

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ, ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ РФ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физики твердого тела

ПРАКТИКУМ ПО СПЕЦИАЛЬНЫМ МЕТОДАМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Лабораторная работа № 7

СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Самара 1992

Составитель канд. физ.-мат. наук, доцент А.В. Цокоев
Отв. редактор доктор техн. наук, профессор А.А. Бирнов

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая энциклопедия Т.2. М.: Советская энциклопедия, 1990. С.465.
2. А.Ф.Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980.
3. М.А.Мартынов, К.А.Вилегжанина. Рентгенография полимеров. Ленинград: Химия, 1972.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Время юстировки камеры у окна рентгеновской трубки должно быть минимальным. Юстировка производится только в присутствии преподавателя.
2. Юстировочные работы проводить при максимальном использовании защитных средств и минимальном режиме работы рентгеновского аппарата.
3. Запрещается оставлять действующие аппараты без наблюдения. У действующих аппаратов должно быть организовано постоянное дежурство.

Техн. редактор - О.Ю. Старцева
Корректор - Н.В. Голубева

Подписано в печать 09.03.92 г. Формат 60х84 1/16. Бумага белая оберточная. Печать оперативная. Объем 1,0 печ.л., 0,75 уч.-изд.. Тираж 100 экз. Заказ № 129 .

Самарский госуниверситет, 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.
Отпечатано на РГП МГП "Оптика".



Лабораторная работа № 7

СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Цель работы – ознакомление со структурой аморфных твердых тел и способами ее описания, а также экспериментальное изучение структуры недеформированных и деформированных полимеров.

I. Понятие о ближнем и дальнем порядке

Дальний порядок, ближний порядок – это корреляция во взаимном расположении атомов и молекул в твердых и жидких телах. Наличие такой корреляции на расстояниях порядка средних межатомных называется ближним порядком, а корреляция при неограниченном увеличении расстояния между атомами – дальним порядком.

При наличии дальнего порядка в структуре на произвольной прямой, проведенной из произвольного атома в любом направлении, наблюдается закономерное расположение атомов. При ближнем порядке таковой закономерности не наблюдается.

В идеальном газе вероятность нахождения атома в любой точке пространства не зависит от положения остальных атомов. Таким образом, в идеальном газе отсутствует корреляция в расположении атомов, а следовательно, и дальний, и ближний порядок. Но уже во всякой жидкости существует корреляция между положениями ее молекул, описываемая так называемой корреляционной функцией, определяющей вероятность относительного расположения комплекса из S любых молекул жидкости или газа $[I]$; при $S = 2$ корреляционная функция называется парной или бинарной. Величина этой функции на расстояниях порядка межатомных может служить мерой ближнего порядка в жидкостях. Разумеется, могут вводиться и другие параметры, характеризующие ближний порядок /радиальная функция, параметр ближнего порядка и т.д./, так или иначе выражающиеся через функцию корреляции. При $r \rightarrow \infty$ корреляционная функция стремится к нулю. Таким образом, дальний порядок в жидкости отсутствует. Аналогичными свойствами обладают и корреляционные функции аморфных тел, в которых тоже имеется ближний порядок, но отсутствует дальний.

Особенности аморфного состояния заключаются в отсутствии дальнего порядка и естественной изотропии свойств. По структуре аморфные тела напоминают жидкости, а по характеру теплового дви-

ления — кристаллы. В аморфном состоянии могут находиться как атомарные, так и молекулярные вещества /например, полимеры/. Анализом междуструктурной аморфных тел и жидкостей не означает идентичности существующего в них ближнего порядка. Так, например, жидкий кристалл и твердый имеют ближний порядок, существенно отличный от ближнего порядка в аморфном состоянии. В то же время цепочная структура целлюлозы в растворе сохраняется при переходе из аморфного состояния в аморфное.

Равновесность аморфных тел является стабильной. Стеклообразное состояние вещества получается из вязкого расплава при быстром его охлаждении, т.е. твердения без кристаллизации.

