

УДК 541.64

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ И ИХ МЕМБРАН

© В.М. Поликарпов, С.И. Лазарев, Ю.М. Головин, Д.С. Лазарев

Ключевые слова: высокомолекулярные соединения; идентификация структуры; некристаллическая фазовая компонента.

Приводится описание метода для идентификации некристаллических фаз любых полимерных систем, в т. ч. полимерных полупроницаемых мембран. Методика состоит из следующих этапов: определение трехмерных координат атомов в пространстве исходя из знания априори конформационного строения макромолекулы исследуемого соединения; идентификация всех межатомных расстояний в молекуле на основе имеющихся знаний о координатах атомов разного типа; расчет по формуле Дебая с учетом «веса фактора» имеющихся межатомных расстояний и рассеивающей способности всех атомов, входящих в единичную молекулу в заданном диапазоне дифракционных углов. Общая дифракционная кривая для некристаллической компоненты лучше всего получается при использовании формулы Дебая для внутримолекулярного рассеяния при моделировании фрагмента макромолекулы с ближайшим окружением.

ВВЕДЕНИЕ

Современные представления о структуре высокомолекулярных соединений характеризуются все большим отходом позиций исследователей от двухфазной (аморфно-кристаллической) модели. В ряде полимерных систем и мембранах, в т. ч. и гибко цепных, обнаружены промежуточные уровни организации между истинно кристаллическим и аморфным, называемые мезофазами. Подобные структуры могут сосуществовать с другими фазами в частично-кристаллическом материале. Соответственно, заметно преумножается комбинаторика возможных фазовых переходов.

Проблема идентификации надмолекулярной структуры полимеров является ключевой как при исследовании существующих, так и при создании новых полимерных материалов. Это касается, прежде всего, вопросов молекулярного и надмолекулярного строения, фазового состава с учетом возможности существования полимера в мезоморфном состоянии, характера упаковки его цепей и частичного разупорядочения макромолекул.

Основным и прямым методом изучения структуры вещества является рентгеноструктурный анализ. Но, если для идентификации кристаллических структур этот метод давно и успешно применяется, то аналогичный анализ некристаллических тел, а также некристаллических фазовых составляющих частично кристаллических веществ вызывает большие затруднения и не всегда возможен. В основном успехи в изучении некристаллических фаз достигнуты лишь в работах, посвященных изучению соединений с молекулами сферического строения [1–3]. Это, на наш взгляд, объясняется тем, что в случае молекул более сложного строения анализ структуры довольно сложен, т. к. функция радиального распределения (ФРП) показывает большое количество внутримолекулярных и межмолекулярных расстояний, среди которых могут находиться еще и

ложные максимумы, связанные с особенностями расчетов функции радиального распределения.

В данной работе представлен оптимальный, по нашему мнению, подход по анализу и идентификации некристаллических фаз полимеров путем построения расчетной кривой на основе принципов Дебая с привлечением ФРП [2].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН 3.0 (съемка в режиме «на прохождение», с модернизированной коллимацией). Использовалось отфильтрованное CuK_α -излучение. Измерения велись в интервале дифракционных углов $2\theta = 1^\circ\text{--}90^\circ$, в ряде случаев до 150° . Для выявления слабых рефлексов запись спектров осуществляли ступенчато с большими временами накопления. Периодически для проверки правильности юстировки гониометра проводили запись эталонов (монокристалла пентаэритрита – при съемке «на прохождение»). Полученные трижды дифрактограммы от каждого образца обрабатывались статистически при помощи программы Microcal Origin для определения средних значений интегральной интенсивности рефлексов.

Для анализа некристаллических фазовых компонентов рассчитывалась ФРП по традиционной методике, но в современной компьютерной версии [3], включающей несколько стадий:

- получение исходной дифрактограммы;
- внесение необходимых поправок для нахождения истинной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей;
- нормировка экспериментальной кривой интенсивности;
- непосредственный расчет функции радиального распределения по формуле

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0(r) + \frac{2 \cdot r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin(sr) ds, \quad (1)$$

где $s = 4 \cdot \pi \cdot \sin(\Theta)/\lambda$, Θ – угол рассеяния, λ – длина волны излучения; r – радиус сферического слоя, в толще которого от r до $r+\Delta r$ находятся рассеивающие атомы; $\rho(r)$ – атомная плотность; $\rho_0(r)$ – средняя атомная плотность [3].

