

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.26

АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ
МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
И НЕЙТРОНОВ

Агамалян М. М.

Рассмотрена возможность определения химического состава надмолекулярных образований в блоках полимерных систем путем сравнения квадратов относительных контрастов, экспериментально измеренных с помощью малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, с расчетными теоретически. Эффективность методики основана на большой разнице в рассеивающей способности неоднородностей плотности водородсодержащих сред по отношению к рентгеновским лучам и нейtronам. Методика проиллюстрирована рядом примеров.

Изучение надмолекулярной структуры синтетических полимеров в твердом состоянии является в настоящее время актуальной задачей физической химии полимеров как с научной точки зрения, так и в плане разработки новых полимерных материалов с заданными термомеханическими свойствами. Это относится к гомополимерам, сополимерам, а также любым полимерным композициям.

С методической точки зрения структурная задача сводится, как правило, к нахождению гетерофазы, определению ее дисперсного состава, формы частиц (либо типа и профиля пространственно-периодической структуры) и, что является предметом внимания данной работы, химического состава гетерофазы. Действительно, если рассматривать надмолекулярную гетерофазу как любой тип неоднородностей (отвлекаясь от возможных пор и трещин в полимерных материалах), масштаб которых составляет $10-10\,000 \text{ \AA}$, то химический состав этих неоднородностей представляется немалый интерес. Более того, в отдельных случаях задача может оказаться настолько сложной, что трудно установить точный химический состав гетерофазы, а можно лишь определить тип неоднородностей.

Разобъем возможные неоднородности на два типа: 1) образования, химический состав которых идентичен химическому составу блока (матрицы) — гетерофаза первого типа; 2) гетерофаза, образованная другим веществом (полимером) в полимерной матрице — гетерофаза второго типа. Проиллюстрируем введенную классификацию на конкретных примерах хорошо известных структур (например работы [1, 2]). На рис. 1, а схематически представлен фрагмент надмолекулярной структуры ПЭ. Кристаллическую фазу в данном случае можно рассматривать как гетерофазу, отличающуюся от аморфной матрицы лишь физической плотностью d . На рис. 2, а дана схема блок-сополимерной суперрешетки ПС — ПВ (50 : 50): здесь гетерофаза образована одним полимером в матрице другого и отличается химическим составом. На рис. 3, а изображена надмолекулярная структура ПЭ с радиационно-привитой поликарболовой кислотой (ПАК): гетерофаза ПАК в аморфной области ПЭ представлена в виде точек. Здесь имеем сразу два типа (согласно введенной классификации) надмолекулярных образований — кристаллическую фазу ПЭ и кластеры ПАК.

Итак, приведенные примеры наглядно иллюстрируют смысл предложенной классификации типов гетерофазы. При анализе надмолекулярных структур полимеров, находящихся в твердом состоянии, определение типа гетерофазы является важным шагом на пути к построению модели внутреннего строения объекта. В конце работы это утверждение будет подтверждено конкретным примером, а сейчас обратимся к физическим методам, с помощью которых проводится структурный анализ.

Наиболее информативными методами изучения внутренних неоднородностей, характерные размеры которых составляют $10-10\,000 \text{ \AA}$, являются методы малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. Поэтому рассмотрим теперь взятые примеры с точки зрения распределения плотности амплитуды рассеяния $\rho(r)$ как рентгеновских лучей, так и нейтронов вдоль оси r , указанной на рис. 1, а, 2, а и 3, а. Для рентгеновских лучей функция $\rho(r)$ графически представлена на рис. 1, б, 2, б и 3, б; здесь же дана $\rho(r)$ для нейтронов. Прежде чем перейти к рассмотрению этих графиков, напомним, что плотность амплитуды рассеяния связана с физической

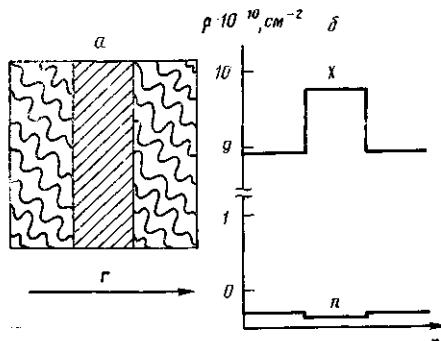


Рис. 1

Рис. 1. Фрагмент надмолекулярной структуры ПЭ (а) и функция $\rho(r)$ для случая рассеяния рентгеновских лучей X и нейтронов n (б). Заштрихованная полоса – кристаллическая область, волнистые линии – аморфная. Здесь и на рис. 2 и 3 показана ориентация относительно оси r

