

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНОИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Агабекян В.Н.¹, Акопян А.С.², Акопян М.А.³, Мосоян Д.О.⁴

Email: Agabekyan1151@scientifictext.ru

¹Агабекян Виген Нверович – заведующий лабораторией,
лаборатория модуляционных явлений;

²Акопян Александр Сергеевич – старший инженер,
лаборатория упорядоченных и неупорядоченных пористых сред,
Институт прикладных проблем физики
Национальная Академия наук Армении;

³Акопян Мери Александровна – магистрант,
кафедра биофизики, факультет биологии,
Ереванский государственный университет;

⁴Мосоян Давид Оганесович – магистрант,
кафедра радиотехнических устройств, факультет радиотехники,
Национальный политехнический университет Армении,
г. Ереван, Республика Армения

Аннотация: предложен простой и эффективный рентгеноинтерферометрический метод определения плотности полимеров, основанный на определении разностей периодов интерференционных полос (муаровых картин), образовавшихся в результате дифракции рентгеновских лучей исследуемыми объектами. Данный метод отличается простотой и точностью результатов, по сравнению с другими методами, и применим для всех типов материалов, включая высокомолекулярные вещества. Определены значения плотностей ρ , объема элементарной ячейки V_c и числа Лошмидта N_L для полистирола, полихлоропрена и полиметакрилата на основе экспериментальных и литературных данных.

Ключевые слова: рентгеноинтерферометрический метод, интерференционные полосы, муаровые картины, дифракция рентгеновских лучей, число Лошмидта, надмолекулярная структура, плотность вещества, объем ячейки, рентгеновский интерферометр.

METHOD OF DETERMINING PHYSICAL PARAMETERS OF POLYMERS BASED ON X-RAY INTERFEROMETRIC MEASUREMENTS

Agabekyan V.N.¹, Akopyan A.S.², Akopyan M.A.³, Mosoyan D.O.⁴

¹Agabekyan Vigen Nverovich – Head of Laboratory,
LABORATORY MODULATION EFFECTS;

²Akopyan Aleksandr Sergeevich – Senior Engineer,
LABORATORY ORDERED AND UNORDERED POROUS MEDIA,
INSTITUTE OF APPLIED PROBLEMS OF PHYSICS
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE ARMENIA;

³Akopyan Mary Aleksandrovna – Magistrate,
DEPARTMENT OF BIOPHYSICS, FACULTY OF BIOLOGY,
YEREVAN STATE UNIVERSITY;

⁴Mosoyan David Ovanesovich – Magistrate,
DEPARTMENT OF RADIOTECHNICAL DEVICE, FACULTY OF RADIO ENGINEERING,
NATIONAL POLYTECHNICAL UNIVERSITY OF ARMENIA,
YEREVAN, REPUBLIC OF ARMENIA

Abstract: a simple and effective X-ray interferometric method for determining the density of polymers is proposed, based on the determination of the difference in the period of interference bands (moire patterns) formed as a result of X-ray diffraction by the studied objects. This method is distinguished by simplicity and accuracy of results, compared with other methods, and is applicable to all types of materials, including high-molecular substances. The densities ρ , the unit cell volume V_c , and the Loshmidt number N_L for polystyrene, polychloroprene, and polymethacrylate were determined on the basis of experimental and literature data.

Keywords: X-ray interferometric method, interference bands, moire patterns, X-ray diffraction, Loshmidt number, supramolecular structure, substance density, cell volume, X-ray interferometer.