Нормировка экспериментальной кривой проводилась в соответствии с методиками, предложенными в [3]. Результаты расчетов анализировались и сопоставлялись с экспериментальными данными. Для расчетов применялась специально созданная программа, которая учитывала все необходимые рентгеновские поправки и была построена с учетом специфики расчета методом функции радиального распределения. Компьютерные расчеты этим методом отработывались на модельных некристаллических веществах, аморфных сплавах и лишь затем использовались для анализа полимерных систем [2].

Для идентификации некоторых некристаллических фазовых составляющих, а также для сопоставления полученных результатов с данными, полученными на основе расчета методом функции радиального распределения, решалась обратная задача. Для этого моделировалась дифрактометрическая кривая на основе имеющихся представлений о конформационном строении и среднем межмолекулярном расстоянии, которая затем сопоставлялась с экспериментальной.

Применена методика анализа систем со сложными молекулами (МИРФИП), в основе которой лежит использование хорошо известной формулы Дебая.

Расчетная процедура включала несколько этапов:

- определение трехмерных координат атомов в пространстве исходя из знания априори конформационного строения макромолекулы исследуемого соединения (на данной стадии применялись программы, обеспечивающие конформационное моделирование на основе принципа Борна–Оппенгеймера);
- идентификация всех межатомных расстояний в молекуле на основе имеющихся знаний о координатах атомов разного типа;
- расчет по формуле Дебая с учетом «веса фактора» имеющихся межатомных расстояний и рассеивающей способности всех атомов, входящих в единичную молекулу в заданном диапазоне дифракционных углов (стандартные расчеты проводились для диапазона дифракционных углов $\Theta = 0-60^\circ$), завершающийся внесением необходимых поправок на поглощение, поляризацию и т. д. Основными формулами являлись для расчета внутримолекулярного рассеяния [3]:

$$I_{\text{вн}} = \sum_i^n \sum_k^n f_i f_k \frac{\sin(sr_{ik})}{sr_{ik}} \quad (2)$$

и для расчета межмолекулярного рассеяния [3]:

$$I_{\text{меж}} = F_a^2(s) \frac{\sin(sR)}{sR}, \quad (3)$$

где $F_a^2(s) = \sum_i^n \sum_k^n f_i f_k \cdot \frac{\sin(s \cdot R_{0k})}{s \cdot R_{0k}}$; $s = 4 \cdot \pi \cdot \sin(\Theta)/\lambda$,

здесь $I_{\text{вн}}$, $I_{\text{меж}}$ – интенсивности рассеяния рентгеновских лучей; f_i , f_k – атомные амплитуды рассеяния; Θ – дифракционный угол; λ – длина волны рентгеновского излучения; r_{ik} – расстояние между соответствующими атомами; R_{0k} – расстояние от центрального атома молекулы, принятого за центр отчета, до атома с индексом k ; R – среднее межмолекулярное расстояние.

Далее производится расчет общей интенсивности рассеяния:

$$I_{\text{общ}} = z I_{\text{меж}} + I_{\text{вн}}, \quad (4)$$

где z – координационное число (число ближайших соседних молекул).

Второе слагаемое в этом уравнении определяет долю интенсивности, вносимой каждой молекулой в отдельности, первое – долю интенсивности рассеяния молекул при наличии интерференции между ними.

Далее осуществлялось сопоставление полученных результатов с экспериментом и проводилась окончательная идентификация структуры некристаллических фазовых компонентов.

Предлагаемая методика была оформлена в виде программы [4], способной выдавать результаты как в графическом виде, так и в виде файла данных формата ASCII для возможной (в случае необходимости) последующей обработки итоговых данных в стандартных аналитических программах типа Excel, ORIGIN и др.

Образцы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) различались технологией изготовления [5] и исследовались в виде порошков, пленок, волокон и пластин толщиной 1,0–1,5 мм.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В ходе выполнения работы на основе расчетных и экспериментальных данных были установлены основные особенности использования принципов Дебая для высокомолекулярных соединений.

Кривая рассеяния любого аморфного полимера может быть условно разбита на три составляющие: первая область дифракционных углов содержит в основном информацию о межмолекулярном рассеянии, вторая – соответствует внутримолекулярному рассеянию, третья – межатомному рассеянию в веществе.

