

УДК 541.64:539.2

РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2002 г. В. М. Поликарпов*, Ю. М. Королев**, Е. М. Антипов**

* Тамбовский государственный университет им. Р.Г. Державина
392622 Тамбов, Интернациональная ул., 33

** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 12.02.2002 г.
Принята в печать 05.08.2002 г.

Методом PCA и расчетными методами с использованием функции Дебая и построением кривых радиального распределения исследованы некристаллические фазовые составляющие частично кристаллических полимеров – полидиметилсилана и ПЭ, а также мезоморфного поливинилтриметилсилана. Дифракционный спектр, полученный на основании структурных расчетов для поливинилтриметилсилана, совпадает с экспериментальным.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема определения строения некристаллических тел принадлежит к числу трудных задач физики твердого тела. В настоящее время в связи с возрастающим практическим интересом к системам, не имеющим строгой структурной организации, исследования в данном направлении приобретают особую актуальность [1].

Как известно, основным прямым методом изучения структуры является метод PCA. Однако, если для идентификации кристаллических веществ этот метод давно и успешно применяется, то аналогичный анализ некристаллических тел (аморфных и мезоморфных), а также некристаллических фазовых составляющих полимеров, вызывает серьезные затруднения. Несмотря на то, что дифракционная картина рассеяния подобных объектов содержит достаточно информации об их структуре, отсутствует адекватный математический аппарат, позволяющий однозначно трактовать экспериментальные рентгенограммы [2].

Именно поэтому исследователи вынуждены идти по пути подбора идеализированных моделей, картина рассеяния которых, построенная расчетным путем, затем сопоставляется с реально полученной в эксперименте. Разумеется, уни-

версальной модели неупорядоченной структуры не существует. Она подбирается в каждом конкретном случае с учетом индивидуальных особенностей того или иного вещества, и к настоящему времени таких моделей описано великое множество (см., например, наиболее свежий обзор [3] и работы [4–7]). Проблеме идентификации неупорядоченных и малоупорядоченных соединений в низкомолекулярных веществах и полимерах посвящен ряд фундаментальных исследований [8–13] и почти во всех используется метод построения кривых радиального распределения. Данная работа представляет собой еще одну попытку анализа и идентификации некристаллических фаз некоторых полимеров путем прямого расчета по формуле Дебая [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В качестве объектов исследования использовали полидиметилсилан, ПЭ и поливинилтриметилсилан (ПВТМС), полученные в лабораторных условиях в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Молекулярные массы исследуемых полимеров определяли осмометрическим методом: $M_n = 5 \times 10^5$ для ПЭВП и ПВТМС, 2.5×10^4 для полидиметилсилана. Образцы готовили в виде порошков и пленок.

Рентгеновские измерения проводили на отечественном дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение $\text{Cu}K_{\alpha}$, $\lambda = 0.154$ нм) со щелевой коллимацией, модернизированной, согласно работе [15], в режи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 00-525).

E-mail: antipov@ips.ac.ru (Антипов Евгений Михайлович).

мах съемки на отражение и на просвет. Расчетные задачи решали при помощи компьютерной техники, причем использовали специально созданные для данного исследования программы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [16] на основе анализа дифракционных спектров фуллерена C_{60} , обладающего практически 100%-ной кристалличностью, было установлено, что его рентгенограмма кроме рефлексов кристаллической фазы в области дифракционных углов $\theta \sim 18^\circ\text{--}50^\circ$ содержит диффузные максимумы. Было предположено, а затем и установлено [17], что диффузное гало соответствует рассеянию от одиночных молекул, не входящих в кристаллическую систему.

Соответствующие расчеты были проведены на основе формулы Дебая [14], которая была использована и в настоящей работе для оценки вклада от внутримолекулярного рассеяния некоторых полимеров

$$I = \sum_i \sum_k f_i f_k \frac{\sin S r_{ik}}{S r_{ik}},$$

где $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, I – интенсивность рассеяния рентгеновских лучей, f – атомная амплитуда рассеяния, θ – дифракционный угол, λ – длина волны рентгеновского излучения, r_{ik} – расстояния между соответствующими атомами.