Наличие ближнего порядка в жидкостях или аморфных твердых телах может быть непосредственно обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа, поскольку рассеяние рентгеновских лучей непосредственно определяется компонентами Фурье корреляционной функции. Кроме того, знание корреляционной функции или связанной с ней радиальной функции распределения атомов несет в себе фундаментальную информацию о потенциале межатомного взаимодействия и позволяет рассчитать вязкость, сжимаемость, поверхностное натяжение, энтропию системы частиц, а также найти их внутреннюю энергию, уравнение состояния и т.д.. Рассмотрим кратко, как вводятся упомянутые функции и как они используются при обработке результатов рентгенографического эксперимента.

2. Радиальные функции распределения межатомных расстояний и атомной плотности

В кристаллических твердых телах атомы, ионы или молекулы располагаются в определенной последовательности, образуя трехмерную решетку, в которой имеется дальний порядок. Структура кристаллической решетки может быть установлена традиционными методами рентгеноструктурного анализа. При температуре плавления кристалла его решетка разрушается, исчезает дальний порядок в расположении частиц, появляется и трансляционная составляющая теплового движения, вследствие чего, частично изменяется и характер ближнего окружения. В жидкости устанавливается специфический ближний порядок, понятие "межплоскостное расстояние" утрачивает смысл. Следовательно, и методы изучения структуры, основанные на применении уравнения Вульфа-Брегга, в жидкостях неприменимы.

Количественное описание структуры жидкостей и аморфных тел производится с помощью радиальных функций межатомных расстояний, функций атомной и молекулярной плотности. Ограничимся рассмотрением

одноатомных веществ.

Пусть система из N одинаковых атомов занимает объем V . Выберем в нем два элемента объема dV_1 и dV_2 , фиксируемые векторами $\vec{R}_1$ и $\vec{R}_2$, проведенными из некоторой точки O (рис. I). Если взаимное расположение атомов хаотическое, то вероятность того, что атом 1 находится в элементе объема dV_1 , а атом 2 в то же время в dV_2 , из независимости их положений равна

$$dP(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \frac{dV_1}{V} \cdot \frac{dV_2}{V} \quad (1)$$

Хаотическое расположение атомов возможно лишь в разреженных газах, когда объем атомов и силы взаимодействия между ними можно не принимать во внимание. В жидкостях атомы не могут находиться на произвольном расстоянии друг от друга, поскольку их упаковка доста-

точно плотная. Вероятность нахождения некоторого атома в какой-либо точке объема зависит от того, в какой точке находится другой атом. Такая вероятная связь между взаимным расположением атомов /их корреляция/ количественно описывается функцией $W(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$. Формулу (1) следует представить в виде

$$dP(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = W(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \frac{dV_1}{V} \frac{dV_2}{V} \quad (2)$$

Так как жидкости изотропны, то функция W зависит только от взаимного расстояния между парой рассматриваемых атомов:

$$W(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = W(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) = W(\vec{R}_{12}) = W(R) \quad (3)$$

Равенство (3) можно представить в другой, более общепринятой форме. Для этого совместим начало координат с центром атома 1 и опишем вокруг него две концентрические сферы радиуса R и $R + dR$. Вероятность обнаружения атома 2 в сферическом объеме $4\pi R^2 dR$ на расстоянии от R до $R + dR$ от центра атома 1 равна

$$dP(R) = W(R) \frac{4\pi R^2 dR}{V} \quad (4)$$

Функция $W(R)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\frac{1}{V} \int_0^{\infty} W(R) 4\pi R^2 dR = 1, \quad (5)$$

показывающему, что сумма вероятностей нахождения данного атома на всех возможных расстояниях от фиксированного равна единице. Функция $W(R)$ называется радиальной функцией распределения атомов и молекул. Ее значения определяют вероятность обнаружения какого-либо атома на расстоянии R от фиксированного атома. Так как силы отталкивания препятствуют взаимному проникновению атомов, то в интервале $0 \leq R < r$ / r — радиус атома / функция $W(R) = 0$. При $R \rightarrow \infty$ она стремится к единице.

