

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Н. М. Кочарян, чл. корр. АН Армянской ССР, Ю. А. Рапян и П. А. Безирганян

Зависимость рентгеновской дифракционной картины от толщины
образцов высокомолекулярных соединений

(Представлено 2/IV 1965)

При рентгенографическом исследовании кристалличности высокомолекулярных соединений обычно пользуются отношением интенсивностей линий, характерных для кристаллических и аморфных фаз (¹).

Однако, как показали наши экспериментальные исследования, эти отношения существенно зависят от толщины образцов.

Толстые образцы одного и того же частично кристаллизованного высокомолекулярного соединения дают линии, характерные только для аморфной фазы. Тонкие же образцы на рентгенограмме дают линии, характерные как для аморфной, так и для кристаллической фаз.

С уменьшением толщины число и интенсивность кристаллических линий возрастает, а интенсивность диффузного гало уменьшается.

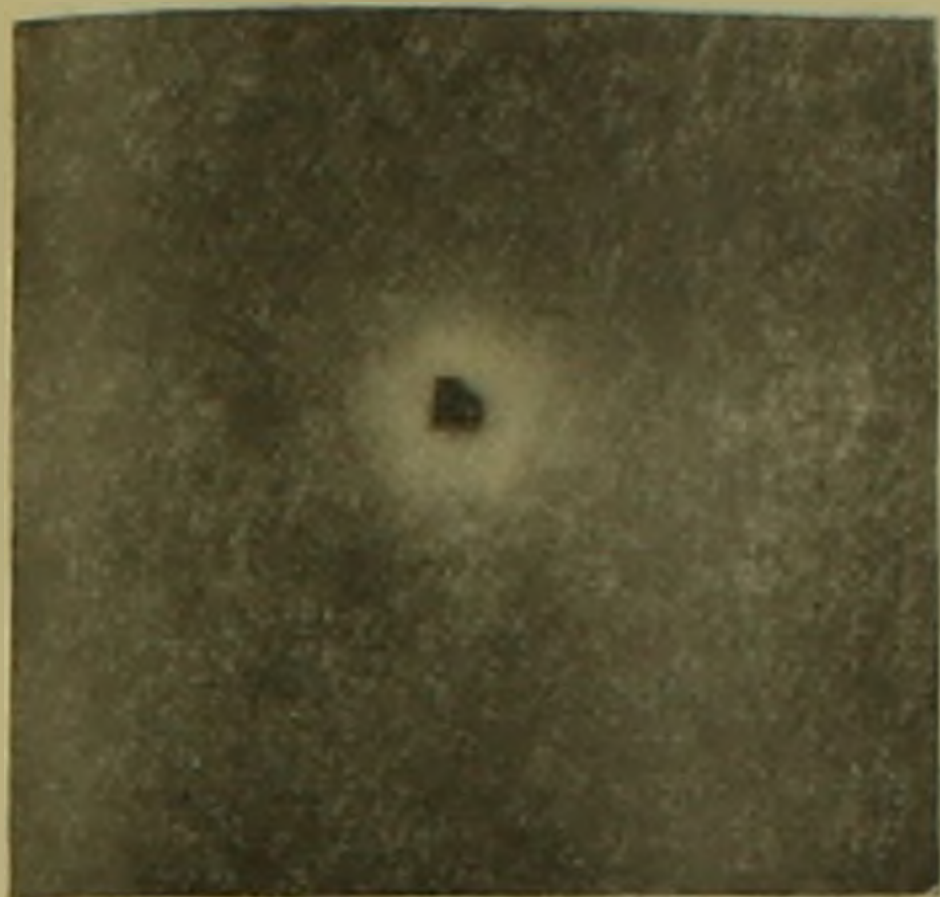
В работе исследуется зависимость дифракционной картины от толщины образцов хлоропренового каучука „наирит“.

Для исследования зависимости дифракционных картин пленок от их толщины был приготовлен раствор хлоропренового каучука „наирит“ в бензоле, после чего этот раствор был налит в неодинаковых количествах в одинаковые цилиндрические сосуды и, таким образом, получены пленки с разными толщинами (пленки были изготовлены на поверхности ртути или воды). Как показывают рентгеновские исследования этих пленок, вид дифракционной картины сильно зависит от толщины исследуемого образца. Дифракционная картина, получаемая от толстого образца (1,65 мм), имеет только одно интенсивное гало (фиг. 1), характерное для аморфных тел.

