

УДК 548.732

РЕНТГЕНОИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

А.А. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 6 апреля 2009 г.)

Предложен новый метод определения плотности полимерных веществ, основанный на определении различий периодов муаровых полос. Метод отличается простотой и точностью результатов. С большой точностью определены плотности полихлоропрена и полистирола. Зная зависимость плотности полимера от степени растяжения, можно выяснить динамику изменения надмолекулярной структуры при деформации полимера.

Многие важные физические свойства полимеров определяются той надмолекулярной структурой, которая образовалась в полимере при изменении внешних условий – температуры, давления, влияния различных полей, влажности, освещения, старения и т.д. Под влиянием внешних условий надмолекулярная организация полимера претерпевает ощутимые изменения, что непосредственно сказывается на механических и физических свойствах последнего (1-3). Меняются такие параметры, как степень кристалличности, а, следовательно, и плотность, число Лошмидта, единичный декремент показателя преломления рентгеновских лучей, объем элементарной ячейки, междокристаллические периоды и т.д.

Для определения этих параметров существуют различные рентгенографические и оптические методы [4,5]. К примеру, большие периоды, т.е. расстояния между кристаллическими единицами в растянутых полимерах, можно определять дифракцией рентгеновских лучей под малыми углами [6], степень сферолитных образований в полимерах – с помощью поляризационного микроскопа [7], плотность полимеров – пикнометрическим методом. Чтобы определить периоды кристаллической ячейки, а, следовательно, ее объем, применяют методы рентгеноструктурного анализа [8]. Для этого приходится снимать несколько рентгенограмм [9]. Расшифровка полученных рентгенограмм связана с трудоемкими операциями, причем этим методом можно достаточно точно определить объем ячейки только для монокристаллов.

Нами разработан и предложен более удобный метод определения всех вышеперечисленных параметров при однократной дифракционной съемке в рентгеновском интерферометре.

Рентгеновский интерферометр изготавливается из почти бездислокационного монокристалла кремния по методике, изложенной в работе [10]. Три параллельных блока интерферометра ориентируются так, чтобы отражающие плоскости были перпендикулярны к поверхности блоков (рис.1). При такой ориентации узкий пучок рентгеновских лучей, падая на первый блок S под углом Брэгга, расщепляется на два пучка – отраженный и проходящий, которые в свою очередь, дифрагируя в блоке M, создают уже 4 пучка – два проходящих и два отраженных. Последние два, налагаясь друг на друга на входной поверхности третьего блока и падая на экран F, образуют интерференционную или муаровую картину (рис.1).

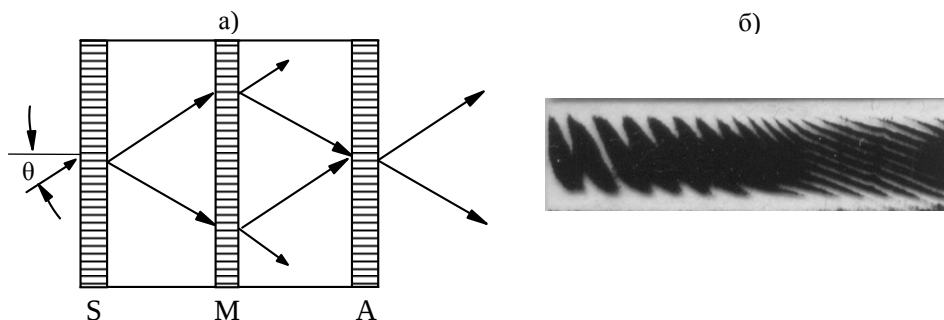


Рис.1. а) Ход лучей в трехблочном интерферометре, б) муаровая картина, полученная от интерферометра.

Причиной возникновения муаровой картины является то обстоятельство, что пространственные решетки блоков интерферометра имеют незначительные повороты или различия в значениях межплоскостных расстояний отражающих плоскостей.

При помещении на пути одного из расщепленных пучков плоскопараллельного или клинообразного образца период полос муаровых картин изменяется, т.к. образец вносит дополнительную разность фаз. Как для плоскопараллельного, так и для клинообразного образцов рассчитаны значения декремента показателя преломления рентгеновских лучей [11,12]. Для клинообразного образца следует

$$\delta = \frac{\lambda(l_0 - l)}{2l_0 l \tan(\varphi/2)}, \quad (1)$$

а для плоскопараллельного

$$\delta = \frac{\lambda(l_0 - l)}{l_0 D}, \quad (2)$$

где λ – длина падающей волны, l_0 и l – расстояния между полосами муаровой картины без клина и с клином, соответственно, φ – преломляющий угол клина,

D – толщина плоскопараллельного образца. Из литературы известна связь между декрементом показателя преломления и плотностью вещества [13]:

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m c^2 m_H} \frac{Z}{A} \rho \lambda^2, \quad (3)$$

где Z – полное число электронов в атоме, A – атомная масса данного вещества, m_H – масса атома водорода, ρ – плотность исследуемого вещества.