Предположим, что в слое $4\pi R^2 dR$ находится dn атомов. Тогда число атомов в единице объема этого слоя определяется формулой

$$\rho = dn / (4\pi R^2 dR). \quad (6)$$

В различных сферических слоях число атомов неодинаково, поэтому ρ — это функция расстояния R . Количество атомов в единице объема может изменяться и вследствие миграции атомов между соседними положениями равновесия, поэтому dn является средним за время наблюдения величиной. Следовательно,

$$dn = \rho(R) 4\pi R^2 dR. \quad (7)$$

Интеграл $\int_0^{R_0} 4\pi R^2 \rho(R) dR$ равен числу атомов в объеме V , за исключением фиксированного атома. Если это число постоянно, то

$$\int_0^{R_0} 4\pi R^2 \rho(R) dR = N - 1. \quad (8)$$

Если же N флуктуирует вокруг среднего значения $\langle N \rangle$, то

$$\int_0^{R_0} 4\pi R^2 \rho(R) dR = \frac{\langle N^2 \rangle}{\langle N \rangle} - 1. \quad (9)$$

В качестве объема интегрирования принимается сфера, ограниченная воображаемой поверхностью радиуса R_0 в неограниченном однородном пространстве. Ее объем достаточно велик, чтобы содержать большое число атомов. При этом предполагается, что атомы, расположенные вблизи поверхности сферы, имеют то же окружение, что и атомы находящиеся в ее центре. Соотношения (8) и (9) определяют условия нормировки функции атомной плотности $\rho(R)$; первое условие является точным для кристалла, второе — для жидкости. Сопоставляя функции (5) и (9), находим

$$W(R) = \frac{V}{N} \rho(R) = \frac{1}{\rho_{\text{ам}}} \rho(V), \quad (10)$$

где $\bar{\rho}_{ат}$ — среднее число атомов в единице объема. Согласно этому соотношению значения $W(R)$ равны отношению истинного количества атомов в единице объема к средней атомной плотности. Поэтому $W(R)$ имеет смысл относительной радиальной функции распределения. Функция $W(R)$ является важнейшей и основной характеристикой структуры атомарных жидкостей и аморфных тел. Проанализируем форму $W(R)$ для некоторых систем частиц.

Газы. Предположим, что атомы — непроницаемые шарики. Тогда можно утверждать, что вероятность сближения двух атомов на расстояние $R < 2\tau$ равна нулю /рис.2,а/. Если плотность газа очень мала, то за пределами сферы радиуса $R = 2\tau$ расположение атомов по отношению к фиксированному будет равновероятным /хаотическим/. Число атомов в единице объема на этом расстоянии равно среднему значению $\bar{\rho}_{ат}$, а функция $W(R) = 1$. Если же газ достаточно плотный, то при $R = 2\tau$ функция $W(R)$ имеет максимум, при $R < 2\tau$ она стремится к нулю, а при $R > 2\tau$ — к единице /рис.2,б/.

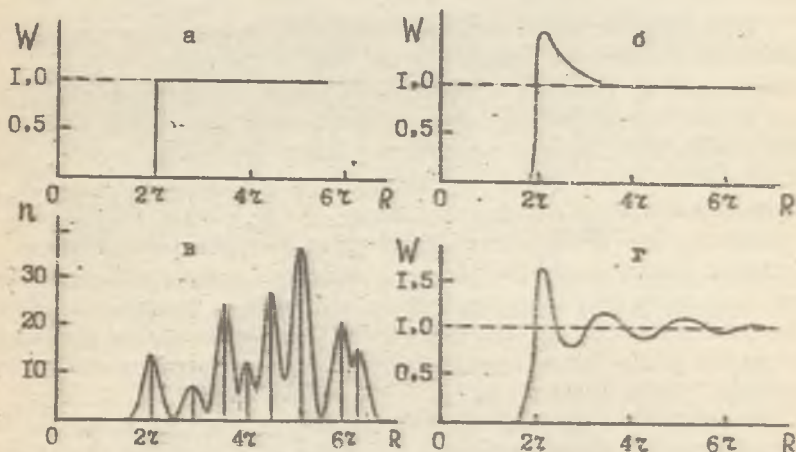


Рис.2. Радиальная функция $W(R)$: а, б — газа; в — кристалла; г — жидкости.

