

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Г.Р. Дрмеян^{1,2}, М.С. Василян¹

¹*Институт прикладных проблем физики НАН РА*

²*Ширакский государственный университет им.М. Налбандяна*

Среди основных характеристик, определяющих надмолекулярную организацию полимеров, немаловажную роль играют такие параметры, как объем элементарной ячейки кристаллитов и число Лошмидта для данного вещества, знание которого позволяет сделать определенные выводы о расположении полимерных цепей в надмолекулярной организации полимеров. Известно также, что одной из важных характеристик веществ вообще, а для полимеров в частности, является плотность, знание которой дает определенное представление о структуре полимеров, в значительной степени определяющей их физические свойства. Определение этих параметров осуществляется рядом методов, обладающих определенной степенью точности. К примеру, параметры кристаллической ячейки, а следовательно, и ее объем определяются методом рентгеноструктурного анализа, т.е. получением периодов решетки в трех основных направлениях. Однако дальнейшая расшифровка полученных рентгенограмм также связана с трудоемкими операциями. Более того, упомянутый рентгенографический метод для достаточно точного определения объема ячейки применяется лишь для монокристаллов. Кроме того, для поликристаллических и полимерных веществ данным методом, являющимся наиболее точным среди имеющихся других методов, найти объем элементарной ячейки вообще невозможно. Предлагаемый нами рентгеноинтерферометрический метод позволяет определить любой из названных параметров для любых веществ при однократном получении рентгенограммы.

В работе предлагается новый рентгеноинтерферометрический метод определения плотности, объема элементарной ячейки и числа Лошмидта для некоторых высокомолекулярных соединений путем изменения интерференционных (муаровых) картин. Показано, что этот метод одинаково применим как для поликристаллических и монокристаллических веществ, так и для неорганических, органических и высокомолекулярных соединений. Рассчитаны вышеперечисленные характеристики для трех стандартных полимеров – полиметилметакрилата, полистирола и полихлоропрена. Для подтверждения этих данных полученные нами экспериментальные результаты были сравнены с литературными данными.

Ключевые слова: рентгеноинтерферометрический метод, полимеры, муаровые картины, высокомолекулярные соединения.

Введение. Известно, что одной из важных характеристик веществ вообще, а для полимеров в частности, является плотность, знание которой дает определенное представление о структуре полимеров, в значительной степени определяющей их физические свойства. Для определения плотности существует множество методов, из которых для полимерных веществ используются пикнометрический, дилатометрический методы, метод градиентных труб [1], рентгеновские методы (по определению трансляций ячейки и по полному внешнему отражению) [2, 3]. Если не требуется большой точности эксперимента, можно ограничиться результатами пикнометрического метода или метода градиентных труб (точность оценки плотности по этим методам не превышает $\pm 0,1\%$, даже при очень строгом соблюдении чистоты эксперимента). Однако для более точных измерений плотности эти два метода совершенно непригодны. В таких случаях лучше обратиться к рентгеновским методам. Следует отметить, что рентгеновский метод полного внешнего отражения не может успешно использоваться для высокомолекулярных веществ. Его применение предполагает наличие зеркальной поверхности исследуемого образца [3], чего невозможно добиться для полимерных веществ, а точность этого метода не превышает 1%. Второй рентгеновский метод определения плотности кристаллической фазы полимеров связан с нахождением трансляций кристаллической ячейки данного полимера. Этот метод дает высокую точность результатов (точность 0,05%), однако определение трансляций ячейки полимера является трудоемкой задачей, связанной со сложным экспериментом и расчетами. Кроме того, этот метод пригоден лишь для кристаллизующихся полимеров.