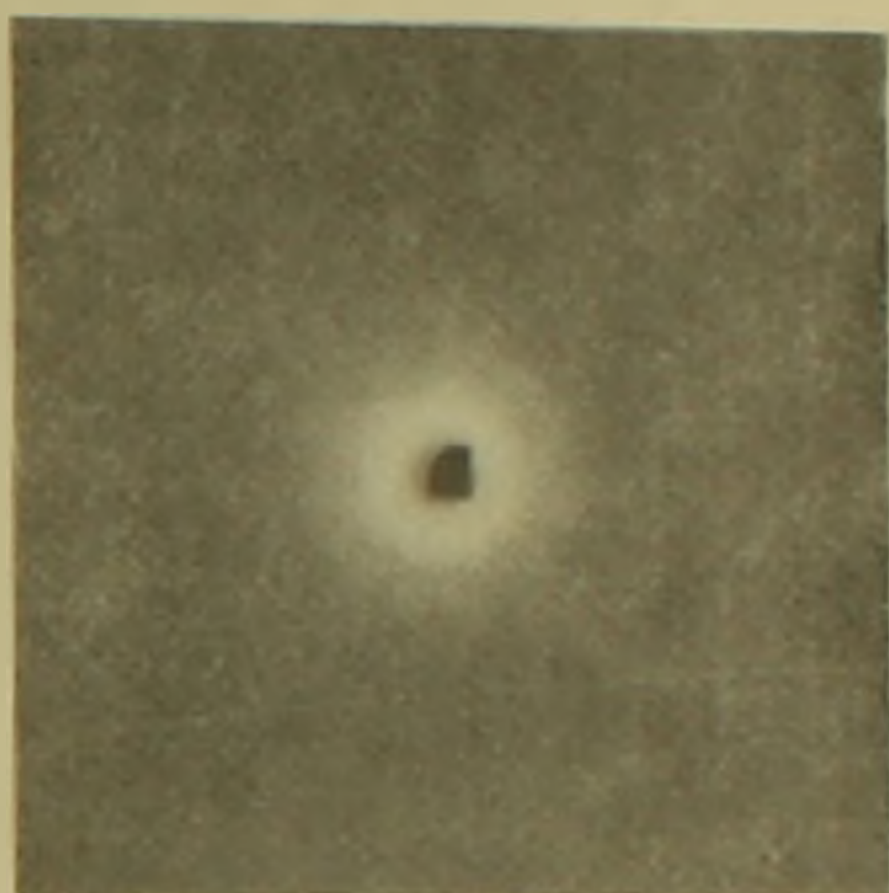
На дифракционной картине образца толщиной 0,95 мм (фиг. 2) хорошо заметно понижение интенсивности дифракционного гало и одновременно появление широкого кольца. Когда толщина образца достигает 0,5 мм, легко можно заметить следующее: появляются интенсивные дифракционные кольца, характерные для кристаллической

фазы образца, расщепляется широкое кольцо на три отдельных кольца, а также падает интенсивность дифракционного гало (фиг. 3).