Кристаллы. В идеальном кристалле при отсутствии теплового движения атомы расположены на фиксированном расстоянии друг от друга. Так, в ГЦК-решетке 12 атомов находятся на расстоянии 2τ , 6 — на расстоянии $2\tau\sqrt{2}$, 24 — на расстоянии $2\tau\sqrt{3}$, 12 — на расстоянии 4τ и т.д.. Вероятность нахождения атома в промежутках между указанными расстояниями

ми равна нулю. Если представить себе, что такой кристалл вращается вокруг одного из атомов, то центры других атомов будут располагаться на сферах этих радиусов и ни один из них не окажется между сферами. Радиальная функция имеет дискретный характер. Если сохранить за ней условие нормировки (5), то распределение атомов на соответствующих сферах можно представить в виде

$$W(R) = \frac{1}{\rho_{\text{ат}}} \sum_k \frac{N_k}{4\pi R_k^2} \delta(R - R_k), \quad (II)$$

где $\delta(R - R_k)$ — дельта-функция Дирака, числовое значение которой определяется условием

$$\delta(R - R_k) = \begin{cases} 0 & \text{при } R \neq R_k, \\ \infty & \text{при } R = R_k, \end{cases} \quad \int \delta(R - R_k) dR = 1. \quad (12)$$

Тепловое движение изменяет размещение атомов в кристалле, их центры несколько отклоняются от среднего положения равновесия. Поэтому вертикальные линии /рис.2,в/ следует заменить пиками гауссовой формы с полушириной $\Delta R = (\kappa T / \beta)^{1/2}$, где β — коэффициент квазиупругой силы.

Жидкости. Амплитуда тепловых колебаний атомов около положения равновесия в жидкости гораздо больше, чем в кристалле. К тому же атомы жидкости, участвуя в тепловом движении, непрерывно обмениваются своими ближайшими соседями. Если мысленно проследить за движением какого-либо атома в жидкости, то можно убедиться, что за время наблюдения он будет находиться на самых различных расстояниях от фиксированного атома. Вследствие этого $W(R)$ будет непрерывной. В интервале $2\tau < R < R_0$ она осциллирует относительно единицы с постоянно уменьшающейся амплитудой. Максимумы этих осцилляций соответствуют более вероятным межатомным расстояниям, минимумы — расстояниям, на которых атомы находятся сравнительно редко. При увеличении расстояния расположение атомов по отношению к фиксированному равновероятно, причем функция $W(R) \rightarrow 1$, когда $R \gg \tau$ /рис.2,г/.

Сопоставление функций $W(R)$ показывает, что для кристалла максимумы этой функции разделены промежутками, где $W(R) = 0$, тогда как в жидкости даже первый пик не разрешен. Неразрешимость пиков радиальной функции связана, очевидно, с разбросом равновесных положений атомов и их движением. Поэтому основной характеристикой молекулярной структуры жидкости является $W(R)$. Нахождение этой функции является важнейшей задачей структурного анализа. Количественными параметрами структуры являются координационные числа, равновесные

межатомные расстояния, среднеквадратичные смещения атомов, расстояние исчезновения корреляции в расположении частиц. Характеристиками структуры жидкостей являются также флуктуации концентраций, плотности и ориентации молекул.

Известно, что свойства систем частиц можно описать, применяя методы статистической физики. Новые возможности статистической теории жидкостей были открыты в работах Н.Н.Боголюбова, Дж.Кирквуда, М.Борна, Г.Грина, Дж.Перкуса и др.. Показано, что любую термодинамическую величину можно выразить через радиальные функции распределения, выражающие вероятность конфигураций одной, двух, трех /и более/ молекул жидкости или газа в объеме V . В связи с этим становится понятной актуальность определения радиальных функций распределения структурными методами.