УДК 548.732

1. Введение

Полимеры в последнее время находят все более широкое применение в различных областях науки и техники благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам. Свойства полимеров зависят от

их химического состава и структуры, определяются гибкостью макромолекул, являющихся первичным структурным элементом в них. Совокупность макромолекул образует сложные структурные образования в полимерах, называемые надмолекулярными структурами (НМС), строение которых в полимерах зависит от химического состава взаимодействующих звеньев цепи, числа и размера атомов или групп атомов [1, 2]. По степени упорядочения элементов НМС органические полимеры можно разделить на две группы: аморфные и кристаллические [1]. Критерием такого разделения может служить изменение дифракции рентгеновских лучей в них, характеризующее степень упорядоченности структур. Многие важные физико-механические свойства полимеров определяются той надмолекулярной структурой, которая образовалась в полимере при изменении внешних условий – температуры, давления, влияния различных полей, влажности, освещения и т.д. Среди основных характеристик, определяющих структуру НМС полимеров, важную роль играют такие, как плотность, объем элементарной ячейки кристаллитов, степень кристалличности и определяемая ею число Лошмидта, декремент показателя преломления рентгеновских лучей, межкристаллические периоды и пр. [3]. Под влиянием внешних условий НМС полимера претерпевает ощутимые изменения, что непосредственно сказывается на механические и физические свойства последнего [1, 3, 4], в частности, приводит к изменению степени кристалличности, обуславливающую изменение плотности вещества и прочих параметров.

Для определения физических характеристик веществ существуют различные рентгенографические и оптические методы [5, 6]: расстояния между кристаллическими единицами определяются дифракцией рентгеновских лучей под малыми углами [7], степень сферолитных образований в полимерах – с помощью поляризационного микроскопа [8], периоды кристаллической ячейки и ее объем, определяются методами рентгеноструктурного анализа [9]. Наиболее широкое применение в последнее время, для исследования структуры веществ, получили методы рентгеноструктурного анализа, основанного на анализе дифракционной картины, получаемой при рассеянии рентгеновского излучения электронными оболочками атомов вещества. Данный метод позволяет однозначно определять все детали кристаллической структуры (координаты атомов, длины связей, валентные углы и т.д.), фазовый состав исследуемых образцов, устанавливать размеры и преимущественную ориентацию (текстурирование) зёрен в веществе, осуществлять контроль за напряжениями в образце и решать ряд других задач. Необходимые для этого данные получаются на основании исследования полученных рентгенограмм [10], расшифровка которых связана с трудоемкими операциями, причем этим методом можно достаточно точно определить объем ячейки только для монокристаллических веществ.

Одной из важнейших характеристик полимерных веществ, на основании которой можно определить объем ячейки и число Лошмидта, является плотность, знание которой дает определенное представление о структуре полимеров, расположения макромолекул в ней, оценить содержание упорядоченной части (условной степени кристалличности) и пр. Для определения плотности веществ существует множество методов, из которых для полимерных веществ используются пикнометрический, dilatометрический, метод градиентных труб [1] и соответствующие рентгеновские методы [5, 6, 11] полного внешнего отражения и определения трансляций ячейки. Если не требуется большой точности данных, можно ограничиться результатами пикнометрического метода или метода градиентных труб, однако для более точных измерений плотности эти методы непригодны. В таких случаях лучше обращаться к рентгеновским методам. Характеристические параметры кристаллической ячейки определяются рентгеновским методом полного внешнего отражения [11], который, однако, не может успешно использоваться для высокомолекулярных веществ. Его применение предполагает наличие зеркальной поверхности исследуемого образца, что невозможно получить для полимерных веществ, кроме всего прочего он не обладает высокой точностью. Другой рентгеновский метод, применяемый для определения плотности кристаллической фазы полимера, связан с нахождением трансляций кристаллографической ячейки [11]. Этот метод дает большую точность результатов, однако определение трансляций ячейки полимера является весьма трудоемкой задачей, связанной со сложными многочисленными экспериментами и расчетами, кроме всего он пригоден лишь для кристаллизирующихся полимеров.

Для определения плотности полимерных веществ, нужна простая в применении и дающая более точные результаты методика. Предлагаемый ниже рентгеноинтерферометрический метод является с этой точки зрения более удобным и точным методом определения плотности для любых полимерных веществ, с однократным снятием рентгенограмм .