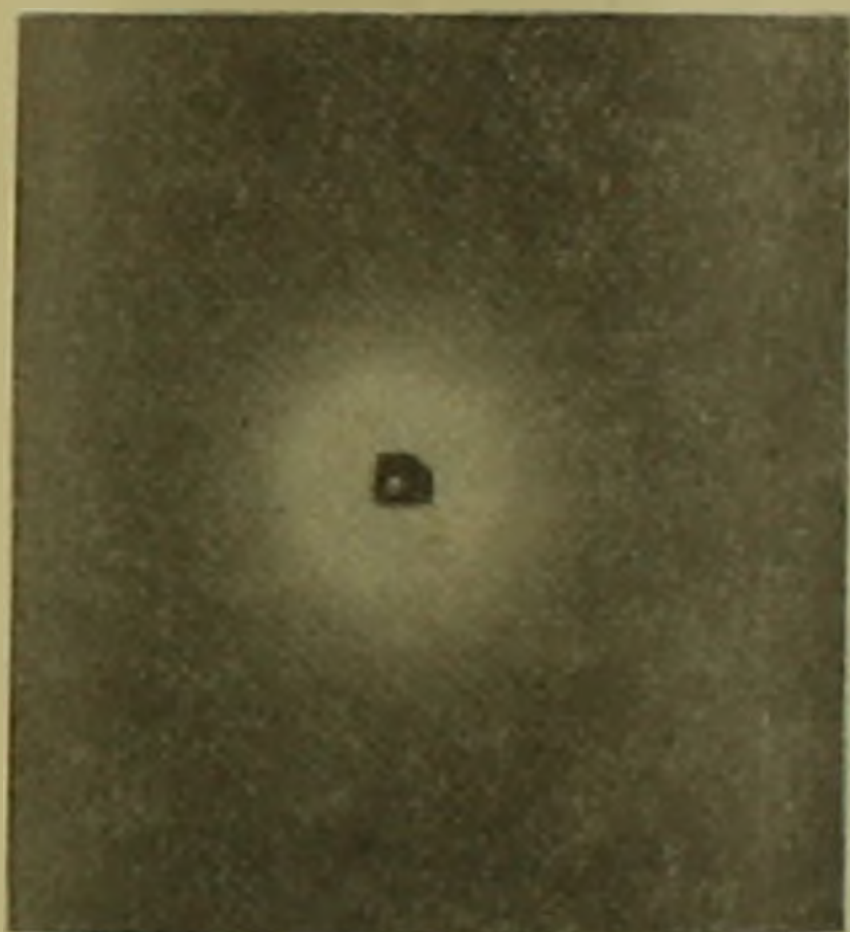
При толщине 0,13 м.м дифракционное гало почти совсем исчезает, возрастают интенсивность и количество колец, показывающих кристалличность (с уменьшением толщины образца возрастает количество линий, получаемых под большими углами — фиг. 4).



Фиг. 1. Пленка толщиной 1,65 мм.



Фиг. 2. Пленка толщиной 0,95 мм.



Фиг. 3. Пленка толщиной 0,5 мм.



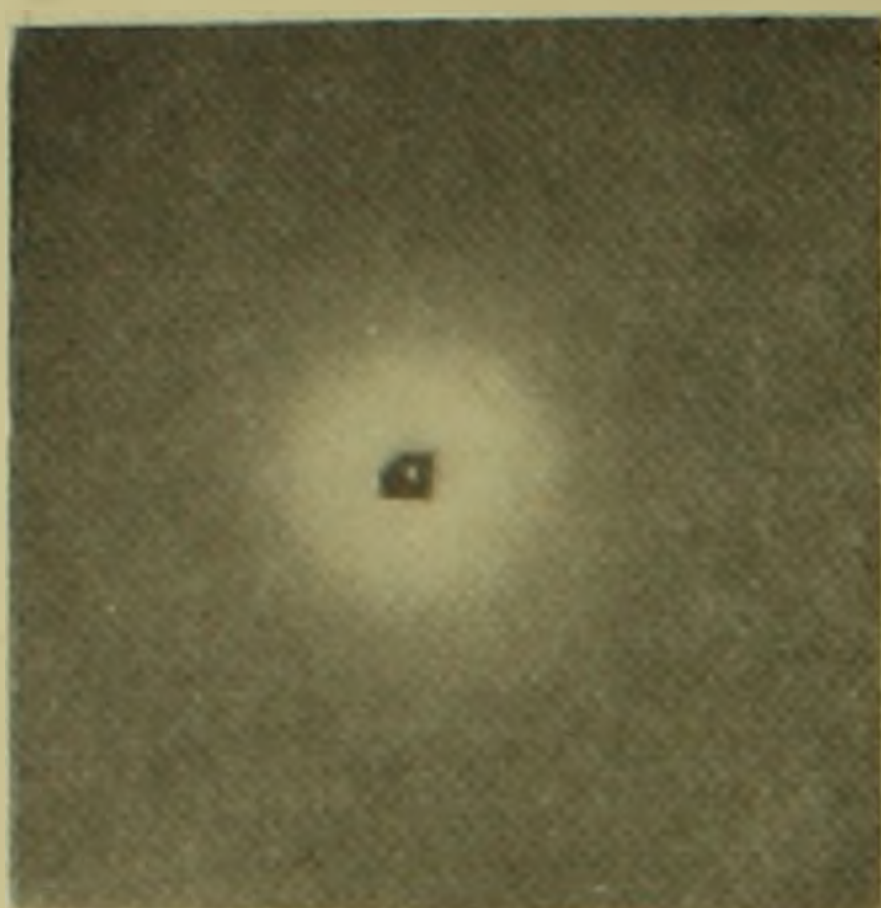
Фиг. 4. Пленка толщиной 0,13 мм.

