphous content of polythene samples.— *Acta crystallogr.*, 1949, 2, N 1, p. 85—90.
560. *Krimm S., Tobolsky A. V.* Quantitative X-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers. Quantitative X-ray determination of crystallinity in polyethylene.— *J. Polym. Sci.*, 1951, 7, N 1, p. 57—76.
561. *Aggarwal S. L., Tilley G. P.* Determination of crystallinity in polyethylene by X-ray diffractometer.— *J. Polym. Sci.*, 1955, 18, No 1, p. 17—26.
562. *Corradini P., Martuscelli E., Martinov M. R.* An absolute method for the determination of crystallinity in polymers.— *Makromol. Chem.*, 1967, 108, No 2, p. 285—287.
563. *Strobl G. R., Müller N.* Small-angle X-ray scattering experiments for investigation the validity of the two-phase model.— *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, N 6, p. 1219—1233.
564. *Vonk C. G.* Computerisation of Ruland's X-ray method for determination of the crystallinity in polymers.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1973, 6, N 2, p. 148—152.
565. *Vonk C. G.* Programm for the determination of the crystallinity in polymers according to a modified version of the method of Ruland — FFCRYST.— *Geeleen, Netherlands; DCM*, 1975.— 42 p.
566. *Wilker J. L.* Rheo-optical methods and their application to polymeric solids.— *J. Macromol. Sci. Part C*, 1974, 10, N 2, p. 149—261.

567. *Desper C. R.* Structure and properties of extruded polyethylene films.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13, N 1, p. 169—199.
568. *Kajijama T., Takayanagi M.* Morphological changes, molecular chain orientation and viscoelastic properties related with mosaic block structure of bulk-crystallized polyethylene.— *Macromol. Sci.*, 1974, 10, N 1, p. 131—155.
569. *Walter E. R., Reding F. P.* Variation in unit cell dimensions in polyethylene.— *J. Polym. Sci.*, 1956, 21, N 3, p. 561—580.
570. *Baker C. H., Mandelkern L.* The crystallisation and melting of copolymers. II. Variations in unit cell dimensions of polymethylene copolymers.— *Polymer*, 1966, 7, N 2, p. 71—83.
571. *Holmes D. R., Palmer P. P.* Orientation of crystallite and amorphous regions in polyethylene.— *J. Polym. Sci.*, 1958, 31, N 2, p. 345—348.
572. *Aggarwal S. L., Tilley G. P., Sweeting O. J.* Changes in orientation of crystallites during stretching and relaxation of polyethylene films.— *J. Polym. Sci.*, 1961, 55, N 3, p. 551—567.
573. *Aggarwal S. L., Tilley G. P., Sweeting O. J.* Orientation in extruded polyethylene films.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1959, 1, N 1, p. 91—100.
574. *Lindenmeyer P. H., Lustig S.* Crystalline orientation in extruded polyethylene films.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, N 1, p. 227—240.
575. *Natta G., Corradini P.* Conformation of linear chains and their model of packing in the crystal state.— *J. Polym. Sci.*, 1959, 39, N 135, p. 29—46.
576. *Turner-Jones A., Aizlewood J. M., Beckett D. R.* Crystalline forms of isotactic polypropylene.— *Makromol. Chem.*, 1964, 75, N 6, p. 134—158.
577. *Ver Strate G., Wilchinsky Z. W.* Ethylene-propylene copolymers: Degree of crystallinity and composition.— *J. Polym. Sci. A-2*, 1971, N 1, p. 127—141.
578. *Мартынов М. П., Пулиповский В. Н., Григорьев В. А.* Рентгеновский фазовый анализ блок-сополимеров пропилена с этиленом.— *Пластмассы*, 1968, 10, № 10, с. 58—60.
579. *Oda T., Hibi S., Maeda M. et al.* Crystalline orientation of each component in films of mechanical blends of polyethylene and polypropylene.— *Kobunshi Kagaku*, 1972, N 5, p. 288—295.
580. *Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Кулезнев В. Н., Иваненко Т. А.* Исследование совместности полиэтилена—полипропилена. Плавление и кристаллизация их смесей.— *Коллоид. журн.*, 1966, 28, № 5, с. 640—644.
581. *Куксенко В. С., Слуцкер А. И.* Связь разрушения и деформации в ориентированных полимерах.— *Механика полимеров*, 1970, № 1, с. 43—47.
582. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. И.* Кинетическая природа прочности твердых тел.— *М.: Наука*, 1974.— 560 с.
583. *Meinel G., Morosoff N., Peterlin A.* Plastic deformation of polyethylene.— *J. Polym. Sci. A-2*, 1970, 8, N 10, p. 1723—1740.
584. *Peterlin A., Meinel G.* Plastic deformation of polyethylene. II. Change of mechanical properties during drawing.— *J. Polym. Sci. A-2*, 1971, 9, N 1, p. 67—83.
585. *Gerasimov V. I., Genin Ya. V., Tsvankin R. I.* Small-angle X-ray study of deformed bulk polyethylene.— *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 1974, 12, N 10, p. 2035—2046.
586. *Шилов В. В., Гомза Ю. П., Липатов Ю. С.* Изучение процессов термоусадки в смесях полиэтилена с полипропиленом.— *Композиц. полимер. материалы*, 1979, вып. 2, с. 28—34.
587. *Vogelsong D. C.* Crystal structure studies on the polymorphic form on nylon 6 and nylon 8 and other even nylons.— *J. Polym. Sci. A*, 1963, 1, N 4, p. 1055—1068.
588. *Bradbury E. M., Brown L., Elliot A., Parry D. A.* The structure of the gamma form of polycapraamide.— *Polymer*, 1965, 6, No 9, p. 465—477.
589. *Inoue K., Hoshino S.* Crystal structure of nylon 12.— *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, N 8, p. 1077—1089.
590. *Bunn C. W., Garner E. V.* The crystal structure of two polyamides (nylons).— *Proc. Roy. Soc. A*, 1947, 189, N 1, p. 39—68.
591. *Owen A. J., Ward I. M.* Mechanical anisotropy in Nylon 6 and Nylon 6.6.— *J. Macromol. Sci. B*, 1973, 7, N 2, p. 279—296.

592. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.* Взаимная растворимость полимеров.— Докл. АН СССР, 1975, 222, № 3, с. 1382—1385.
593. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д.* Термодинамические параметры взаимодействия между компонентами в смесях олигомеров.— Докл. АН СССР, 1975, 224, № 5, с. 634—637.
594. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д.* Исследование термодинамических свойств смесей некоторых олигомеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1976, 18, № 1, с. 21—27.
595. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.* Исследование совместимости олигомеров и полимеров методом газовой хроматографии.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1974, 16, № 8, с. 1919—1925.
596. *Тагер А. А., Вишиков С. А., Приданникова Н. А.* Фазовое равновесие, структура и термодинамическая устойчивость растворов кристаллизующихся полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1979, 21, № 3, с. 566—572.
597. *Брюхнов Е. Н., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Лебедев Е. В.* Структура и свойства смесей полиамидов различного химического строения.— Синтез и физико-химия полимеров, 1978, вып. 23, с. 3—10.
598. *Jenckel E., Herwig H. U.* Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Lösungen.— Kolloid — Z., 1956, 148, N 1/2, S. 57—66.
599. *Baer M.* Anionic block polymerization. II. Preparation and properties of block copolymers.— J. Polym. Sci., 1964, 2, N 1, p. 417—436.
600. *Kuhn R., Cantow H. J., Burchard W.* Zur Unverträglichkeit von Polymergemische. 2. Trübungsmessungen am System Polystyrol (Polymethylmethacrylat) Bensol.— Angew. makromol. Chem., 1968, 2, N 1, S. 157—164.
601. *Кулезнев В. Н., Крохин Л. С., Оганесов Ю. Г., Злацен Л. М.* Влияние молекулярного веса на взаимную растворимость полимеров.— Коллоид. журн., 1971, 33, № 1, с. 98—105.
602. *Robertson R. E.* On the strength of adhesive bonds between rigid noncrystalline polymers.— J. Adhes., 1972, 4, N 1, p. 1—13.
603. *Cerny L. C., Newman E. H., Stasiu D. M., Visalli W.* Solution properties of polystyrene and polymethacrylate systems: an evaluation of polymer—polymer interactions.— J. Macromol. Sci. B, 1973, 7, N 1, p. 19—28.
604. *Han C. D., Kim K. U., Parker J. et al.* Measurements of the viscoelastic properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene blends.— J. Appl. Polym. Symp., 1973, N 20, p. 191—198.
605. *Yuen H. K., Kinsinger J. B.* Low-angle light scattering from poly-(methyl methacrylate)-polystyrene mixtures.— Macromolecules, 1974, 7, N 3, p. 329—336.
606. *Uemura Y., Chikaishi K., Yamazaki T.* Mie scattering from sphere structures in polymer blends.— J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23, N 9, p. 2695—2699.
607. *Thornton B. A., Villasenor R. G., Maxwell B.* The melt elasticity of polymer blends: polystyrene/poly(methyl methacrylate).— J. Appl. Polym. Sci., 1980, 25, N 4, p. 653—666.