Практическим результатом рентгено-, электроно- и нейтронографических исследований жидкостей и аморфных тел является интерференционная картина распределения интенсивности $I(S)$, где $S = 4\pi \sin \frac{\theta}{2} / \lambda$,

λ - длина волны, θ - угол, под которым измерена интенсивность. Функцию $4\pi R^2 \rho(R)$ называют радиальной функцией атомной плотности. Она показывает, сколько ближайших соседей имеет в среднем рассматриваемый атом, при этом ближайшими соседями считают те атомы, центры которых попадают в область между сферами с радиусами R и $R + dR$. Принимая во внимание (10), можно показать [2], что между радиальной функцией атомной плотности и интенсивностью рассеянного излучения существует зависимость:

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_{am} + \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty S i(S) \sin(SR) dS. \quad (13)$$

Это уравнение является основным, с помощью которого находят ближний порядок в аморфных и жидких веществах. Величину $i(S)$, стоящую под знаком интеграла и равную

$$i(S) = I(S)/F^2 - 1, \quad (14)$$

где F - атомный фактор, находят по кривой экспериментальной интенсивности $I(S)$. Среднюю атомную плотность находят из выражения

$$\rho_{am} = d/Mm_n, \quad (15)$$

где d - плотность исследуемого вещества, M - молекулярный вес вещества, m_n - масса атома водорода. Вычерчивая $4\pi R^2 \rho(R)$, можно далее найти межатомные расстояния и число ближайших соседей, которое определяется измерением площади под первым максимумом, а также определить $W(R)$ в соответствии с (10).

Таким образом, при интерпретации структуры и физических свойств аморфных и жидких тел по данным эксперимента рассматриваются:

- 1) интерференционная функция интенсивности

$$a(S) = 1 + \rho_{am} \int_0^{\infty} [4\pi R^2 [W(R) - 1] \frac{\sin(SR)}{SR} dR; \quad (I6)$$

- 2) радиальная функция распределения

$$W(R) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_{am} R} \int_0^{\infty} S [a(S) - 1] \sin(SR) dS; \quad (I7)$$

- 3) парная корреляционная функция

$$h(R) = W(R) - 1; \quad (I8)$$

- 4) радиальная функция атомной плотности

$$\rho(R) = \rho_{am} + \frac{1}{2\pi^2 R} \int_0^{\infty} S [a(S) - 1] \sin(SR) dS. \quad (I9)$$

3. Структура полимеров

В современной технике находит все большее применение полимерные вещества, обладающие многими замечательными свойствами. Эти свойства обусловлены особенностями строения полимера, его структурой. Общим свойством всех полимеров является их органическая природа, они состоят главным образом из атомов углерода, кислорода, азота; впрочем, некоторые из них содержат хлор, фтор или кремний. Молекулы таких веществ построены из многих одинаковых частей или структурных единиц, называемых мономерами. В полиэтилене, например, такой повторяющейся группой будет CH_2 , поэтому химическую формулу полиэтилена можно записать $(-\text{CH}_2-)_n$. Число n определит длину и вес молекулы. В натуральном каучуке, как показывал еще Фарадей, такой группой является изопреновый остаток C_5H_8 . Если молекулярный вес полимера больше 10000, то такое вещество принято называть высокополимером. Многочисленные опыты по определению молекулярного веса натурального каучука дают значения от 200000 до 1000000; такой порядок величины имеет и молекулярные цепи синтетических каучуков. Количество мономеров в полимерной цепи называется степенью полимеризации.

Наряду с обычными полимерами, повторяющиеся звенья которых имеют одинаковое химическое строение /схематически изображаемое формулой $-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-$ /, возможны так называемые сополимеры, у которых имеются два или более химических звеньев, беспорядочно соединенных друг с другом, $-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-$. Существуют блок-сополимеры, изображаемые формулой $-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-$.

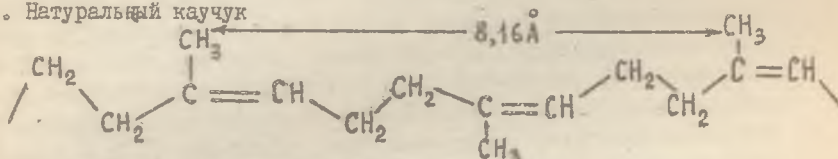
Часто, особенно при наличии двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в цепи, состоящей из одинаковых мономеров, наблюдается различная пространственная

конфигурация в их взаимном расположении. Например, каучук и гуттаперча имеют одно и то же строение /построены из одинаковых мономеров C_5H_8 /, но обладают разными конфигурациями: натуральный каучук - цис-конфигурацией, гуттаперча - транс-конфигурацией. Свойства каучука и гуттаперчи существенно различны. Особенности строения каучука и гуттаперчи видны из таблицы, где, кроме того, приведено строение еще нескольких распространенных полимеров.