Казалось бы процент кристалличности пленки зависит от ее толщины, однако последующие наши опыты опровергли этот вывод. Был приготовлен ряд образцов, состоящих из нескольких слоев тонкой пленки толщиной 0,13 м.м (количество слоев в различных образцах от 2 до 10). Рентгенограммы этих образцов (фиг. 5—8) показывают, что с прибавлением числа слоев уменьшаются число и интенсивность линий, характеризующих кристаллическую фазу, и увеличивается интенсивность гало.

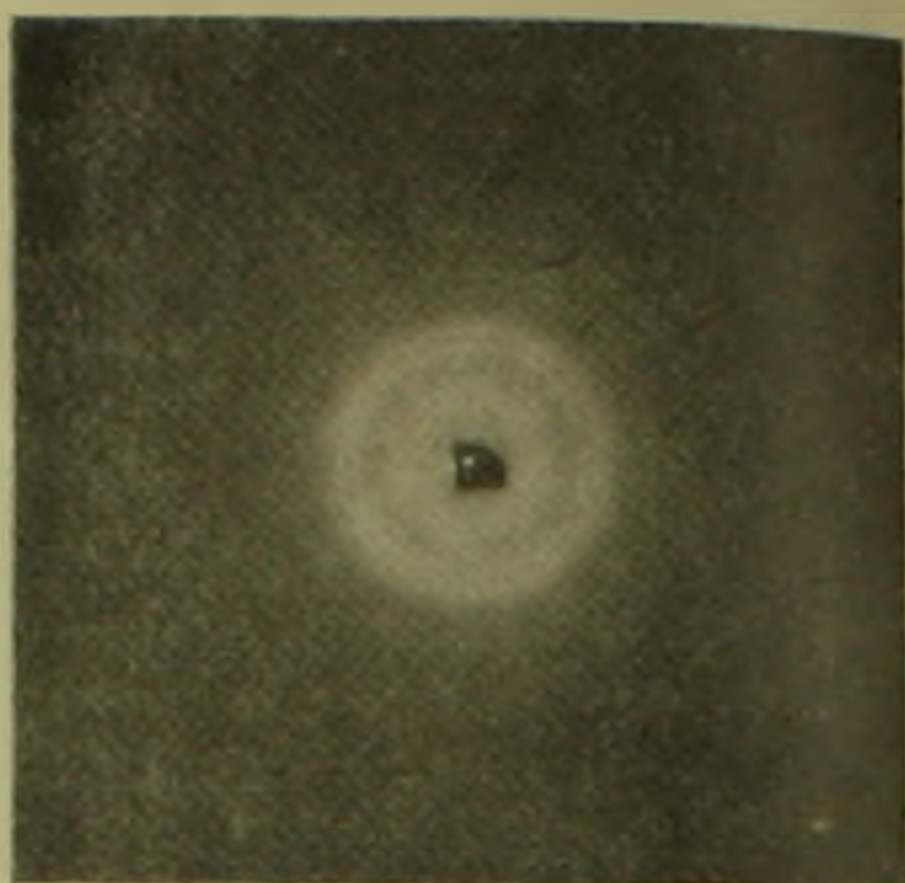
При толстых образцах (10 слоев, толщина каждого слоя 0,13 м.м) получается такая дифракционная картина, как будто образец целиком аморфен.

Последующие исследования, также показывающие зависимость рентгеновской картины высокомолекулярных веществ от толщины пленок, были проведены следующим образом.