Зная плотность ρ полимерного вещества, можно определить объем ячейки $V_c = N m_H M / \rho$ и число Лошмидта $N_L = \rho N_A / A$ [14], где N – число молекул в ячейке, M – молекулярная масса, N_A – число Авогадро.

При определении вышеуказанных параметров для величин m_H , A и N_A брали значения с очень малой погрешностью: в частности, $m_H = 1.67329 \times 10^{-24}$ г [13], $N_A = 6.02209 \times 10^{23}$ [14]. Благодаря большой точности исходных величин, ошибка в определении числа Лошмидта и объема ячейки не превышает $10^3\%$.

Нами рассчитаны эти характеристики для двух стандартных полимеров – полистирола и полихлоропрена. Из этих полимеров изготавливались клиновидные образцы методом, описанным в работе [12]. От последних снимались рентгеноинтерферограммы и по ним рассчитывались значения нужных характеристик. Все снимки получались при излучении $\text{Cu K}\alpha$ (рис.2).

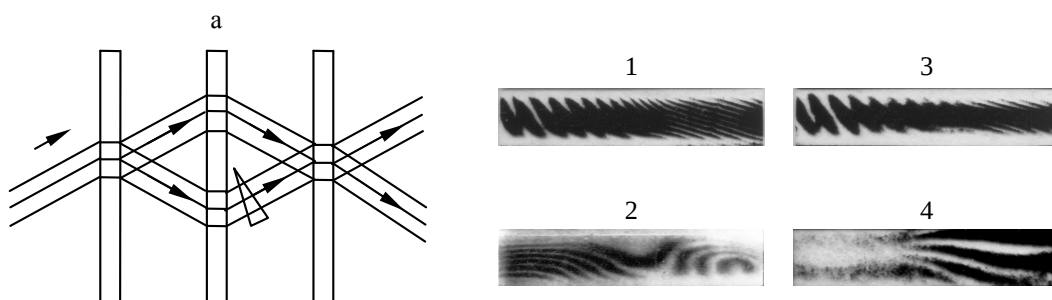


Рис.2. а) Схема интерферометра с клиновидным образцом, б) интерферограммы без клина (1) и с клином (2) из полихлоропрена и полистирола (3) и (4), соответственно.

Для сравнения в табл.1 приведены экспериментальные и литературные значения ρ , N_L и V_c для полистирола и полихлоропрена. Для подтверждения справедливости расчета объема элементарной ячейки на основе полученных экспериментальных параметров мы также определили этот объем, исходя из литературных данных (зная период решетки и ее сингонию, можно найти V_c). Значения объема ячейки, полученные нами из эксперимента и из литературных данных, хорошо согласуются для этих веществ. Кроме того, чтобы проверить значения, полученные для числа Лошмидта, мы вычислили отношения $1/V_c$ и N_L/N_c , которые должны быть равны друг другу, поскольку оба они показывают число ячеек в 1 см^3 . Как следует из таблицы, они совпадают до второго знака после запятой.

Таблица 1

вещество	ρ , г/см ³	$N_L \times 10^{-2}$ 1, см ⁻³	$V_c \times 10^{21}$, см ³ (эксп.)	$V_c \times 10^{21}$, см ³ (лит.)	$\frac{1}{V_c} \times 10^{-2}$ 1, см ⁻³	$\frac{N_L}{N_c} \times 10^{-2}$ 1, см ⁻³
полистирол	1.08050	6.25421	2.90	3.01	0.34458	0.34712
полихлоропрен	1.31073	8.92523	0.434	0.44	2.21271	2.21854

Излагаемый метод не только удобен при определении приведенных параметров полимерных веществ (все эти параметры можно получить при однократном снятии рентгеноинтерферограммы), но также значительно точнее по сравнению с другими методами.

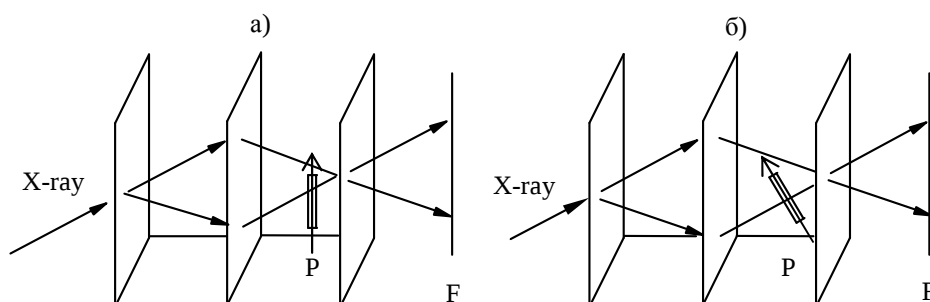


Рис.3. Две позиции растянутого образца полихлоропрена (P): а) вдоль и б) поперек оси растяжения, F – рентгеновская пленка.