Несмотря на относительную простоту формулы Дебая, процедура расчета интенсивности внутримолекулярного рассеяния для больших молекул довольно громоздка и возможна лишь с использованием современной компьютерной техники. Расчеты состоят из нескольких этапов: определение трехмерных координат атомов в пространстве, опираясь на знания априори конформационного строения макромолекулы исследуемого соединения (на данной стадии возможно применение любых программ, обеспечивающих конформационное моделирование); идентификация всех межатомных расстояний в молекуле (для разноатомных молекул необходимо также учитывать тип и соответствующие рассеивающие способности всех атомов в нужном диапазоне дифракционных углов); собственно расчет по формуле Дебая (при этом учитывается “весовой фактор” имеющихся расстояний,

а также вносятся необходимые поправки на поглощение, поляризацию и т.д.); представление полученных результатов в графическом виде и сопоставление их с экспериментальными данными.

В настоящей работе предпринята попытка проведения таких расчетов для двух кристаллизующихся высокомолекулярных соединений, молекулы которых обладают *транс*-конформацией (рис. 1): ПЭВП и полидиметилсилан, структурная формула которого выглядит следующим образом: $[-Si(CH_3)_2-Si(CH_3)_2-]_n$, а кристаллическая структура описана в работе [18].

Рентгенограмма полидиметилсилина содержит помимо основного аморфного гало, отвечающего рассеянию на аморфной фазе полимера, еще один диффузный максимум, локализованный в области дифракционных углов $\theta = 20^\circ\text{--}32^\circ$ (рис. 2, кривая *a*). В предположении, что данный участок кривой рассеяния отвечает дифракции на отдельных макромолекулах (аналогично тому, как это наблюдалось для фуллера C_{60}), проведены соответствующие расчеты для цепи полидиметилсилина, состоящей из 1000 атомов, результаты которых также представлены на рис. 2, кривая *b*. Сравнение экспериментальной и расчетной кривых указывает на большую достоверность выдвинутого предположения и на эффективность применения подобной методики для анализа фрагмента дифракционной кривой в относительно больших углах 2θ , отвечающего за внутримолекулярное рассеяние. При этом ошибка в определении положения аморфного гало не превысила 7%.

Аналогичные расчеты были проведены для ПЭ (рис. 3). В данном случае второе диффузное гало локализовано в области углов $\theta = 15^\circ\text{--}25^\circ$. Предлагаемый подход и в этом случае оказался удачным. Ошибка в определении положения диффузного максимума не превышала той же погрешности, что и в случае полидиметилсилина. Стоит подчеркнуть, что в обоих случаях расчет внутримолекулярного рассеяния от нескоррелированных, отдельных молекул проводили для конформационно однотипных макромолекул.

После успешного анализа частично кристаллических соединений, рентгенограммы которых содержат как брэгговские, так и диффузные рефлексы, была предпринята попытка проанализировать аналогичным образом картину рассеяния в больших углах дифракции для некристаллизую-