2. Методика эксперимента

Предлагаемая методика основана на применении рентгеновского интерферометра, на основании изложенной в [12] методике. Применяемый в эксперименте интерферометр состоит из трех параллельных пластин, изготовленных из бездислокационного монокристалла кремния, закрепленных на общем основании. В процессе эксперимента были использованы отражения от плоскостей (220), которые расположены перпендикулярно к плоскости пластин и к базисной плите. Падающий на первую кристаллическую пластину (расщепитель S), под углом Брэгга Θ , пучок рентгеновских лучей расщепляется на два пучка – проходящий и дифрагированный, которые в свою очередь, дифрагируя во

второй кристаллической пластине (зеркальный блок М), создают соответственно четыре пучка – два проходящих и два дифрагированных. Последние два, налагаясь друг на друга на входной поверхности третьей пластины (анализатор А) и после прохождения через нее падают на экран F, образуя интерференционные полосы (муаровую картину). Ориентация интерферометра и ход лучей в нем показан на Рис. 1.

В облучаемых областях отражающие плоскости имеют небольшие разбросы межплоскостных расстояний и незначительные повороты друг относительно друга, для обеспечения между налагаемыми лучами разности фаз, обуславливающей интерференционные полосы на выходе.

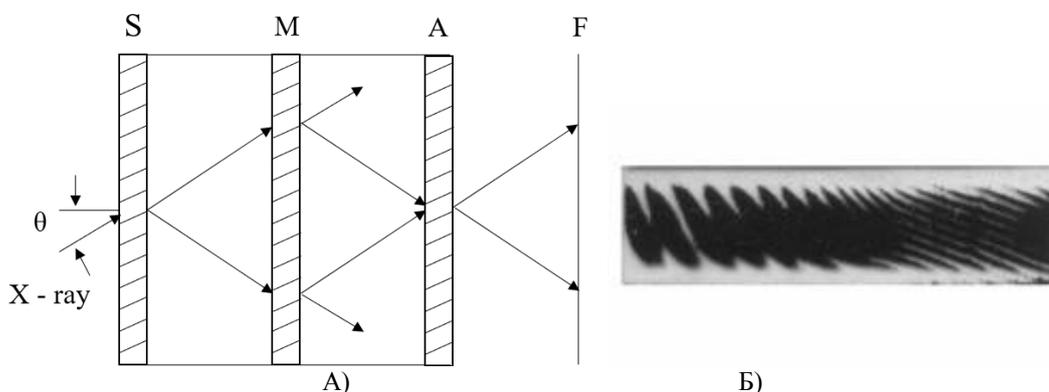


Рис. 1. а) Ход лучей в трехблочном интерферометре, б) муаровая картина, полученная от интерферометра

Прохождение дифрагированного пучка через объект, расположенный перед анализатором А (Рис. 2), приводит к изменению периода интерференционных полос (муаровых картин), т.к. данный объект вносит добавочную разность фаз в процессе дифрагирования. Если известны длина рентгеновской волны и соответствующие периоды интерференционных полос, то с большой точностью можно вычислить значение декремента показателя преломления рентгеновских лучей для данного объекта.

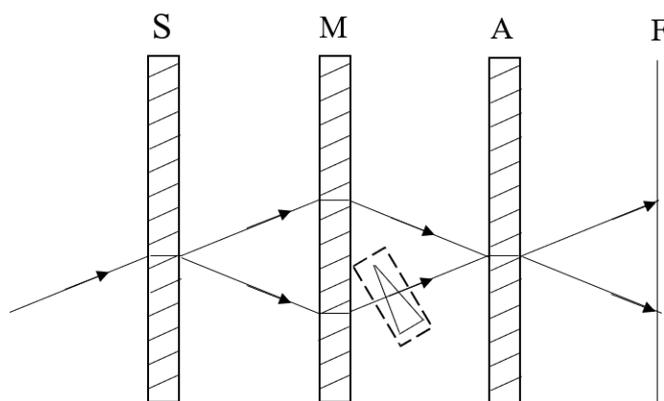


Рис. 2. Схема интерферометра с исследуемым объектом

Как для плоскопараллельного, так и для клинообразного объекта, расположенного на пути луча, получены соответствующие выражения для определения декремента показателя преломления рентгеновских лучей [13].