Рис. 2. Модель дублок-сополимерной ламеллярной суперрешетки (а) и соответствующая функция $\rho(r)$ для случая рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов (б). ПС изображены штриховыми линиями

Рис. 3. Надмолекулярная структура ПЭ+радиационно-привитая ПАК (кластеры ПАК, изображенные в виде черных точек в аморфной области, не содержатся в кристаллической зоне) (а) и функция $\rho(r)$ для случая рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов (б)

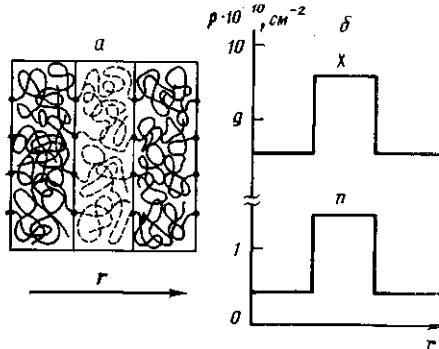


Рис. 2

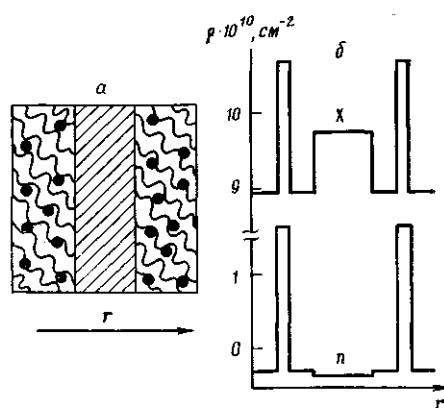


Рис. 3

плотностью вещества d и суммой амплитуд рассеяния входящих в мономерное звено атомов (ядер) $\sum_i f_i$, b_i соотношением

$$\rho_{x,n} = N_A d \frac{\left(\sum_i f_i b_i \right)}{M}, \quad (1)$$

где $\rho_{x,n}$ – плотность амплитуды рассеяния рентгеновских лучей, либо нейтронов; f_i – амплитуда рассеяния рентгеновских лучей i -м атомом; b_i – то же для когерентного ядерного рассеяния нейтронов; суммирование проводится по всем атомам элементов, входящих в мономерное звено, M – молекулярная масса мономерного звена, N_A – число Авогадро. Из формулы (1) следует, что различие рассеивающих плотностей гетерофазы и матрицы может возникнуть как за счет различия $\sum_i b_i$, b_i ,

так и за счет разных d . Контраст $\Delta\rho = \rho_g - \rho_m$ (ρ_g и ρ_m плотность амплитуды рассеяния гетерофазы и матрицы), является одним из факторов, определяющих интенсивность малоуглового рассеяния (интенсивность рассеяния $I \sim (\Delta\rho)^2$). В общем случае контраст объекта различен для рентгеновских лучей и для нейтронов, что положено в основу известного метода вариации контраста путем замены вида излучения [3, 4], позволяющего в принципе сделать вывод о химической природе исследуемых неоднородностей.

Вернемся теперь к рассмотрению графиков на рис. 1–3, привлекая также данные таблицы. В первом примере (рис. 1, б) модуль контраста кристаллической фазы ПЭ относительно аморфной для рентгеновских лучей значительно превышает контраст (по модулю) того же объекта в нейтронном рассеянии. Проанализируем причину такого различия, для чего запишем уравнение контраста с учетом соотношения (1) для случая, когда гетерофаза одинакова по химическому составу с матрицей и отличается лишь способом упаковки макромолекул, что ведет к различию