Среди основных характеристик, определяющих надмолекулярную организацию полимеров, немаловажную роль играют такие параметры, как объем элементарной ячейки кристаллитов и число Лошмидта для данного вещества, знание которого позволяет сделать определенные выводы о расположении полимерных цепей в надмолекулярной организации полимеров. Определение этих параметров осуществляется рядом методов, обладающих определенной степенью точности. К примеру, параметры кристаллической ячейки, а следовательно, и ее объем определяются методом рентгеноструктурного анализа, т.е. получением периодов решетки в трех основных направлениях [4]. Однако дальнейшая расшифровка полученных рентгенограмм также связана с трудоемкими операциями. Более того, упомянутый рентгенографический метод для достаточно точного определения объема ячейки применяется лишь для монокристаллов. Для поликристаллических и полимерных веществ найти

объем элементарной ячейки этим методом, являющимся наиболее точным среди имеющихся других методов, вообще невозможно.

Нет сомнений, что для определения столь важных характеристик веществ нужна методика, которая могла бы дать более точные результаты и была бы проста в обращении. Предлагаемый нами рентгеноинтерферометрический метод является с этой точки зрения удобным и точным методом (точность 0,05%) определения плотности полимерных веществ как в твердом, так и в жидком состояниях. Этот метод дает усредненное значение плотности аморфной и кристаллической фаз, поскольку в явлении преломления все вещество (если оно не находится в отражающем положении) участвует как аморфная среда. Его с успехом можно использовать в таких затруднительных случаях, когда такой метод прямого подсчета плотности, как пикнометрический, не может различить два близких по плотностям жидкофазных полимера. Рентгеноинтерферометрический метод позволяет определить любой из названных параметров для любых веществ при однократном получении рентгенограммы. Преимуществом этого метода является и то, что в ходе нахождения плотности определяются и такие немаловажные параметры веществ, как показатель преломления рентгеновских лучей, объем элементарной ячейки кристаллов и число Лошмидта. Эти характеристики чрезвычайно важны для исследования надмолекулярной организации структуры полимеров. Их значение позволяет однозначно решить вопрос о расположении макромолекул в структурных образованиях: кристаллитах, монокристаллах, сферолитах и других морфологических единицах высокомолекулярных соединений. Этот метод отличается большой точностью и имеет широкое применение в области исследований структурных несовершенств кристаллических веществ [5–11]. Для изучения дефектной структуры кристаллов большое значение имеет высокая чувствительность муаровых полос к искажениям атомных плоскостей (интерференционные картины, полученные интерферометрами, называются муаровыми полосами или муарами). Следовательно, рентгеноинтерферометрическое исследование структуры полимеров является актуальной задачей физики полимерных веществ, чему и посвящена настоящая работа.

Теоретический анализ. В предлагаемом методе был использован трехблочный рентгеновский интерферометр по Лауэ, изготовленный из бездислокационного монокристалла кремния. Схема интерферометра с клином и ход лучей в нем показаны на рис. 1.

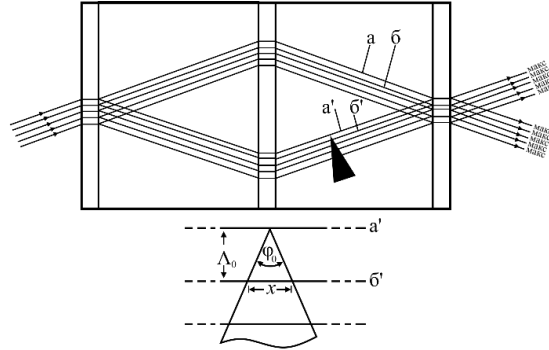


Рис. 1. Схема интерферометра с клином, ход лучей в нем и полосы равных толщин

В облучаемых областях отражающие плоскости имеют разбросы межплоскостных расстояний и повернуты друг относительно друга (вследствие неравномерного распределения внутренних напряжений). Следовательно, между налагаемыми лучами всегда имеются разности фаз, т.е. в выходящих пучках наблюдаются интерференционные картины (в этом случае они называются муаровыми узорами). Если один из пучков проходит через клиновидное тело, то период интерференционной картины меняется из-за внесения клином добавочной разности фаз.