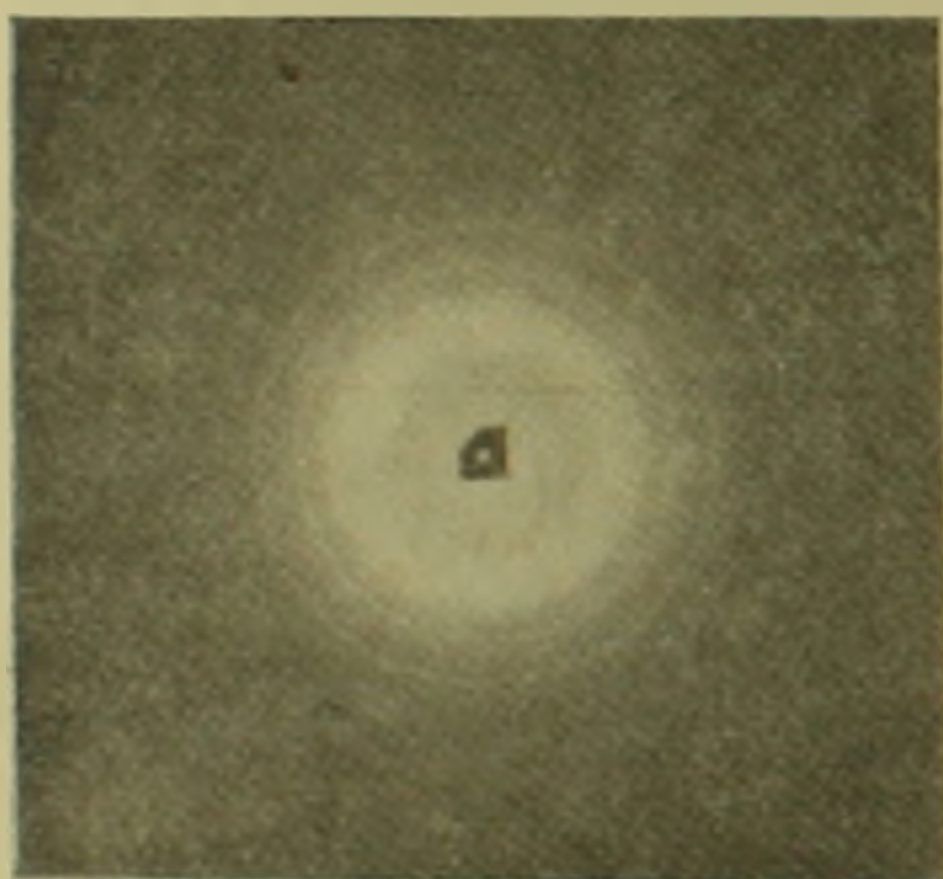
Был взят кусок хлоропренового каучука „наирит“, с помощью бритвы от него были отрезаны образцы разной толщины и получены их дифракционные картины.



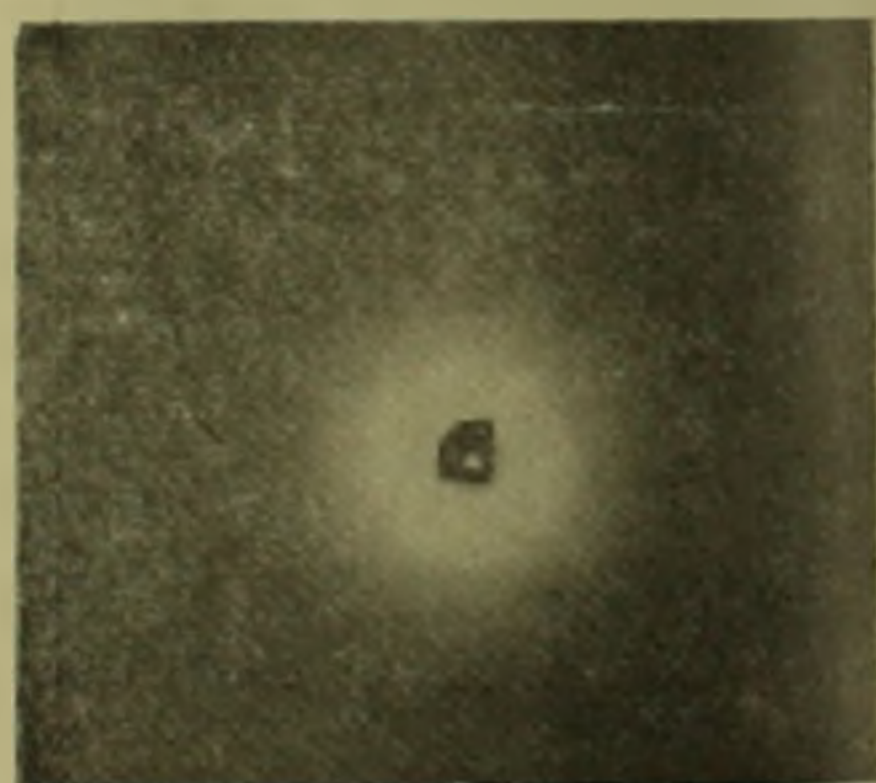
Фиг. 5. Образец, состоящий из 2 слоев (толщина каждого слоя 0,13 мм).