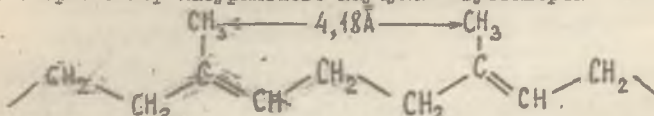
Таблица

Строение каучука и гуттаперчи

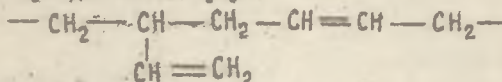
1. Натуральный каучук



2. Стереизомер натурального каучука - гуттаперча



3. На - бутадиеновый каучук



4. Бутадиен - стирольный каучук

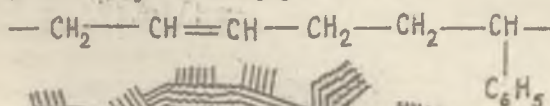


Рис.3. Модель структуры линейного полимера.

Наряду с линейными полимерами /мономеры соединены в одну линию/ существуют трехмерные полимеры. Они возникают в том случае, если мономеры могут сцепляться более чем по двум местам.

Трехмерные полимеры, в отличие от линейных, не обладают эластичностью.

Эластичность — одно из основных свойств линейного полимера. Она обусловлена тем, что в полимере возможно вращение одной части молекулы относительно другой около направления единичной связи /например С-С/ в весьма широких пределах. Тепловое движение атомов в молекуле приводит к тому, что равновесная форма молекулы будет представлять собой клубок. Если в молекуле будут иметься большие боковые группы, то свобода вращения отдельных частей молекулы уменьшится, и клубок будет менее компактным. При растяжении до тех пор, пока молекула не развернута, она удлиняется очень легко. Молекула, растянутая до предела, обладает алмазной жесткостью, что связано с исключительной жесткостью межатомных расстояний. Так, расстояние (С-С) = 1,54 Å°, (С=C) = 1,34 Å°, (С≡С) = 1,20 Å°, характерны для всех веществ и почти не изменяются при любом механическом воздействии.

Вероятность находиться в вытянутом состоянии для полимерной молекулы очень мала, поэтому после прекращения растяжения молекула стремится под действием беспорядочных тепловых движений вернуться к самой наивероятней конфигурации, характеризующейся значительным искривлением и свертыванием цепи. Необходимо отметить, что в полимере содержатся не изолированные цепи, а плотная масса беспорядочно переплетенных цепных молекул, притягивающих друг друга молекулярными /ван-дер-ваальсовскими/ силами. Такое взаимодействие затрудняет свободу движения отдельных молекул и в целом ограничивает эластичность.

Группой академика В.А.Каргина была предложена модель структуры линейных полимеров, хорошо объясняющая почти все опытные факты. Сущность ее в следующем: в полимере пачки сталкиваются и обгибают друг друга и представляют собой систему спутанных пачек /рис.3/.

Следует отметить, что в пачку входят молекулы разной длины, как бы продолжая друг друга / в полимере всегда есть набор молекул разных молекулярных весов/. Внутри пачки имеется известный порядок в расположении осей молекул, однако вдоль цепи имеет место произвольный сдвиг одной молекулы относительно другой; кроме того, активные группы в молекулах расположены хаотично относительно плоскости, перпендикулярной оси пачки. Другими словами, в таком полимере отсутствует строго периодическое расположение атомов и

пространстве. Полимер, в отличие от кристалла, представляет собой аморфное вещество, обладающее лишь ближним порядком.