Предисловие	3
Глава 1. Связь картины рассеяния рентгеновских лучей со строением вещества	5
1.1. Основные закономерности рассеяния рентгеновских лучей веществом	6
Рассеяние единичным электроном	6
Рассеяние совокупностью электронов	9
Применение Фурье-преобразования и свертки для описания взаимосвязи распределения электронной плотности вещества и интенсивности рассеяния рентгеновских лучей	10
Дополнительные аспекты рассеяния, не связанные со структурной информацией	11
1.2. Уровни структурной организации полимерных материалов и их проявление в экспериментах по рассеянию рентгеновских лучей	13
Формы структурной организации полимеров	13
Функция формы	15
Зона взаимодействия	16
Зона информации	16
Гомогенные и гетерогенные структуры	17
1.3. Связь дифракционной картины со строением вещества на различных структурных уровнях	18
Точечные частицы	18
Неточечные частицы	25
Дифракционные соотношения для решеточных структур	26
Применение общих дифракционных соотношений к описанию структур различного типа	30
Глава 2. Изучение ближней упорядоченности в жидких и аморфных гибкоцепных полимерах	55
2.1. Экспериментальная методика определения функций интенсивности жидких и аморфных полимеров	62
Требования к рентгеновской аппаратуре для изучения полимерных аморфных тел и жидкостей	62
Рентгеновский дифрактометр для изучения структуры жидких и аморфных полимеров	63
Анализ возможностей дифрактометра для изучения жидких и аморфных полимеров	67
Требования к исследуемым образцам. Держатели образцов	73
Особенности проведения эксперимента	75
2.2. Фурье-анализ данных рассеяния	76
Первичная обработка данных	76
Расчет функций радиального распределения атомных центров	77

2.3. Интерпретация функций радиального распределения	82
Предварительная оценка конформационного состояния макромолекулы	85
Моделирование внутримолекулярных вкладов в функцию радиального распределения	89
Моделирование межмолекулярной части функции радиального распределения	92
2.4. Изучение структуры олигомерных гликолей в жидком состоянии	95
Характеристика исследуемых олигомерных гликолей	96
Экспериментальные результаты	97
Анализ данных рассеяния рентгеновских лучей олигомерными гликолами	102
2.5. Характер ближней упорядоченности жидких олигогликолей в свете общих представлений о структурном состоянии жидких и аморфных гибкоцепных полимеров	121