Фиг. 6. Образец, состоящий из 5 слоев (толщина каждого слоя 0,13 мм).



Фиг. 7. Образец, состоящий из 8 слоев (толщина каждого слоя 0,13 мм).



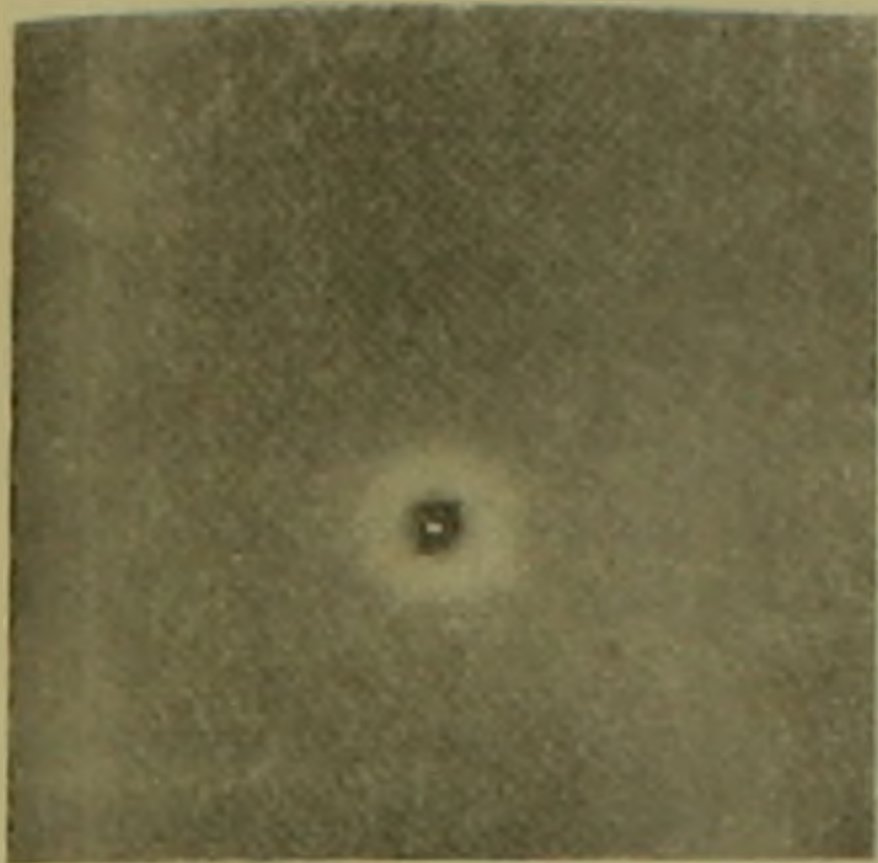
Фиг. 8. Образец, состоящий из 10 слоев (толщина слоя та же).

Рентгенограммы этих образцов (фиг. 9—11) показывают, что толстые образцы не дают линий, характеризующих кристаллическую фазу.