Плотности амплитуд рассеяния рентгеновских лучей и нейtronов

Вещество	Химическая формула	$\sum_i f_i \cdot 10^{-12}$, см	$\sum_i b_i \cdot 10^{-12}$, см	$\rho_X \cdot 10^{10}$, см^{-2}	$\rho_n \cdot 10^{10}$, см^{-2}	K_1
ПЭ	$[\text{C}_2\text{H}_4]_n$	4,5	-0,467	8,94	-0,33	726
ПС	$[\text{C}_8\text{H}_8]_n$	15,76	2,327	9,66	1,43	45,9
ПБ	$[\text{C}_4\text{H}_6]_n$	8,44	0,42	8,55	0,42	403,8
ПАК	$[\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_4]_n$	10,69	1,66	10,72	1,66	44,5
БА - БМА *	$[\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_{14}]_n$ - (50 : 50)	41,63	2,571	9,56	0,59	262,2
ТАИЦ **	$[\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{16}]_m$	43,89	8,67	10,27	2,03	25,6

* Бутилакрилат и бутилметакрилат соответственно.

** Триаллилизоцианурат.

плотностей d гетерофазы и матрицы

$$(\Delta\rho)'_{x,n} = N_A (d_g - d_m) \frac{\left(\sum_i f_i, b_i \right)}{M}, \quad (2)$$

где d_g и d_m — физическая плотность гетерофазы и матрицы соответственно. Запись уравнения (2) позволяет сделать вывод о том, что переход от $(\Delta\rho)'_x$ к $(\Delta\rho)'_n$ связан лишь с заменой $\sum_i f_i$ на $\sum_i b_i$. т. к. $\sum_i f_i$ всегда значительно превышает $\sum_i b_i$

для одного и того же вещества (таблица), это ведет к сильному падению контраста при замене рентгеновских лучей на нейтроны. Для количественных оценок введем коэффициент

$$K_1 = \left\{ \frac{(\Delta\rho)'_x}{(\Delta\rho)'_n} \right\}^2 = \left\{ \frac{\sum_i f_i}{\sum_i b_i} \right\}^2 \quad (3)$$

K_1 всегда $\gg 1$ и не зависит, как следует из выражения (3), от разности плотностей $(d_g - d_m)$. Для ПЭ $K_1 = 726$. Это означает, что интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в 726 раз превышает интенсивность нейтронного рассеяния.

Обратимся теперь ко второму примеру (рис. 2, б), в котором гетерофаза образована ПС-блоком в ПБ-матрице (либо ПБ-блоком в ПС-матрице, так как рассматривается случай, когда массы ПС и ПБ примерно равны). Запишем контраст для этого случая

$$(\Delta\rho)''_{x,n} = N_A \left\{ d_g \frac{\left(\sum_j f_j, b_j \right)}{M_g} - d_m \frac{\left(\sum_i f_i, b_i \right)}{M_m} \right\}, \quad (4)$$

где M_g и M_m — молекулярные массы мономерных звеньев полимеров, образующих гетерофазу и матрицу соответственно; индексы j и i относятся к атомам гетерофазы и матрицы. Легко заметить, что соотношение (2) является частным случаем выражения (4). Если теперь ввести коэффициент K_2 , который по своему физическому смыслу аналогичен K_1 ,

$$K_2 = \left\{ \frac{(\Delta\rho)''_x}{(\Delta\rho)''_n} \right\}^2, \quad (5)$$

то можно убедиться в том, что K_2 может принимать любые положительные значения. Для K_2 нельзя выделить четко область — это весь возможный диапазон, так как $(\Delta\rho)^2$ положительная величина, либо нуль. Однако расчеты K_2 для большого числа полимерных композиций позволили сделать вывод о том, что для большинства случаев K_2 оказывается в области значений $0 < K_2 < 5$. В частности, в нашем случае системы ПС — ПБ $K_2 = 1,21$, тогда как K_1 для ПС составляет 45,9, для ПБ — 403,8.