Глава 3. Гетерогенная структура аморфных многокомпонентных полимерных систем

3.1. Экспериментальная методика определения функции интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами	127
Требования к рентгеновской аппаратуре для структурных исследований аморфных полимерных систем под малыми углами	127
Описание рентгеновского малоуглового автоматического дифрактометра	129
Анализ возможностей малоуглового дифрактометра	131
Требования к дифрактометру при использовании калибровочного образца для определения абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния	131
Требования к исследуемым образцам. Держатели образцов	132
Особенности проведения эксперимента	132
3.2. Методы обработки кривых малоуглового рассеяния для получения характеристик микрогетерогенной структуры	133
Приведение к абсолютной интенсивности с использованием калибровочного образца	133
Соотношение между параметрами гетерогенной структуры и интенсивностью малоуглового рассеяния в случае щелевой коллимации	135
3.3. Гетерогенная структура полиуретанов пространственного строения и полимерных систем на их основе	138
Характеристика исходных материалов и приготовление исследуемых полиуретановых систем	140
Индивидуальные сетчатые полиуретаны	141
Изучение набухших полиуретановых сеток	154
Изучение ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом	162
Изучение ВПС на основе полиуретана и полиуретанакрилата	168
3.4. Особенности гетерогенной структуры многокомпонентных полиуретановых систем в связи с общими представлениями о фазовом разделении компонентов	172

Глава 4. Применение методов рентгенографии к изучению структурного состояния многокомпонентных систем на основе линейных полимеров

4.1. Особенности гетерогенной структуры полимерных смесей	178
4.2. Экспериментальные методы изучения структурного состояния полимерных смесевых композиций	184
Методика получения фоторентгенограмм	185
Методика получения дифрактограмм	186
Требования к исследуемым образцам	188
Методика проведения дифрактометрических экспериментов при изучении смесевых композиций	189

4.3. Обработка результатов дифрактометрических исследований полимерных смесевых композиций	190
Введение поправки на временные изменения интенсивности первичного пучка	190
Нормировка функций рассеяния к одинаковой интенсивности первичного пучка	191
Исправление кривых рассеяния на поглощение рентгеновского излучения и учет рассеяния воздухом	191
Приведение функций интенсивности к одинаковой величине рассеивающего объема	192
Расчет аддитивных функций рассеяния	193
4.4. Анализ гетерогенной структуры полимерных смесей на основании широкоугольных рентгеновских данных	194
Идентификация кристаллических фаз полимеров	194
Анализ соотношения аморфных и кристаллических фаз — определение степени кристалличности	196
Функции ориентации компонентов в смеси кристаллизующихся полимеров	202
4.5. Изучение структурного состояния полимерных смесей	205
Характеристика компонентов и режимы приготовления смесевых композиций	205
Изучение систем ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ	207
Изучение системы ПЭВП — ПП	219
Изучение систем П6 — П12 и П6 — П6,6	231
Изучение систем ПЭГ — ПЭГА и ПЭГ — ППГ	242
Изучение системы ПС — ПММА	250
4.6. Основные закономерности структурообразования в исследованных полимерных смесевых композициях	259
Заключение	263
Список литературы	266

Юрий Сергеевич Липатов,
Валерий Васильевич Шилов,
Юрий Петрович Гомза,
Наталья Ефимовна Кругляк

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Утверждено к печати
ученым советом Института
химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Редактор
Э. П. Канева

Оформление художника
В. Г. Самсонова

Художественный редактор
В. П. Кузь

Технический редактор
Т. С. Березяк

Корректоры
*Д. Я. Канер,
И. В. Точаненко*

Информ. бланк № 5200.

Сдано в набор 18.11.81. Подп. в печ. 24.05.82.
БФ 01679. Формат 60х90/16. Бум. тип. № 1. Лит.
гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 19,0. Усл. кр.-отг.
19,0. Уч.-изд. л. 20,82. Тираж 1200 экз. Заказ
№ 1—2666. Цена 3 руб. 40 коп.