Для клинообразного объекта

$$\delta = \frac{\lambda}{4l_0l \tan \frac{\varphi}{2}} \left(l_0 - l + \sqrt{(l_0 - l)^2 - 4l_0l \tan^2 \frac{\varphi}{2}} \right) + \delta_0, \quad (1)$$

а для плоскопараллельного, соответственно

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

где δ и δ_0 – единичные декременты показателя преломления рентгеновских лучей веществом объекта и воздуха соответственно, λ – длина падающей рентгеновской волны, l_0 и l – расстояния между интерференционными полосами в отсутствии объекта и при его наличии, φ – преломляющий угол клина, D – толщина плоскопараллельного объекта.

По рассчитанным значениям декремента показателя преломления вещества, можно определить плотность, объем ячейки и значение числа Лашмидта для него. Плотность ρ исследуемого вещества можно определить по формуле [5]

$$\rho = 3,67 \frac{A}{Z} \frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^{-11}, \quad (3)$$

где Z – полное число электронов в атоме, A – атомная масса данного вещества.

На основании полученного значения плотности ρ вещества, можно определить объем элементарной ячейки $V = N m_H M / \rho$ [18] и число Лошмидта $N_L = \rho N_A / A$ [14], где N – число молекул в ячейке, M – молекулярная масса, N_A – число Авогадро, m_H – масса атома водорода.

В настоящей работе приведены рассчитанные значения величин плотности, объема элементарной ячейки и числа Лошмидта для трех стандартных полимеров - полистирола, полихлоропрена и полиметакрилата.

3. Результаты и их обсуждение

Из исследуемых материалов: полистирола, полихлоропрена и полиметакрилата методом, описанным в работе [17], были изготовлены образцы, для которых снимались рентгеноинтерферограммы. На основании измеренных смещений интерференционных полос, по формулам (1) и (2) определялся декремент показателя преломления рентгеновских лучей и по формуле (3) рассчитывалась плотность образца, на основании значений которой определялись число Лошмидта N_L и объем элементарной ячейки V_c для него. При расчетах для величин m_H и N_A брались значения с большой точностью, а именно, $m_H = 1.67329 \times 10^{-24}$ г [15], $N_A = 6.02209 \times 10^{23}$ [14], благодаря чему ошибка в полученных значениях числа Лошмидта и объема ячейки не превышала $10^{-3}\%$.

С целью сравнения в табл.1 приведены рассчитанные, одновременно на основе экспериментальных данных и данных, взятых из литературных источников, значения плотности ρ , числа Лошмидта N_L и объема элементарной ячейки V_c для полистирола, полихлоропрена и полиметакрилата. Значения объемов ячеек, рассчитанные на основе экспериментальных данных и на основании литературных источников, хорошо совпадают для всех трех исследованных полимеров. Для проверки полученных значений чисел Лошмидта, были определены отношения $1/V_c$ и N_L/N_c , которые должны быть равны. Как видно из таблицы, они совпадают с точностью до второго знака после запятой.

Таблица 1. Значения плотности, числа Лошмидта и объема элементарной ячейки для полистирола, полихлоропрена и полиметакрилата

Вещество	ρ , г/см ³	$N_L \times 10^{-21}$, см ⁻³	$V_c \times 10^{21}$, см ³ (из эксп.)	$V_c \times 10^{21}$, см ³ (лит.дан.)	$1/V_c \times 10^{-21}$, см ⁻³	$N_L/N_c \times 10^{-21}$, см ⁻³
Полиметакрилат	1,155411	6,95980	2,8986	2,70	0,34499	0,34620
Полистирол	1,08050	6,25421	2,90205	3,01	0,34458	0,34712
Полихлоропрен	1,31073	8,92523	0,45193	0,44	2,21271	2,21854

4. Заключение

Предложен простой и эффективный метод, позволяющий с большой точностью и без особых затруднений, по сравнению с другими методами, определять значения характеристик надмолекулярной структуры высокомолекулярных веществ: объема элементарной ячейки кристаллитов, числа Лошмидта, а также средней плотности.