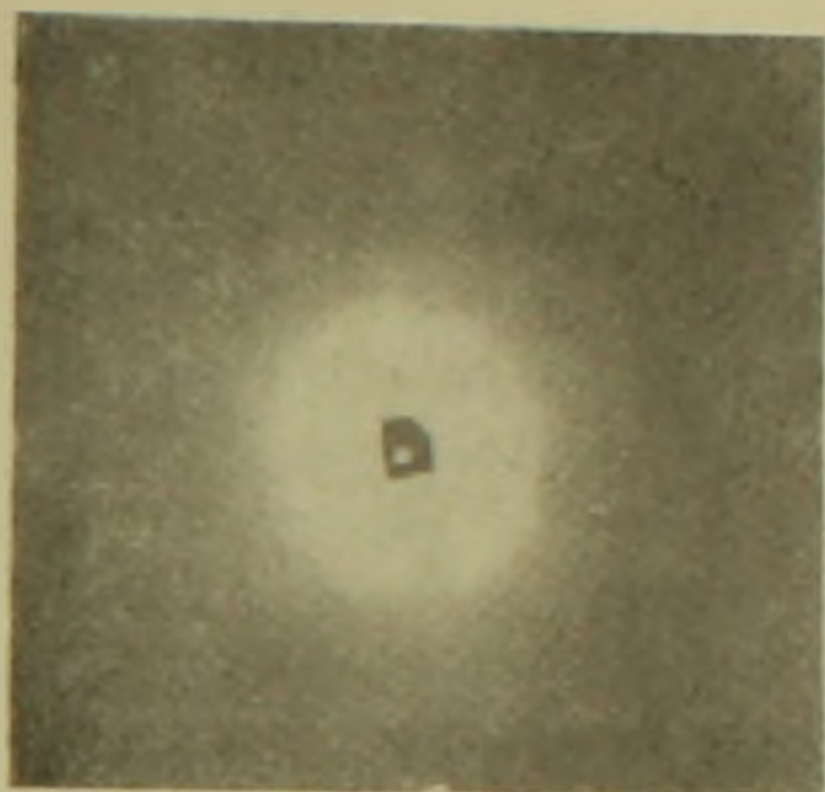
Толстые образцы по рентгенограмме аморфны, тонкие же имеют значительные интенсивные линии, характеризующие кристаллическую фазу. Между тем все исследованные образцы имеют одинаковые структуры.

Опыты неоднократно повторялись с хлоропреновым каучуком „наирит“, полимеризованным при разных температурах и содержащим разные регуляторы.

Во всех случаях без исключения было обнаружено, что вид рентгеновской дифракционной картины этих веществ сильно зависит от толщины снимаемого образца.

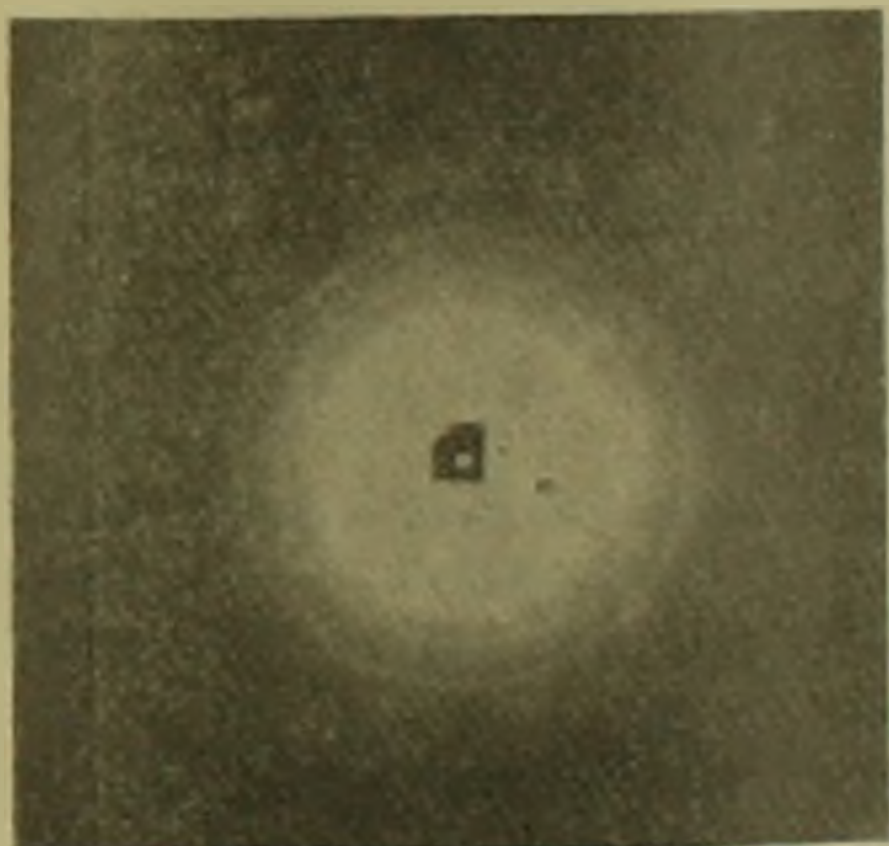


Фиг. 9. Слой, толщиной 0,15 мм, отрезанный от куска каучука „наирит“.