Однако, экспериментально установлено, что некоторые полимеры, например, натуральный каучук, при растяжении частично переходят в кристаллическое состояние. Это объясняется тем, что по длине пачки довольно часто встречается область повышенной упорядоченности. В этих областях расположение звеньев молекул близко к кристаллическому, отличается от него, в основном, произвольными угловыми поворотами звеньев в плоскости, перпендикулярной оси пачки /рис.4/.

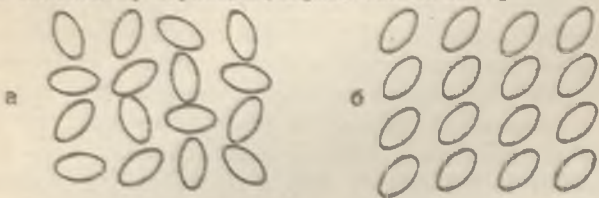


Рис.4. Сечение пачки: а) нерастянутый каучук, ближний порядок; б) растянутый каучук, дальний порядок.

Электронно-микроскопические исследования дают длину таких областей порядка 100 – 200 Å°. При растяжении в этих областях происходят небольшие азимутальные повороты отдельных звеньев, приводящие к появлению дальнего порядка в такой области, то есть полимер частично переходит в кристаллическое состояние. Указанные перегруппировки идут между звеньями одной цепи, цепь вся в целом сохраняет своих соседей. Переход в упорядоченное состояние наиболее вероятен для тех областей, оси которых совпадают с направлением растяжения, это приводит к тому, что образовавшиеся кристаллики ориентируются вдоль этого направления; образец, как говорят, обладает текстурой.

В заключение укажем еще ряд интересных свойств полимерного вещества, относящихся непосредственно к каучуку. При обработке каучука на вальцах к его молекулам по месту некоторых двойных связей присоединяется кислород, затем это кислородное соединение распадается. В результате такой обработки, называемой пластификацией, каучук переходит из эластического состояния в пластическое. В таком состоянии каучук легко обрабатывается /формируется, раскатывается в ленту и т.п./. Эластичность каучука легко восстановить, если нагреть его с серой /вулканизировать/. При этом атомы серы присоединяются по месту двойных связей, образуя "мостики" с соседними мо-

лекулами каучука. Мостики фиксируют некоторые участки молекул каучука, другие участки остаются независимыми, обеспечивая высокую эластичность полученного материала /резины/. При увеличении количества серы сетка "мостиков" становится густой, образуя жесткий трехмерный каркас — материал теряет эластичность /эбонит/.

4. Рассеяние рентгеновских лучей высокополимерами

Рентгеноструктурное исследование высокополимеров обладает рядом особенностей, отличающих его от исследования кристаллов.

Как уже говорилось, при комнатной температуре большинство высокополимеров находится в аморфном состоянии. Это значит, что линейная цепь имеет сложную конфигурацию, в которой отдельные мономерные звенья образуют друг с другом различные углы, и в целом образец представляет собой клубок перепутанных пачек полимерных молекул. Если такой образец освещать рентгеновскими лучами, то может показаться, что на рентгенограмме не должно быть дифракционных отражений: ведь все молекулы расположены по отношению к лучу и друг к другу совершенно беспорядочно. Однако это не так.

Для аморфного полимера, как и для жидкости, характерно наличие "ближнего порядка". Это значит, что в веществе нет "дальнего порядка", но около каждой частицы ее ближайшие соседи расположены вокруг нее на приблизительно одинаковых расстояниях. Другими словами, для аморфного вещества существуют расстояния α между рассеивающими частицами, которые в данном теле встречаются чаще, чем другие. Например, такими расстояниями будут межатомные внутримолекулярные расстояния в мономере или расстояния, соответствующие длине связи двух мономеров в линейную цепь.

Теория доказывает, что при рассеянии рентгеновских лучей веществами, обладающими "ближним порядком", возникает дифракционная картина. Дифракционные максимумы получаются сильно размытыми, их положения можно определить по формуле, аналогичной формуле Вульфа-Бреггов:

$$2\alpha \sin \theta = n\lambda, \quad (20)$$

где α — наиболее часто встречающееся расстояние между частицами, n — порядок отражения. Если в веществе существует несколько значений α , то картина еще более размывается.