Данный метод может успешно применяться для определения характеристик различных материалов, как монокристаллических, так и поликристаллических, в том числе и для высокомолекулярных веществ, а также выяснить динамику изменения надмолекулярной структуры в них.

Предложенная методика может найти успешное применение для исследования кристаллической структуры двумерных органических наносистем с использованием стоячих рентгеновских волн [6, 11], двумерной дифракции, асимптотической дифракции [6, 11] и пр.

Применение данной методики при малоугловом рассеянии рентгеновских лучей [5, 7, 8], позволит использовать ее для:

- изучения пространственных неоднородностей вещества размерами от 5-10 до 10 000 нМ;
- исследования сложных биологических объектов: вирусов, клеточных мембран, хромосом;
- исследования отдельных изолированных молекул белка и нуклеиновых кислот с целью определения их формы, размеров, молекулярной массы;
- в вирусах для определения характера взаимной укладки составляющих их компонент: белков, нуклеиновых кислот, липидов;
- исследования текстур, в частности, в жидких кристаллах, с целью определения формы упаковки частиц (молекул) в различного рода надмолекулярных структурах;
- в синтетических полимерах — для исследования упаковки полимерных цепей;

и ряде других важнейших задач.

Дальнейшее развитие данного метода может дать в перспективе возможность расшифровки трёхмерной структуры белков, фазы структурных белковых кристаллов, нуклеиновых кислот и ряда

других макромолекул [20], что приведет к значительному прогрессу биологии, химии и ряде смежных областей.

Список литературы / References

1. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
2. *Перепечко И.И.* Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.
3. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол. вузов. М.: Высш. шк., 1988. 312 с.
4. *Гинзбург Б.М., Султанов Н.А.* Письма в ЖТФ, 2000. 26, 1749 с.
5. *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1954. 572 с.
6. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
7. *Glatter O., Kratky O.* Small Angle X-Ray Scattering. eds. Academic Press, London, 1982. 384 p.
8. *Feigin L.A., Svergun D.I.* Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New York, Plenum Press, 1987. 335 p.
9. *Джейл Ф.Х.* Полимерные монокристаллы. Л. Химия, 1968. 552 с.
10. *Бокий Г.Б., Парай-Кошиц А.И.* Рентгеноструктурный анализ. Москва. МГУ, 1964. 489 с.
11. *Блохин М.А.* Физика рентгеновских лучей. Изд. 2-е. М. Гостехиздат., 1957. 518 с.
12. *Эйрамджян Ф.О., Безирганян П.А.* Изв. АН Арм. ССР, Физика, 1970. 5, 453 с.
13. *Эйрамджян Т.О., Эйрамджян Ф.О., Безирганян П.А.* Изв. АН Арм. ССР. Физика, 197., 5, 172 с.
14. *Суворов Э.В.* Физические основы современных методов исследования реальной структуры кристаллов. Черногловка, 1999. 231 с.
15. *Королев Ф.А.* Курс физики. М., Просвещение, 1974. 608 с.
16. *Мартиросян А.А., Караджян Е.Г.* Высокомолек. соед., 1979. 21В. 12 с.
17. *Мартиросян А.А., Рапян Ю.А.* Высокомолек. соед., 1972. А14. 1677 с.
18. *Уманский Я.С.* Рентгенография металлов. Металлургия, 1967. 235 с.
19. *Каули Дж.* Физика дифракции. М. Мир, 1976. 432 с.
20. *Frank G.* Introduction to biological small angle scattering. HERCULES Specialized Course, 2014, 16 September 15th. 27 p.