Издательство «Наукова думка», 252601, Киев,
ГСП, Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографи-
ей, г. Нестеров, Львовской обл., ул. Горького,
8, с матриц Головного предприятия РПО «По-
лиграфкинига», 252067, Киев-67, Дошаженко, 3.
Заказ 2713.

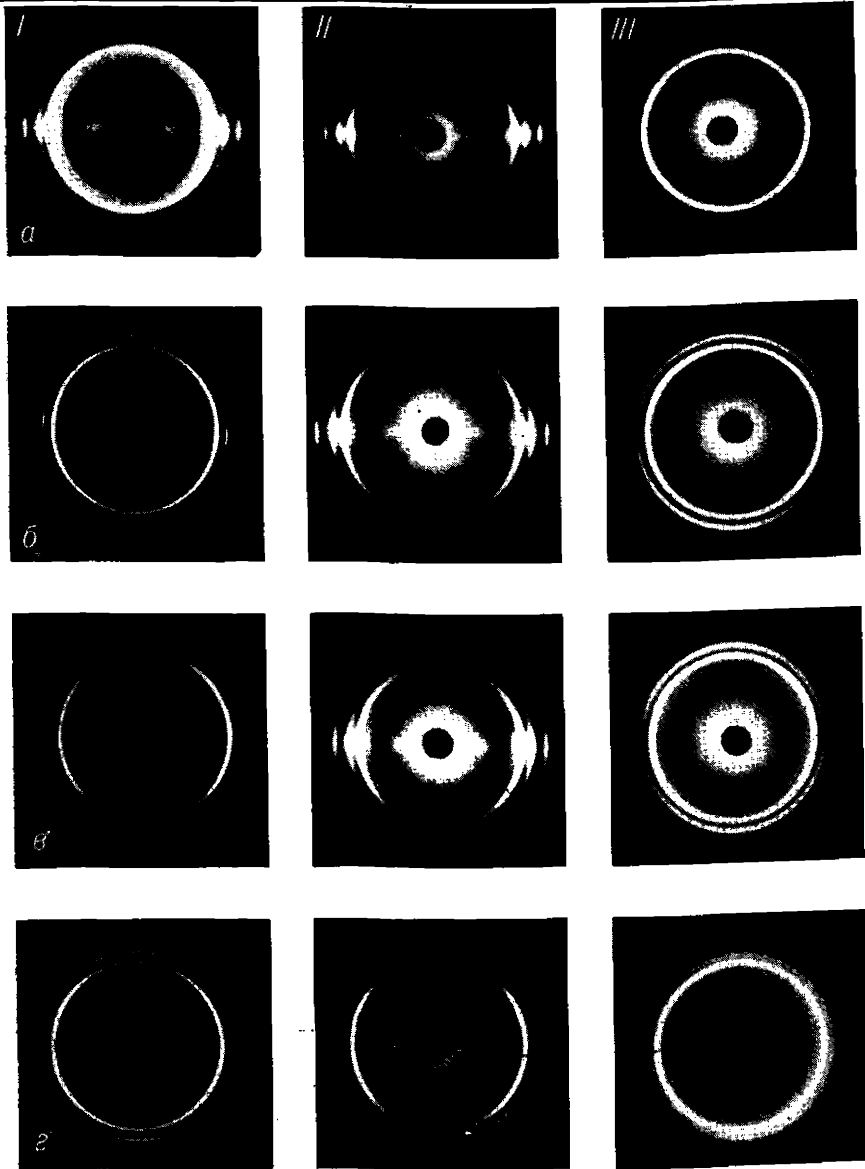


Рис. 64. Рентгенограммы экструдатов системы ПЭВП — ПОМ, полученные при послойной съемке:

a — 100% ПЭВП (скорость выдачи расплава 8 мм/с); *б* — 99,5; *в* — 99; *г* — 90% ПЭВП (скорость выдачи расплава 4 мм/с). I — полное сечение образца; II — центральная область; III — поверхностный слой. (Направление экструзии вертикальное, плоскость экструзии совпадает с плоскостью снимка.)