Анализ функции $I_{\text{вн}}$ (см. формулу 2) с учетом строения больших молекул показал, что:

1) для четкого разделения диффузных максимумов только для межатомного и полностью внутримолекулярного рассеяний рентгеновских лучей по формуле (1) [6–8] необходимо селективное использование расстояний для одной молекулы (для межатомного рассеяния используются только кратчайшие межатомные длины связей, т. е. расстояния между двумя ближайшими соседними атомами, а для межмолекулярного рассеяния – вся комбинаторика межатомных расстояний). Данное теоретическое заключение было подтверждено экспериментально [9];

2) общий вид функции $I_{\text{вн}}$ при более 3–4 расстояниях, соответствующих внутрицепной периодичности, практически не зависит от длины макромолекулярной цепи, а происходит только увеличение общей интенсивности и небольшое смещение диффузных максимумов (рис. 1) в пределах $\Delta\Theta = 1^\circ$. Данное обстоятельство очень важно при расчетах, т. к. позволяет использовать

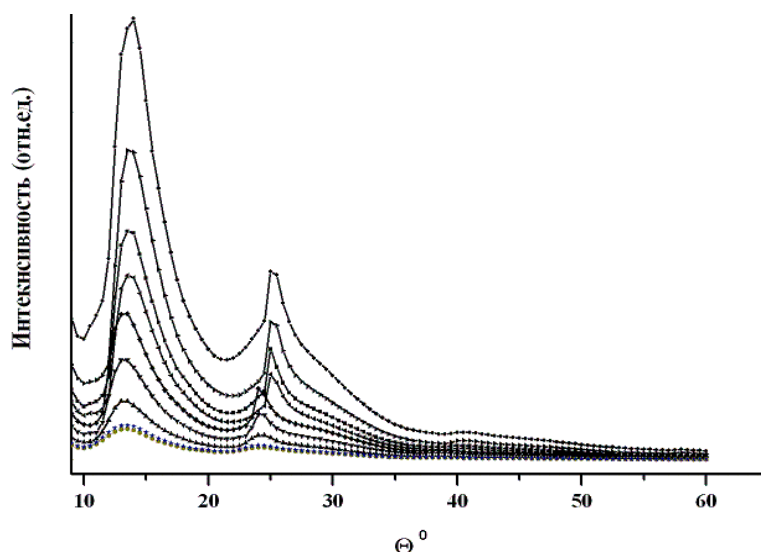


Рис. 1. График функции I_{BH} для одной молекулы полидиметилсилана (структурная формула $[-Si(CH_3)-]_n$) при увеличении длины макромолекулярной цепи. Снизу вверх кривые соответствуют количеству атомов кремния в моделях фрагментов молекулы, а именно: 8, 9, 14, 23, 33, 42, 52, 70, 104

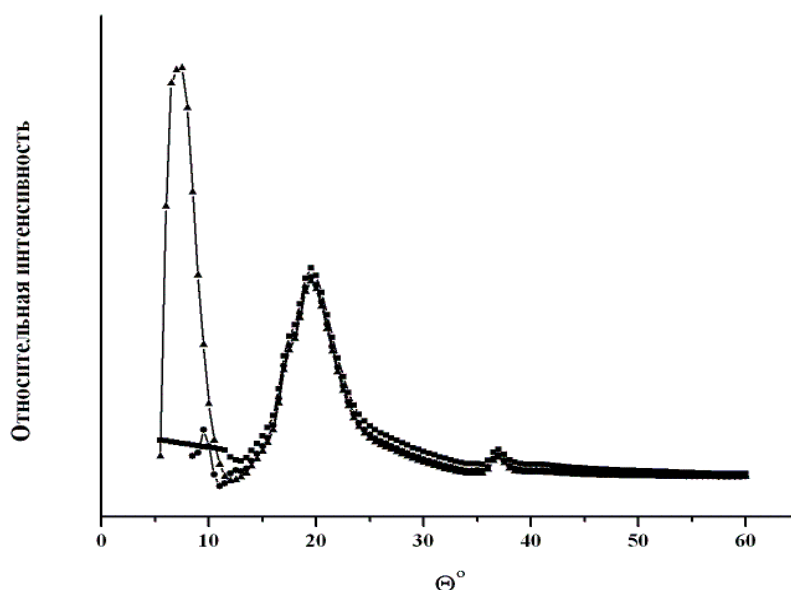


Рис. 2. График функции $I_{полн.}$ по первой методике расчета полной дифрактограммы для фрагмента мелкодисперсного ПТФЭ (структурная формула $[-CF_2-CF_2-]_n$), с числом атомов в молекуле (C-32, F-64, H-2). Снизу вверх коэффициент z (см. формулу 4) для приведенных кривых соответственно равен: 1, 20, 40

сравнительно малые модели фрагментов макромолекулярных цепей, что существенно экономит расчетное время.