Для определения показателя преломления клинообразного тела предположим, что блоки интерферометра идеальны (не дают муара), и фактически полученные муаровые узоры – результат внесения в один из пучков клина с показателем преломления n и с преломляющим углом φ_0 . Тогда первый максимум получается для луча, который проходит через вершину клина (разность фаз между волнами в лучах a и a' равна нулю, рис. 1), а второй - на расстоянии Λ_0 (разность фаз в лучах b и b' равна 2π , или разность оптических путей равна λ):

$$xn_0 - xn = \lambda. \quad (1)$$

Так как $n = 1 - \delta$, $n_0 = 1 - \delta_0$, то (1) можно переписать в виде

$$(\delta - \delta_0)x = \lambda. \quad (2)$$

Из рис. 1 имеем: $x = 2\Lambda_0 \operatorname{tg} \frac{\varphi_0}{2}$, следовательно, (2) можно переписать в виде

$$2(\delta - \delta_0)\Lambda_0 \operatorname{tg} \frac{\varphi_0}{2} = \lambda,$$

откуда

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi_0}{2} = \frac{\lambda}{2(\delta - \delta_0)\Lambda_0}, \quad (3)$$

где δ и δ_0 – единичные декременты показателя преломления вещества и воздуха соответственно; λ – длина волны; Λ_0 – период полос без клина; φ_0 – преломляющий угол клина.

Далее, с внесением нашего истинного клина (с преломляющим углом φ) период полос меняется – уменьшается или увеличивается в зависимости от расположения клина относительно интерферометра, и для соседних максимумов получаем

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi + \varphi_0}{2} = \frac{\lambda}{2\Lambda(\delta - \delta_0)}, \quad (4)$$

где Λ – период полос при наличии клина. После простых преобразований из (3) и (4) получим

$$\delta = \frac{\lambda}{4\Lambda_0\Lambda \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}} \left((\Lambda_0 - \Lambda) + \sqrt{(\Lambda_0 - \Lambda)^2 - 4\Lambda_0\Lambda \operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2}} \right) + \delta_0. \quad (5)$$

Зная длину волны рентгеновского излучения (λ) и преломляющий угол клина (φ) и измеряя периоды интерференционных полос (муаровых узоров) без клина (Λ_0) и с клином (Λ), можно определить единичный декремент, а следовательно, и показатель преломления данного вещества.

Измеряя единичные декременты показателя преломления вещества, можно определить плотность, объем элементарной ячейки и число Лошмидта для данного вещества.

Известно [12], что плотность определяется по формуле

$$\rho = 3.67 \frac{A}{Z} \frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^{-11},$$

где Z – полное число электронов в атоме; A – атомный вес; λ – длина волны падающего излучения. Знание плотности вещества с высокой точностью позволит с такой же точностью определить объем элементарной ячейки и число Лошмидта.

Объем элементарной ячейки, согласно работе [13], определяется по формуле

$$V_{\text{яч}} = \frac{Nm_H M}{\rho},$$

где N – число молекул в ячейке; m_H – масса атома водорода; ρ – плотность исследуемого вещества; M – молекулярная масса.

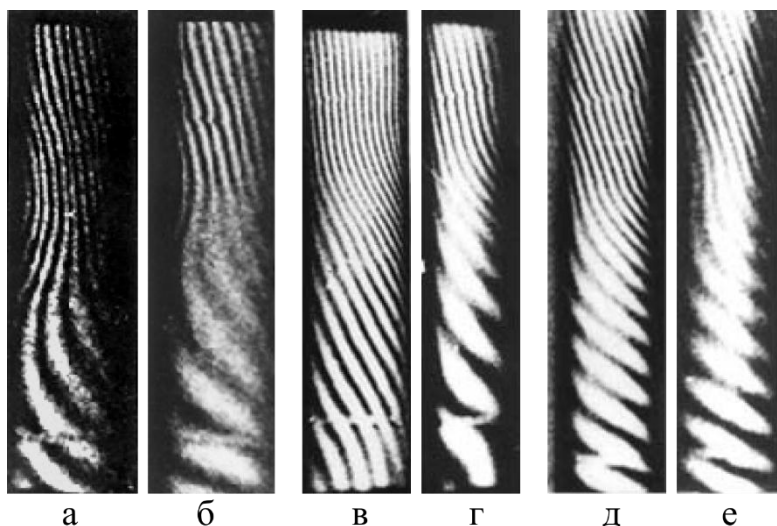


Рис. 2. Интерферограммы без клина и с клином для полиметилметакрилата (а, б), полистирола (в, г) и полихлоропрена (д, е)

Согласно работе [14], число Лошмидта для данного вещества определяется по формуле

$$N_L = \frac{\rho N_A}{A},$$

где N_A – число Авогадро; A – атомная масса.