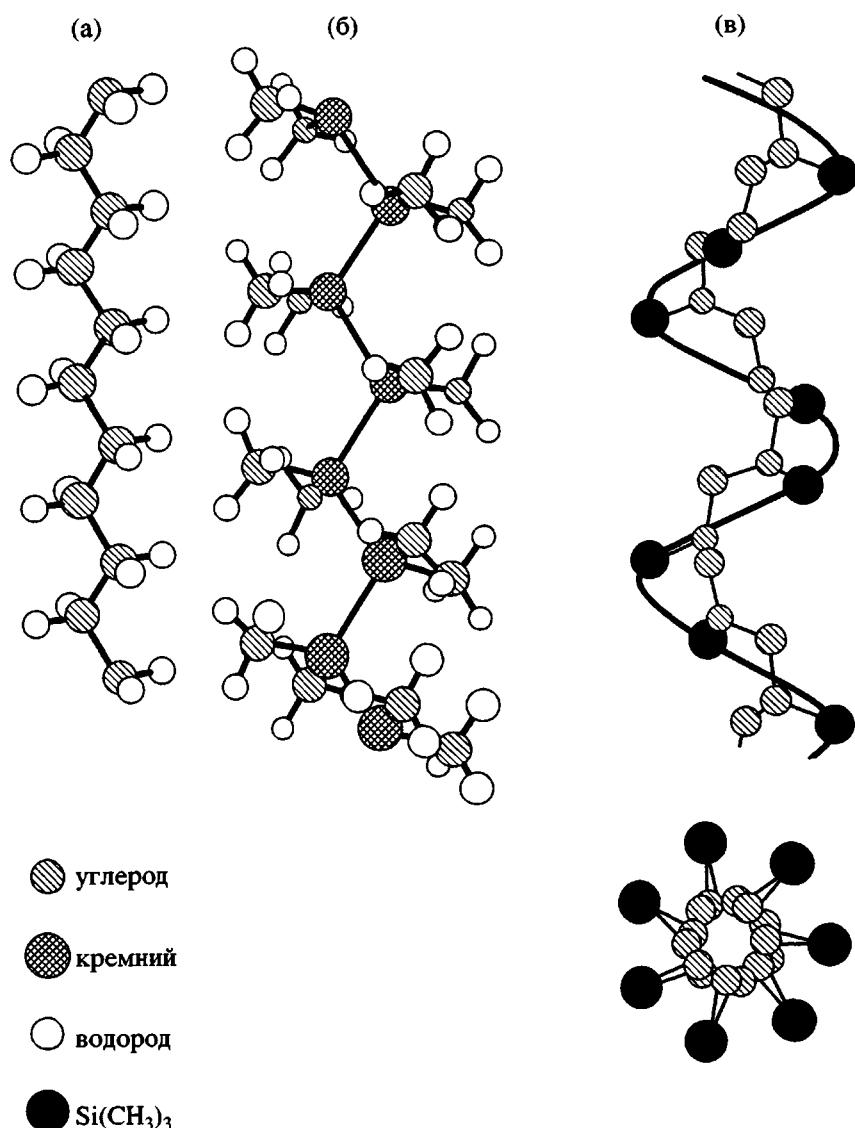


Рис. 1. Схематическое изображение конформационного строения макромолекул ПЭ (а), полидиметилси-
лана (б), ПВТМС (в) [20].

щегося полимера. Объектом исследования был выбран ПВТМС, кривая рассеяния которого приведена на рис. 4. ПВТМС – относительно хорошо изученный полимер [19, 20], который из-за нерегулярного строения цепи не способен образовывать трехмерный кристалл даже при одноосном растяжении до высоких степеней деформации и последующем отжиге при повышенных температурах. Его высшей формой упорядоченности является статическая разновидность [21] конформационно разупорядоченной мезофазы с двумерной гексагональной упаковкой центров макромолекул и параметром элементарной ячейки $a = 1.13 \text{ нм}$.

В работе [19], опираясь на сопоставления экспериментальных рентгеновских данных, было сделано предположение о том, что структура изотропного аморфованного материала и полимера в мезофазном состоянии качественно одинакова и отличается лишь степенью завершенности процесса упорядочения.

Для проверки этого предположения для ПВТМС в настоящей работе перед проведением расчетов по формуле Дебая сначала был использован метод построения функции радиального распределения по данным, полученным экспериментально методом PCA. Как уже отмечалось, расчет функции радиального распределения широко распространен и

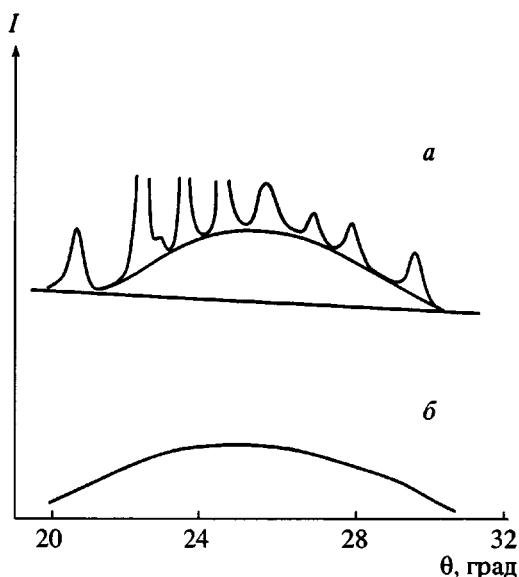


Рис. 2. Фрагмент экспериментальной дифрактограммы (а) и расчетная дифракционная кривая (б) для полидиметилсилана.

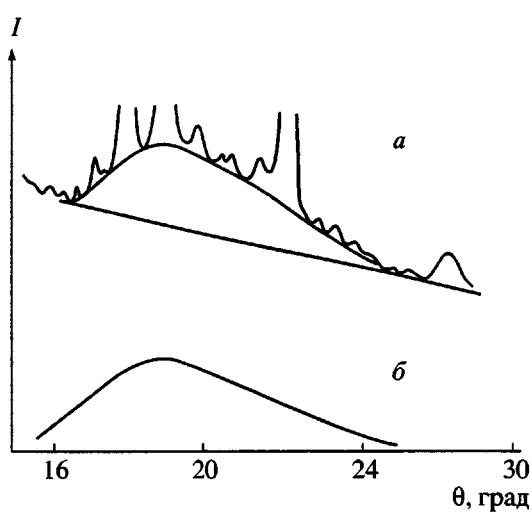


Рис. 3. Фрагмент экспериментальной дифрактограммы (а) и расчетная дифракционная кривая (б) для ПЭВП.