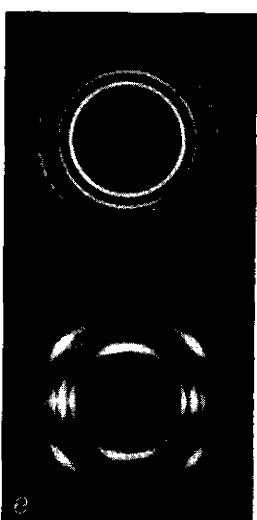
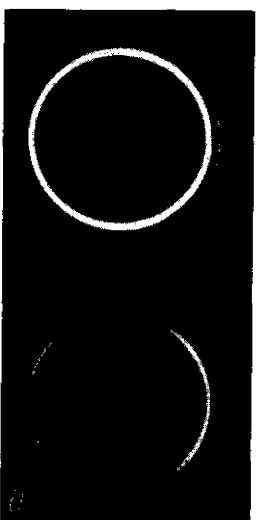
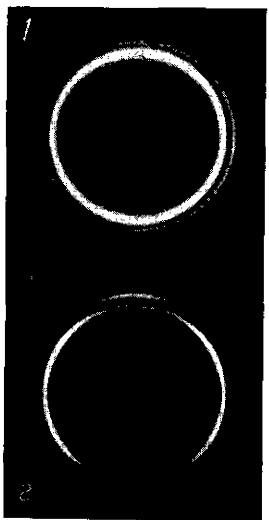
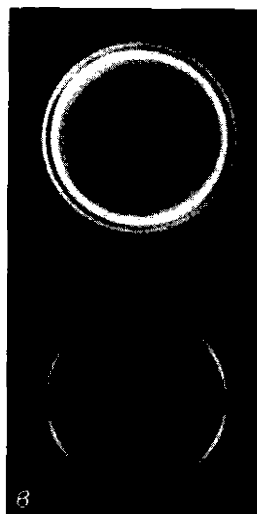
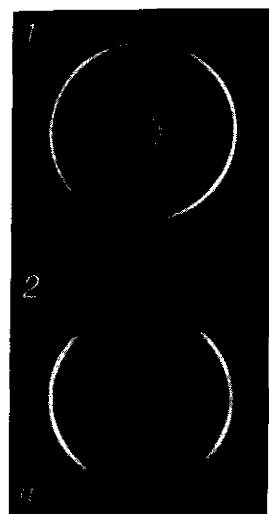


Рис. 75. Рентгенограммы лопаток, полученных литьем под давлением из смесей ПЭВП — ПП (направление впрыскивания расплава в форму вертикальное): а — 100% ПЭВП; б — 2; в — 5; г — 10; д — 50; е — 100% ПП (сверху — центральная область образца; снизу — поверхностный слой).