Дальнейшее развитие метода в области исследования надмолекулярных образований полимеров привело к расчету изменений больших периодов в растянутых полимерах. Исследования проводились тем же рентгеноинтерферометрическим методом. На пути одного из расщепленных пучков интерферометра устанавливался плоскопараллельный образец и снималась нулевая интерферограмма. Затем в том же пучке снималась растянутая до 300% полихлоропреновая пленка в двух положениях (рис.3) – вдоль и поперек оси растяжения. Измеряя смещения муаровых полос, определялся декремент показателя преломления рентгеновских лучей и по формуле (3) рассчитывалась локальная средняя плотность образца. Отношение полученных плотностей обратно пропорционально межкристаллическим расстояниям вдоль и поперек оси растяжения, поскольку облучаемые объемы по пучку как в первом, так и во втором случае равны друг другу (геометрические размеры пучка в обоих случаях одинаковы: $V_1 = V_2$), $(N_1 m_c + N_1 m_a) / \rho_1 = (N_2 m_c + N_2 m_a) / \rho_2$ где N_1 и N_2 – число кристаллических и аморфных участков в облучаемой области вдоль и поперек оси растяжения, m_c и m_a – массы единичных кристаллических и аморфных участков, ρ_1 и ρ_2 – средняя плотность вдоль и поперек оси растяжения, соответственно. Учитывая, что

межкристаллические расстояния $d = l/N_i$, где $i = 1, 2, 3, \dots$, l – длина облучаемой пленки, получаем $d_1/d_2 = \rho_2/\rho_1$. Таким образом, определив отношение плотностей в двух направлениях, можно найти во сколько раз кристаллиты вдоль оси растяжения расположены дальше по сравнению с кристаллитами в перпендикулярном к этой оси направлении. В нашем эксперименте получено $d_1/d_2 = 1.84$.

Обобщая вышеизложенное, следует отметить, что вышеописанный метод позволяет сравнительно просто определить для полимеров не только такие важные параметры, как средняя плотность, число Лошмидта, объем ячейки, но и выяснить динамику изменения надмолекулярной организации при деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.М.Борисов, Т.Г.Ведерников, С.Т.Рашидова, Р.М.Халиков, Р.М.Шарипов. Химия и химическая технология, **51**, №11, 92 (2008).
2. Б.М.Гинзбург, Н.А.Султанов. Письма в ЖТФ, **26**, 1749 (2000).
3. А.А.Тагер. Физико-химия полимеров. М., Химия, 1968.
4. Р.Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., ИЛ, 1954.
5. А.А.Русаков. Рентгенография металлов. М., Атомиздат, 1977.
6. Small Angle X-Ray Scattering. O.Glatter, O.Kratky, eds. Academic Press, London, 1982.
7. L.A.Feigin, D.I.Svergun. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New York, Plenum Press, 1987.
8. Ф.Х.Джейл. Полимерные монокристаллы. Л., Химия, 1968.
9. A.Guinier. Theorie et technique de la radiocristallographie. Paris, Dunod, 1956.
10. Ф.О.Эйрамджян, П.А.Безирганян. Изв. АН Арм. ССР, Физика, **5**, 453 (1970).
11. А.А.Мартirosян, Ю.А.Рапян, Р.А.Безирганян. Высокомолек. соедин., **14A**, 10 (1974).
12. А.А.Мартirosян, Е.Г.Караджян. Высокомолек. соедин., **21B**, 12 (1979).
13. Ф.А.Королев. Курс физики. М., Просвещение, 1974.
14. R.D.Deslattes, A.Henns, H.A.Bowman, R.M.Schoonover, C.L.Carroll. Optical physics Division, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234 (1974).

X-RAY INTERFEROMETRIC METHOD OF DETERMINATION OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE PARAMETERS OF POLYMERS

A.H. MARTIROSYAN

A new method for determining the density of polymeric substances is proposed. It is based on the determination of the path-length differences in moiré patterns. The method is characterized by simplicity and accuracy of results. The densities of polychloropren and polystirol are determined with high accuracy. The knowledge of the dependence of polymer density on the stretching degree allows one to reveal the dynamics of changes of the supermolecular structure at the deformation of polymer.