Использование МИРФП при структурном анализе высокомолекулярных соединений, содержащих одну некристаллическую фазовую компоненту, показало большую эффективность применения данного метода [2]. Следующим этапом исследований был анализ структуры мелкодисперсного политетрафторэтилена, имеющий на дифрактометрической кривой ряд диффузных максимумов в разных углах дифракции. При этом особые надежды по расшифровке некристаллической структурной компоненты МПТФЭ возлагались на МИРФП, т. к. обычные экспериментальные методы

структурного анализа в данном случае были малоэффективны.

Было проведено рентгенографическое исследование оригинальных образцов с различной предысторией на основе мелкодисперсного ПТФЭ. Аморфная составляющая данного полимера состоит из трех диффузных максимумов [10], расположенных, соответственно, в области углов 2Θ : 12° – 20° , 30° – 50° и 75° – 95° (рис. 1) и не отвечающих кристаллической фазе МПТФЭ [11–13].

Согласно литературным данным [10], структура МПТФЭ характеризуется двумерной гексагональной упаковкой ориентированных макромолекул с параметром $a = 0,5685$ нм, конформация которых близка к спирали 15/7 (рис. 2). Эта конформация очень близка к

виду плоского транс-зигзага, как это, например, реализуется в полиэтилене.

Природа возникновения некристаллических максимумов была проанализирована с помощью МИРФП.

Кривая рассеяния любого аморфного полимера может быть условно разбита на три составляющие: первая область дифракционных углов содержит в основном информацию о межмолекулярном рассеянии, вторая – соответствует внутримолекулярному рассеянию, третья – межзатомному рассеянию в веществе.

С учетом вышеизложенных особенностей расчета впервые были опробованы две различные методики расчета полной дифракционной кривой, т. е. включающей межзатомное, внутримолекулярное и межмолекулярное рассеяние рентгеновских лучей.

Первая методика: расчет внутримолекулярной интенсивности рассеяния по классическим формулам Дебая (формулы 2–4). Как видно из рис. 3, соотношение интенсивностей рентгеноаморфных пиков не соответствует экспериментальным данным. Возникает необходимость введения дополнительных коэффициентов.

Межмолекулярное рассеяние, рассчитанное по формуле 3, не учитывает сложное строение макромолекулярных цепей. Как видно из расчетов, данные вычисления приводят как к неправильному отношению интенсивностей, так и к неправильному положению диффузных максимумов на расчетной кривой, не согласующейся с экспериментальными данными.

Вторая методика расчета предполагает два варианта введения дополнительных расстояний в формуле 2, а именно:

вариант первый: расчет полной интенсивности рассеяния только по формуле (2), с добавлением дополнительных средних межмолекулярных расстояний, полученных с помощью функции радиального распределения электронной плотности.

вариант второй: расчет полной интенсивности рассеяния по формуле 2, заложив в модель исходную структуру нескольких молекул с межмолекулярными расстояниями, также полученных с помощью функции радиального распределения электронной плотности.

Расчетные дифрактограммы (рис. 3–5) сравнивались с экспериментальными, что позволило сделать следующий вывод: расчет дифракционной картины непосредственно по классическим формулам Дебая (вариант 1) напрямую не применим для получения расчетных дифракционных кривых из-за особенности строения полимеров. Наиболее точное совпадение экспериментальных данных с расчетными подтверждается последним методом (вариант 2).