Не делая пока обобщающих выводов, обратимся к третьему примеру (рис. 3) — ПЭ+ПАК. Считая, что ПАК кластеризуется лишь в аморфной фазе [1], а в кристаллической ПАК отсутствует, построим диаграммы распределения рассеивающей плотности для рентгеновских лучей и для нейtronов (рис. 3, б). K_2 для ПАК в аморф-

ной зоне составляет 0,8. Для данной системы интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов кластерами ПАК примерно одинаковы, тогда как вклад в рассеяние, связанный с контрастом кристаллической фазы относительно аморфной, в случае рентгеновского рассеяния в 726 раз превосходит аналогичное рассеяние нейтронов. Этот факт, в частности, объясняет выбор нейтронной методики для изучения дисперсного состава ПАК в указанной системе, сделанный в работе [5], поскольку нейтронное рассеяние имеет низкую чувствительность к кристаллической фазе в области малых углов. Рассеяние кристаллической фазой в задаче по анализу дисперсной фазы ПАК [5] является фоновым.

Таким образом, анализируя проведенные рассуждения и рассмотренные примеры, приходим к основным выводам: для водородсодержащих полимерных систем рентгеновское излучение при рассеянии в малые углы на объектах с гетерофазой первого типа (см. введенную в начале статьи классификацию) оказывается значительно ($\sim 0,5 \cdot 10^2 - 10^3$ раз) чувствительнее нейтронного; квадраты контрастов, создаваемых гетерофазой второго типа, в ряде случаев совпадают в пределах 500% при замене рентгеновского излучения на нейтронное.

Следовательно, сравнивая экспериментально измеренный коэффициент

$$K_3 = \left\{ \frac{(\Delta\rho)_x}{(\Delta\rho)_n} \right\}^2$$

с коэффициентами K_1 и K_2 , рассчитанными на основе предварительной информации о возможной химической природе надмолекулярных образований исследуемого объекта, получаем надежную информацию о типе гетерофазы.

Например, вычислим K_1 и K_2 для системы БА – БМА – ТАИЦ, представляющей собой сетчатый гибкоцепной сополимер БА – БМА (50 : 50), полученный методом блочной радикальной полимеризации смеси мономеров с добавлением нескольких процентов химического сшивателя ТАИЦ. В образовавшемся в результате синтеза блоке надмолекулярная гетерофаза может быть в принципе образована как крупномасштабными неоднородностями плотности полимерной сетки, так и кластерами непрореагировавшего сшивателя. Для кластеров ТАИЦ коэффициент $K_2=0,25$, тогда как для неоднородности плотности полимерной сетки $K_1=262$. В данном примере K_1 и K_2 отличаются примерно на 3 порядка, следовательно, сравнивая абсолютные интенсивности рентгеновского и нейтронного рассеяния, можно без особого труда четко определить тип гетерофазы, что позволяет обосновать выбор модели надмолекулярного строения системы БА – БМА – ТАИЦ.

В заключение следует отметить, что в работе рассмотрены лишь принципы новой методики анализа гетерогенности полимерных систем на примере частного случая модели частиц [6] и сравнения интенсивностей рентгеновского и нейтронного рассеяния вперед, в нулевой угол. Однако предлагаемый подход может быть обобщен и применен также для бесчастичных систем, термодинамических флуктуаций плотности и многокомпонентных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Круль П. Л. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск, 1986. С. 37, 45.
2. Sadron C., Gallot B. // Makromolek. Chem. 1973. В. 164. С. 301.
3. Serdyuk I. N., Fedorov B. A. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1973. V. 11. P. 645.
4. Сердюк И. Н. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 1. С. 232.
5. Агамалиян М. М., Евмененко Г. А., Бабкин И. Ю., Бурухин С. Б., Дударев В. Я., Нойфех А. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 888.
6. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., 1986. С. 35.

Ленинградский институт ядерной
физики им. Б. П. Константинова

Поступила в редакцию
29.I.1988

ANALYSIS OF HETEROGENEITY OF POLYMER SYSTEMS FROM THE DATA OF SMALL-ANGLE X-RAYS AND NEUTRONS SCATTERING

Agamalyan M. M.

Summary

The possibility of determination of the chemical composition of supermolecular formations in blocks of polymer systems by comparison of squares of relative contrasts measured experimentally using small-angle X-ray and neutron scattering with theoretically calculated ones is discussed. The efficiency of this technique is related with large difference in the scattering capacity of density heterogeneities of hydrogen-containing media towards X-ray and neutrons. The technique is illustrated with some examples.