является основным расчетным методом для описания структуры неупорядоченных аморфных веществ и жидкостей.

Построение функции радиального распределения, как и расчет по функции Дебая, состоит из нескольких этапов: получение экспериментальной рентгенограммы; внесение необходимых поправок, а также учет краевых эффектов или эффектов обрыва для нахождения истинной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей; нормировка экспери-

ментальной кривой интенсивности; собственно расчет функции радиального распределения.

Конечный результат в значительной мере определяется правильным учетом эффектов обрыва и корректным проведением процедуры нормировки. Эти стадии расчета являются наиболее трудными при практическом построении функции радиального распределения и требуют особенной тщательности для избежания образования ложных максимумов на конечной кривой, что может существенно затруднить процесс идентификации структуры некристаллической фазы полимера.

Результаты расчетов представлены на рис. 4а. Видно, что максимумы на функции радиального распределения соответствуют расстояниям 0.53 и 1.19 нм. Первая величина близка к значению 0.56 нм, отвечающему, согласно работе [20], средней внутрицепной периодичности макромолекулы ПВТМС, находящегося в состоянии колончатой мезофазы. Расстояние 1.19 нм практически совпадает со средним межмолекулярным расстоянием в полимере с незавершенным процессом упорядочения [19] и мало отличается от величины 1.13 нм, характерной для полимера с наивысшей степенью упорядочения, т.е. находящегося в состоянии колончатой мезофазы. Таким образом, полученные результаты также свидетельствуют в пользу исходного предположения.

Для повышения надежности этого заключения сделана попытка решить обратную задачу. На основании полученного из функции радиального распределения среднего межмолекулярного расстояния и данных о конформационном строении макромолекул ПВТМС [20, 21] была рассчитана его дифракционная картина и проведено ее сравнение с экспериментальной кривой.

Интенсивность рассеяния в данном случае слагается не только из внутримолекулярной, но и межмолекулярной составляющих. Вклад от первой определялся по методике, описанной выше, с использованием формулы Дебая. Межмолекулярную составляющую рассчитывали по формуле

$$I = F_a^2(S) \frac{\sin s\bar{R}}{s\bar{R}},$$

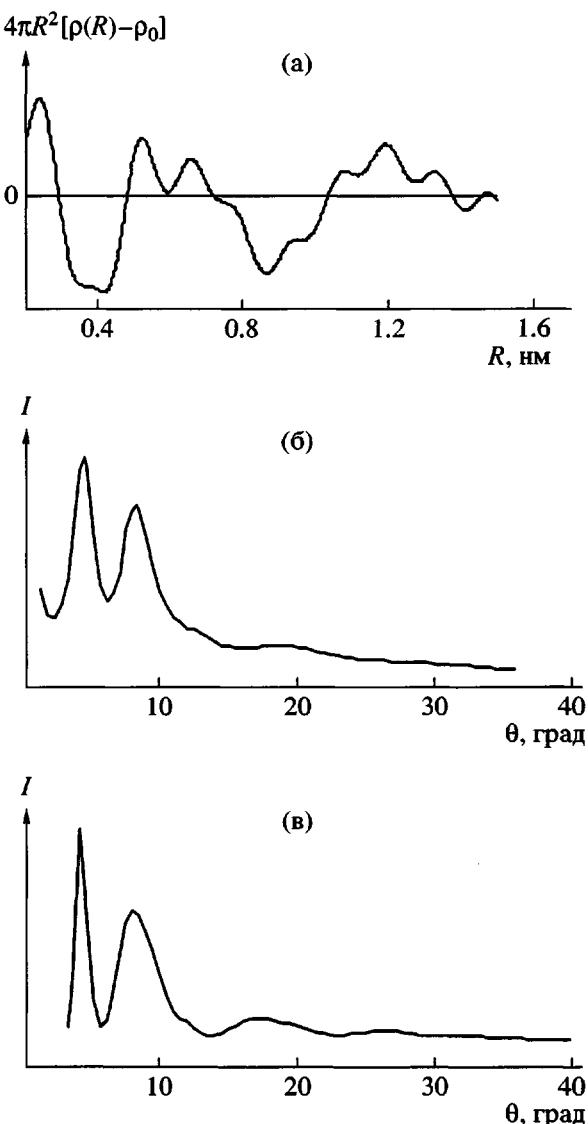


Рис. 4. Функция радиального распределения (а), экспериментальная (б) и расчетная (в) дифрактограммы для изотропного образца ПВТМС.