При определении вышеуказанных параметров для величин m_n , A и N_A были взяты значения с очень малой погрешностью. Так, атомные массы исследуемых веществ и масса атома водорода ($m_n = 1,67329 \cdot 10^{-24}$ г) были взяты из работы [14], а число Авогадро ($N_A = 6,02209 \cdot 10^{23}$) – из работы [15]. Благодаря большой точности исходных величин, ошибка в определении числа Лошмидта и объема элементарной ячейки не превышает $10^{-3}\%$.

Экспериментальная часть. Применение рентгеноинтерферометрического метода предполагает наличие интерферометра, который обычно изготавливается в виде Ш-образной фигуры (трехблочной) из почти бездислокационных монокристаллов кремния. На регистрирующей пленке, вставленной параллельно блокам (перпендикулярно к отражающим плоскостям), получаются интерференционные полосы. В рассмотренном случае незначительные повороты пространственных решёток блоков интерферометра относительно друг друга и незначительные различия в значениях трансляций

отдельных блоков приводят к образованию муаровой картины (интерферограммы без клина).

В данной работе нами рассчитаны вышеперечисленные характеристики для трех стандартных полимеров – полиметилметакрилата, полистирола и полихлоропрена. Из этих полимеров изготавливали клиновидные образцы. От последних получали рентгеноинтерферограммы (рис. 2), по которым рассчитывали значения нужных характеристик. Все снимки получали при излучении CuK_α . Результаты приведены в таблице.

Таблица

Характеристики некоторых полимеров, полученные рентгеноинтерферометрическим методом

Вещество	$\rho, \text{г/см}^3$	$N_L \cdot 10^{21}, \text{см}^{-3}$	$V_{\text{яч}} \cdot 10^{-21}, \text{см}^3$ (из эксперимента)	$V_{\text{яч}} \cdot 10^{-21}, \text{см}^3$ (из лит. данных)	$1/V_{\text{яч}}$	$N_L/N_{\text{яч}}$
Полиметилметакрилат	1,155411	6,95980	2,8986	2,70	0,34499	0,34620
Полистирол	1,08050	6,25421	2,90205	3,20	0,34458	0,34712
Полихлоропрен	1,31073	8,92523	0,45193	0,35	2,21271	2,21854

Обсуждение результатов. В таблице приведены расчетные значения указанных характеристик и, для сравнения, те же значения из литературных данных.

Для подтверждения справедливости полученных экспериментальных результатов объем элементарной ячейки был рассчитан нами исходя из литературных данных (зная периоды решетки и ее сингонию, можно найти $V_{\text{яч}}$). Значения $V_{\text{яч}}$, полученные нами из экспериментов и из литературных данных, хорошо согласуются для всех трех веществ. Более того, чтобы проверить значения, полученные для числа Лошмидта, были взяты отношения $1/V_{\text{яч}}$ и $N_L/N_{\text{яч}}$, значения которых приведены в таблице. Эти отношения должны быть равны друг другу, поскольку оба они показывают число ячеек в 1 см^3 . Как видно из таблицы, эти отношения совпадают до второго знака после запятой.

Заключение. Получение результатов дают основу констатировать следующее.

Рентгеноинтерферометрический метод определения плотности вещества позволяет с большой точностью и легко определить объем элементарной ячейки и число Лошмидта. Этот метод одинаково применим как для поликристаллических, так и для монокристаллических (неорганических, органических

и высокомолекулярных соединений) веществ. Предложенный рентгеноинтерферометрический метод определения вышеперечисленных характеристик не только отличается чрезвычайным удобством в его применении для любых веществ, но и незаменим при определении объема ячейки и числа Лошмидта для высокомолекулярных соединений.