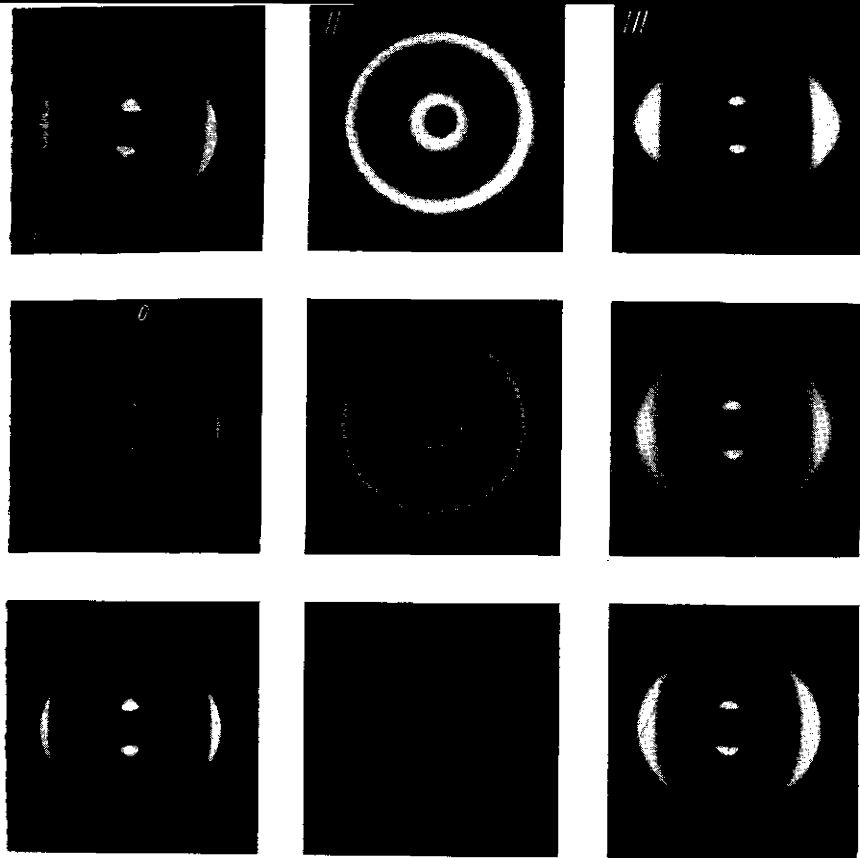
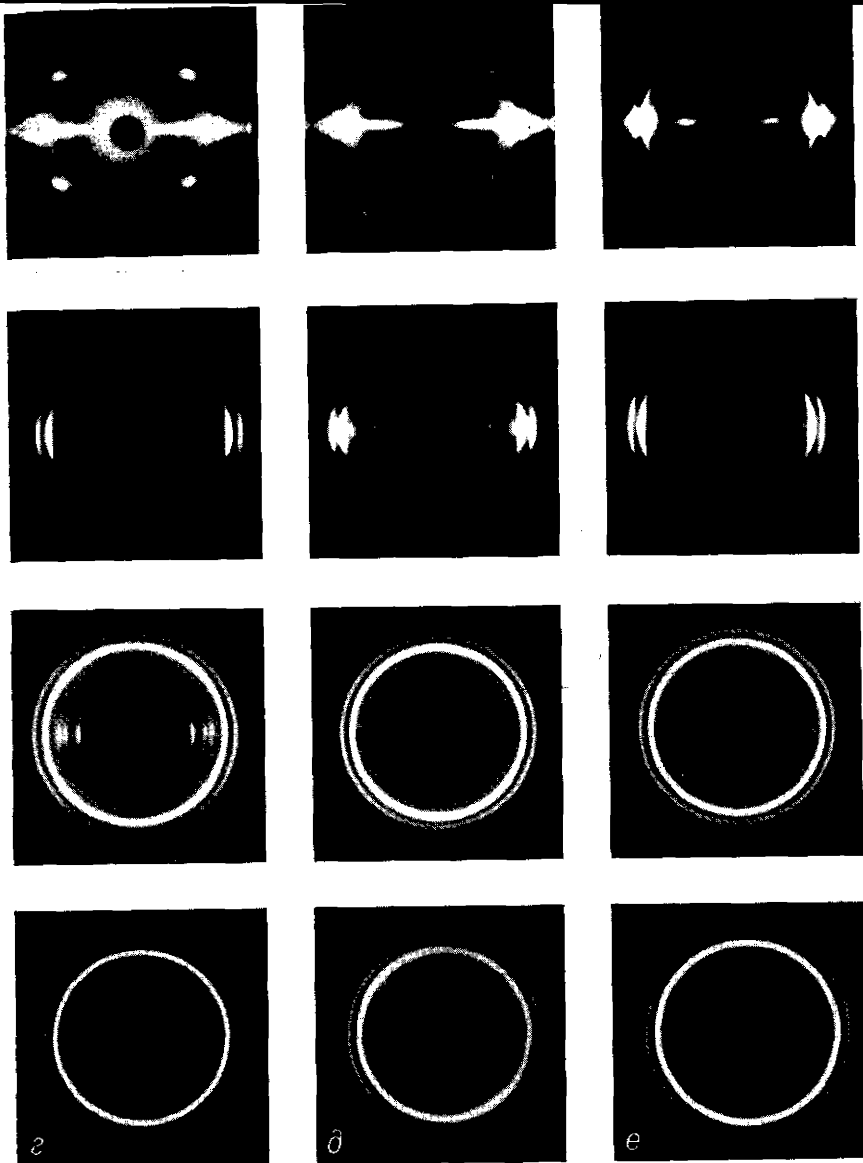