На практике дифракционная картина, получаемая при рассеянии рентгеновских лучей жидкостями или аморфным полимером, состоит из одного максимума ($n = 1$) около центрального пятна. При съемке на

плоскую пленку в монохроматическом свете наблюдается диффузионное кольцо, называемое гало. Наличие гало является одним из характерных признаков аморфности вещества. Зная расстояние "образец-пленка", можно по среднему диаметру гало из формулы (20) найти расстояние для ближнего порядка в образце. Для высокополимера /в частности, для каучука/ это расстояние представляет среднее расстояние между мономерами в одной цепи и между соседними мономерами разных цепей.

Как было показано в теоретической части, при растяжении натурального каучука наблюдается кристаллизация. Образовавшиеся кристаллы каучука имеют почти ромбическую сингонию, параметры ячейки (Å): $a = 8,9$; $b = 8,2$; $c = 12,6$. Своей длинной осью кристаллы направлены по направлению растяжения /такую преимущественную ориентировку кристаллов в образце называют текстурой/.

При рассеянии рентгеновских лучей растянутым каучуком дифракционная картина будет в виде точек, аналогичных пятнам лауэграммы /точнее, рентгенограммы вращения/, так как при растяжении кристаллизуется не весь каучук, дифракционные пятна видны на фоне гало от оставшейся аморфной части образца.

5. Описание эксперимента и задание

Цель настоящей работы – получение и сравнение рентгенограммы нерастянутого и растянутого натурального каучука.

При выполнении работы используется камера типа Лауэ с несколько большим расстоянием "объект-пленка", чем в камере Лауэ с монокристаллом. Техника работы с камерой и методика получения рентгенограммы такие же, как в работе "Получение и расшифровка лауэграммы".

Заряженная камера устанавливается к окошку рентгеновской трубки Cu /или Ni /. Правильность установки проверяется наличием "зайчика" на флюоресцирующем экране в задней части камеры. Экспозиция для нерастянутого каучука при $V = 30 \text{ кВ}$; $i = 10 \text{ мА}$ равна 1,5 часа. Экспозиция растянутого образца в тех же условиях – 2–2,5 часа. Образец вырезается из куска каучука в виде тонкой полоски $30 \times 5 \times 1 \text{ мм}$. Образец крепится в специальном держателе. Величина деформации растянутого образца должна быть максимальной.

6. Оформление работы

К краткому конспекту теоретической части работы прилагаются две рентгенограммы, показывающие аморфное состояние каучука и его кристаллизацию при растяжении. Для аморфного каучука по формуле (20) вычислить среднее расстояние между рассеивающими звеньями.

Брегговский угол θ рассчитать по среднему диаметру диффузионного кольца /гало/ /рис.5/.

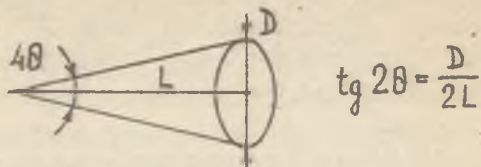


Рис.5. Схема образования и расчета гало.

В кристаллических твердых телах максимальна вероятность нахождения атомов вблизи узлов кристаллической решетки, находящихся друг от друга на совершенно определенных расстояниях. Поэтому в кристаллах существует корреляция между положениями сколь угодно удаленных /в пределах одного монокристалла/ атомов, т.е., кроме ближнего, существует и дальний порядок.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дать определение ближнего и дальнего порядка. Существует ли взаимосвязь между ближним и дальним порядком?
2. Рассказать о взаимосвязи механических свойств полимеров с их микроструктурой.
3. Каков механизм появления дальнего порядка при деформировании полимера?
4. Объяснить изменения дифракционной картины деформированного полимера по сравнению с недеформированным.
5. Что такое гало? Вскрыть взаимосвязь дифракционной картины /гало/ с микроструктурой материала:
6. Дать определение относительной радикальной функции распределения, радикальной функции атомной плотности.
7. В чем заключается различие и сходство кривых функций радиального распределения ледяных твердых тел?