Таким образом, метод рентгеноинтерферометрического муара дает возможность для определения таких важных параметров полимерных веществ, как плотность, объем элементарной ячейки и число Лошмидта.

Литература

1. **Тагер А.А.** Физико-химия полимеров.- М.: Химия, 1968.- 545 с.
2. **Азаров Л., Бургер М.** Метод порошка в рентгенографии.- М.: Изд-во иностр. лит., 1961.- 230 с.
3. **Блохин М.А.** Физика рентгеновских лучей.- М.: ГИТЛ, 1957.- 518 с.
4. **Русаков А.А.** Рентгенография металлов.- М.: Атомиздат, 1977.- 480 с.
5. **Bonse U., Hart M.** Moire Patterns of Atomic Planes Obtained by X-ray Interferometry // Z. Phys.- 1966.- V.190.- P. 455 – 467.
6. **Hart M.** An Angstrom Ruber // Brit. J. Appl. Phys.-1968.- V.1.- P. 1405 – 1408.
7. **Bonse U., Graeff W. and Materlik G.** X-ray Interferometry and Lattice Parameter Investigation // Revue de Physique Appliquee.- 1976.- V. 11.- P. 83 – 87.
8. **Drmevan H.R.** X-ray Interferometric investigation of homogeneity of substances // Cryst. Res. Technol.- 2003.- V. 38, N 6.- P. 450 – 456.
9. **Drmevan H.R.** Formation of X-ray shift fringes and a new method for determination of the difference sign of interplaner distances // Acta Cryst.- 2004.- A60.- P. 521 – 524.
10. **Drmevan H.R.** X-ray Interferometric Investigation Study of the Stress – Deformed State of Crystalline Materials // Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques.- 2015.- V. 9, N 2.- P. 336 – 340.
11. **Дрмеян Г.Р.** Исследование влияния поворота кристаллической решетки отдельного блока интерферометра на перераспределение полей деформации в блок-кристалле // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2020.- N 4.- С. 108 – 112.
12. **Джеймс Р.** Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей.- М.: Изд-во иностр. лит., 1950.- 572 с.
13. **Уманский Я.С.** Рентгенография металлов.- М.: Metallurgizdat, 1967.- 237 с.
14. **Королев Ф.А.** Курс физики.- М.: Просвещение, 1974.- 608 с.
15. Optical Physics Division / **R.D. Deslattes, A. Henins, H.A. Bowman, R.M. Schoonover, C.L. Carroll** // National Bureau of Standards, - Washington, D.C. 20234.- 1974.

*Поступила в редакцию 18.01.2022.
Принята к опубликованию 04.07.2022.*

**ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ԻՆՏԵՐՖԵՐԱԶԱՓԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ
ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

Հ.Ռ. Դրմեյան, Մ.Ա. Վասիլյան

Պոլիմերների մոլեկուլային կազմը որոշող հիմնական բնութագրերի շարքում կարևոր դեր են խաղում այնպիսի պարամետրեր, ինչպիսիք են բյուրեղիկների տարրական բջջի ծավալը և տվյալ նյութի համար Լոշմիդտի թիվը, որոնց իմացությունը թույլ կտա որոշակի եզրակացություններ անել պոլիմերային շղթաների դասավորության վերաբերյալ նրանց վերամոլեկուլային կազմավորման մեջ: Հայտնի է նաև, որ նյութերի համար ընդհանրապես, իսկ պոլիմերների համար մասնավորապես կարևոր բնութագրիչներից է խտությունը, որի իմացությունը որոշակի պատկերացում է տալիս պոլիմերների կառուցվածքի մասին, ինչը մեծապես որոշում է նրանց ֆիզիկական հատկությունները: Այս պարամետրերի որոշումն իրականացվում է մի շարք մեթոդներով՝ որոշակի ճշգրտությամբ: Այսպես, օրինակ, բյուրեղային բջջի պարամետրերը, հետևաբար, և դրա ծավալը որոշվում են ռենտգենյան կառուցվածքային վերլուծության մեթոդով՝ երեք հիմնական ուղղություններով՝ ցանցի պարբերությունները ստանալու միջոցով: Սակայն ստացված ռենտգենագրի հետագա վերծանումը նույնպես կապված է ժամանակատար գործողությունների հետ: Ավելին, վերոհիշյալ ռենտգենյան մեթոդը, տարրական բջջի ծավալի բավական ճշգրիտ որոշման համար, օգտագործվում է միայն միաբյուրեղների դեպքում: Բազմաբյուրեղային և պոլիմերային նյութերի տարրական բջջի ծավալը այս մեթոդով որոշել ավելի ճշգրիտ, քան գոյություն ունեցող մյուս մեթոդներով է արվում, ընդհանրապես անհնար է: Մեր կողմից առաջարկված ռենտգենյան ինտերֆերաչափային մեթոդը թույլ է տալիս որոշել վերը նշված պարամետրերից ցանկացածը բոլոր տեսակի նյութերի դեպքում՝ մի անգամ ստացված ռենտգենյան դիֆրակցիոն պատկերի միջոցով:

Աշխատանքում առաջարկված է մի քանի բարձրամոլեկուլային միացությունների խտության, տարրական բջջի ծավալի և Լոշմիդտի թվի որոշման ռենտգենյան ինտերֆերաչափական նոր մեթոդ՝ ինտերֆերենցիոն (մուարի) պատկերի փոփոխման միջոցով: Ցույց է տրված, որ այս մեթոդը հավասարապես կիրառելի է ինչպես բազմաբյուրեղային և միաբյուրեղային նյութերի, այնպես էլ անօրգանական, օրգանական և բարձրամոլեկուլային միացությունների դեպքում: Հաշվվել են վերոնշյալ բնութագրերը երեք ստանդարտ պոլիմերների՝ պոլիմեթիլմետակրիլատի, պոլիստիրոլի և պոլիքլորոպրենի դեպքում: Փորձարարական արդյունքների իրավացիությունը հաստատելու համար դրանք համեմատվել են գրականության մեջ առկա տվյալների հետ:

Առանցքային բառեր. ռենտգենաինտերֆերաչափական մեթոդ, պոլիմերներ, մուարային պատկեր, բարձրամոլեկուլային միացություններ:

USING AN X-RAY INTERFEROMETER TO DETERMINE SOME PARAMETERS OF POLYMERIC SUBSTANCES

H.R. Drmeyan, M.S. Vasilyan

Among the main characteristics that determine the supramolecular organization of polymers, an important role is played by such parameters as the unit cell volume of crystallites and the Loschmidt number for a given substance, the knowledge of which will make it possible to draw certain conclusions about the arrangement of polymer chains in the supramolecular organization of polymers. It is also known that one of the important characteristics of substances in general, and for polymers, in particular, is density, the knowledge of which gives a certain idea of the structure of polymers, which largely determines their physical properties. The determination of these parameters is carried out by a number of methods with a certain degree of accuracy. For example, the parameters of a crystal cell, and hence its volume, are determined by the method of X-ray diffraction analysis – by obtaining the lattice periods in three main directions. However, the further decoding of the obtained radiographs is also associated with time-consuming operations. Moreover, the aforementioned X-ray method for a sufficiently accurate determination of the cell volume is used only for single crystals. To determine the volume of the unit cell of polycrystalline and polymeric substances by this method more accurately than it is done by other existing methods is completely impossible. The X-ray interferometric method proposed by us allows one to determine any of the above parameters for any substances with a single X-ray diffraction pattern.

A new X-ray interferometric method for determining the density, volume of a unit cell and Loschmidt number for some high-molecular compounds with the help of changing some moire patterns is proposed. It is shown that this method is equally applicable for polycrystalline and monocrystalline substances, as well as for inorganic, organic and high-molecular compounds. The above-mentioned characteristics are calculated for three standard polymers – polymethylmethacrylate, polystyrene and polychloroprene. To confirm the validity, our experimental results were compared with the literary data.

Keyword: x-ray interferometric method, polymers, moire patterns, high-molecular compounds.