Рис. 85. Рентгенограммы смесей системы П6 — П12:

α — 0; β — 1; γ — 5; δ — 10; ϵ — 60; ζ — 90; η — 100% П12, (I — поверхностный слой; II — центральная часть образцов; III — предельно вытянутые образцы.)



вых рис. 81:

термообработки соответствуют строки (I — исходный ориентированный образец; II —

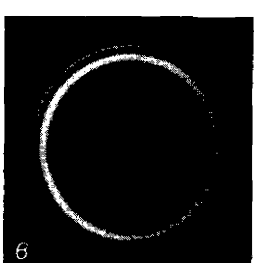
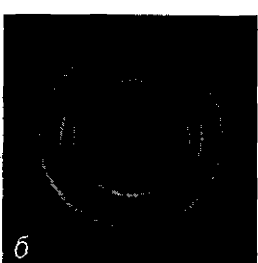
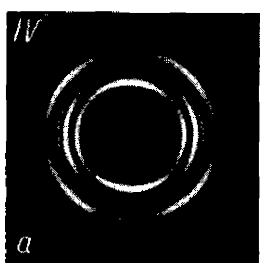
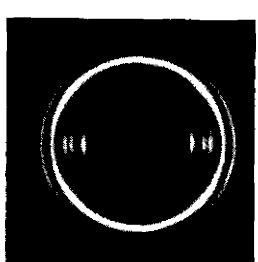
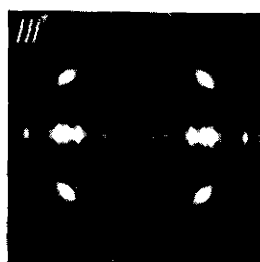
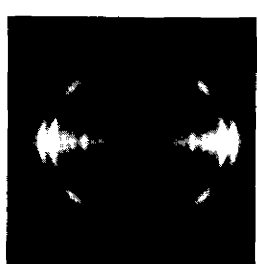
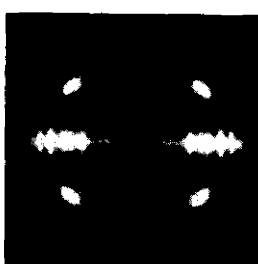
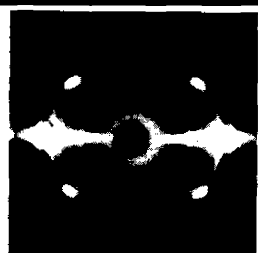
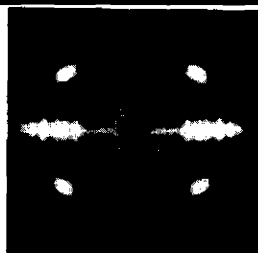
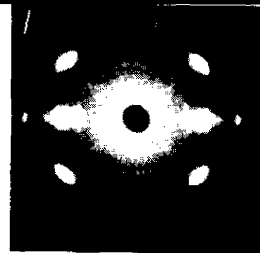


Рис. 82. Рентгенограммы смесей ПЭВИ — ПП, соответствующие точкам на кри-
 а — 100% ПП; б — 20; в — 50; г — 80; д — 95; е — 100% ПЭВИ; различным режимам
 отжиг при 130° С; III — при 140° С, IV — при 160° С).