Фиг. 10. Слой, толщиной 0,92 мм, отрезанный от куска каучука „наирит“.

Все рентгенограммы получены на плоских рентгеновских пленках, вставленных перпендикулярно к первичному пучку на расстоянии 10 мм от образца.



Фиг. 11. Слой, толщиной 1,2 мм, отрезанный от куска каучука „наирит“.

Итак, вышеприведенный эксперимент показывает, что толстые образцы хлоропренового каучука „наирит“ дают рентгенограмму, характерную для аморфных тел, а тонкие образцы одного и того же каучука дают картину, характерную для частично кристаллических гел.

Как известно (2), оптимальная толщина образца в двустороннем случае определяется соотношением

$$d_{\text{опт.}} = \frac{\cos 2\theta}{\mu (1 - \cos 2\theta)}$$

где μ — коэффициент поглощения,

2θ — угол рассеяния.

Следовательно, с уменьшением угла рассеяния оптимальная толщина образцов увеличивается.

Так как линия, характерная для аморфной фазы, получается под малым углом, а линии, характеризующие кристаллическую фазу, под

большими углами, то при очень толстых образцах получается только гало (аморфная фаза), а при тонких образцах уменьшается интенсивность линий (под большими углами), характерных для кристаллической фазы.

Именно поэтому с уменьшением толщины образца постепенно появляются со стороны больших углов линии, характерные для кристаллической фазы.

Таким образом, из вышесказанного можно сделать следующие выводы.

1. Отношение интенсивностей линий, характерных для аморфной и кристаллической фаз хлоропренового каучука „наприт“, зависит от толщины образца: с уменьшением толщины образца это отношение уменьшается.

2. Для обнаружения кристаллической фазы необходимо исследовать тонкие образцы.

3. Для определения процента кристалличности необходимо иметь в виду, что отношение линий, характеризующих аморфные и кристаллические фазы не постоянно, зависит от толщины образца.

Центральная физико-техническая
научно-исследовательская лаборатория
Академии наук Армянской ССР.
Ереванский государственный университет

Ն. Ի. ՔՈՇԿԵՅԱՆ, Հայկական ՍՍՏ ԳԱ ԲՊԻ-ի ֆիզիկոս-անդամ, Ցու. Ի. ՌԱՓՅԱՆ, և
Պ. Հ. ԲԵՋԻՐԳԻՆՅԱՆ

Ռենտգենյան դիֆրակցիոն պատկերի կախումը բարձր մոլեկուլային միացությունների նմուշների հաստությունից

Սովորաբար բարձրմոլեկուլյար միացությունների բյուրեղայնությունը չափի որոշման մասնակցող օգտվում են բյուրեղայնությունը և ամորֆ ֆազան բնորոշող սպեկտրալ գծերի ինտենսիվությունների հարաբերություններից:

Տվյալ աշխատանքում ապացուցվում է, որ այդ հարաբերությունը էապես կախված է նմուշի հաստությունից: Մասնակի բյուրեղացված հաստ նմուշներից ստացվում է միայն ամորֆ ֆազը բնորոշող դիֆուզիոն գծեր, իսկ նույն վիճակի բարակ նմուշներից ստացվում է նաև բյուրեղային ֆազը բնորոշող գծեր:

Աշխատանքում հետազոտված է ճնարիտային կառուցվածքից ստացված դիֆրակցիոն պատկերի կախումը նմուշների հաստությունից:

Փորձերի արդյունքների հիման վրա ապացուցված է, որ ամորֆ և բյուրեղայնություն ֆազը բնորոշող սպեկտրալ գծերի ինտենսիվությունների հարաբերությունը հաստատուն չէ՝ կախված է նմուշի հաստությունից: Այդ հանգամանքը հաշվի չառնելիս թույլ կարգի կոպիտ սխալ:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Ջ ՈՒ Ն

¹ А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, М., 1961. ² А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Госиздат. технико-теоретич. лит., М.—Л., 1950.