где $F_a^2(S) = \sum_i \sum_k f_i f_k \frac{\sin sR_{0i}}{sR_{0i}} \frac{\sin sR_{0k}}{sR_{0k}}$ и $S = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, R_{0n} – расстояние от центрального атома молекулы, принятого за центр отсчета, до атома с индексом n , \bar{R} – среднее межмолекулярное расстояние.

Расстояние \bar{R} соответствует межмолекулярному расстоянию на кривой функции радиального распределения. Рассчитанная и экспериментальная кривые рассеяния приведены на рис. 4. Как видно, они практически совпадают. Ошибка

в определении положении диффузного максимума не превышает $\theta = 1^\circ$.

Таким образом, на основании полученных результатов можно полагать, что при анализе крупных молекул и полимерных систем использование формулы Дебая является эффективным методом описания внутримолекулярного рентгеновского рассеяния для отдельных нескоррелированных в трехмерной кристаллической решетке, но конформационно упорядоченных больших молекул. Анализ фуллерена C_{60} показал, что это рассеяние отвечает фрагмент дифракционной кривой в относительно больших углах 2θ . Аналогичные результаты были получены и в настоящей работе для таких полимерных систем, как полидиметилсилан и ПЭВП, для которых соответствующие интервалы дифракционных углов составляют, как выяснилось, 20° – 32° и 15° – 25° соответственно.

При учете межмолекулярного рассеяния в дополнение к внутримолекулярному можно, как это показано на примере ПВТМС, успешно моделировать всю диффузную картину рассеяния некристаллических материалов, что, в частности, может быть использовано и при анализе, и идентификации структуры некристаллических фаз в полимерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малиновский В.К. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 5. С. 805.
2. Антипов Е.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1976.
3. Козлов Г.В., Новиков В.У. // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 7. С. 717.
4. Карпов В.Г., Клингер М.И., Игнатьев Ф.П. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1983. № 84. С. 760.
5. Губанов А.И. Квантово-электронная теория аморфных проводников. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963.
6. Лихачев В.А., Волков А.Е., Шудегов В.Е. Континуальная теория дефектов. Л.: ЛГУ, 1986.
7. Nelson D.R. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 12. P. 5515.
8. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971.
9. Татаринова Л.И. Электронография аморфных веществ. М.: Наука, 1972.

10. *Овчинников Ю.К., Антипов Е.М., Маркова Г.С.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1806.
11. *Овчинников Ю.К., Кузьмин Н.Н., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1742.
12. *Овчинников Ю.К.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1989.
13. *Королев Ю.М.* // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 3. С. 189.
14. *Debye P., Menke H.* // Ergeb. Techn. Röntgenkde. 1931. № 2. Р. 1.
15. *Королев Ю.М.* // Химия твердого тела. 1995. № 5. С. 99.
16. *Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антипов Е.М., Платэ Н.А.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 11. С. 76.
17. *Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1933.
18. *Поликарпов В.М., Ушаков Н.В., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2111.
19. *Антипов Е.М., Поликарпов В.М., Семенов О.Б., Хотимский В.С., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2404.
20. *Антипов Е.М., Поликарпов В.М., Волков В.В., Френкин Э.И.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2135.
21. *Поликарпов В.М.* Дис. ... канд. физ-мат. наук. М.: Московский педагогический государственный университет, 1992.

Structure Determination of Noncrystalline Phases in Some Polymers

V. M. Polikarpov*, Yu. M. Korolev, and E. M. Antipov****

*Derzhavin State University, ul. Internatsional'naya 33, Tambov, 392622 Russia

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Noncrystalline phases of partially crystalline polymers, namely, poly(dimethylsilane) and PE, as well as of a mesomorphous poly(vinyltrimethylsilane), were examined using X-ray diffraction analysis and were calculated using the Debye formula and plotting radial distribution curves. The calculated and experimental scattering curves of poly(vinyltrimethylsilane) were found to be identical.