Стоит заметить, что изначально расчетные формулы Дебая создавались для низкомолекулярных соединений, в основном со сферическими молекулами. Для полимерных цепей с различной конформацией данный подход не дает адекватных результатов. При этом среднее межмолекулярное расстояние вводится с использованием ФРР. Данный вариант расчета дает наиболее точное совпадение межугловых расстояний (2Θ) для расчетных и экспериментальных кривых и соотношения интенсивностей для межмолекулярных и внутримолекулярных диффузных максимумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что для анализа некристаллических фаз и их мембран при помощи МИРФП достаточно проводить расчеты по формуле Дебая для внутримолекулярного рассеяния рентгеновских лучей, используя расстояния, полученные при компьютерном моделировании макромолекулярных фрагментов с ближайшим их окружением. Межмолекулярные расстояния в компьютерных расчетах получали с помощью ФРР.

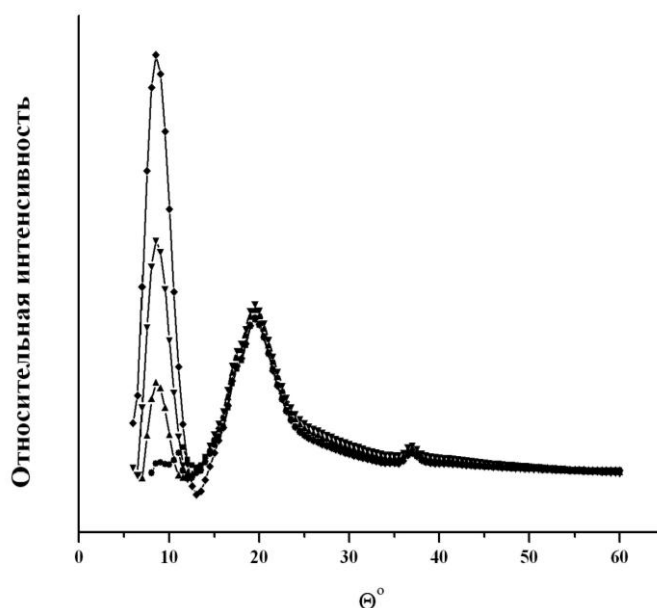


Рис. 3. График функции $I_{\text{полн}}$ по второй методике расчета (вариант А) полной дифрактограммы для фрагмента мелкодисперсного ПТФЭ, с числом атомов в молекуле (С-32, F-64, H-2). Снизу вверх число вводимых межмолекулярных расстояний для приведенных кривых соответственно равны: 100, 200, 300, 400, 500, при общем числе внутримолекулярных расстояний в одном фрагменте, равном 4753

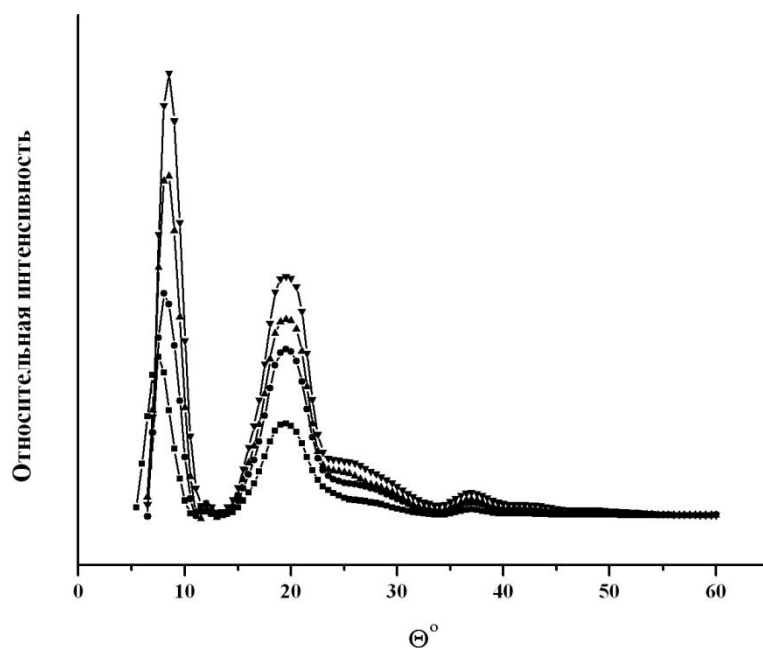


Рис. 4. График функции $I_{\text{полн.}}$ по второй методике расчета (вариант Б) полной дифрактограммы для фрагмента мелкодисперсного ПТФЭ, с числом атомов в молекуле (С-32, F-64, Н-2). Снизу вверх для приведенных кривых общее число фрагментов составляет соответственно: 3, 5, 6, 7

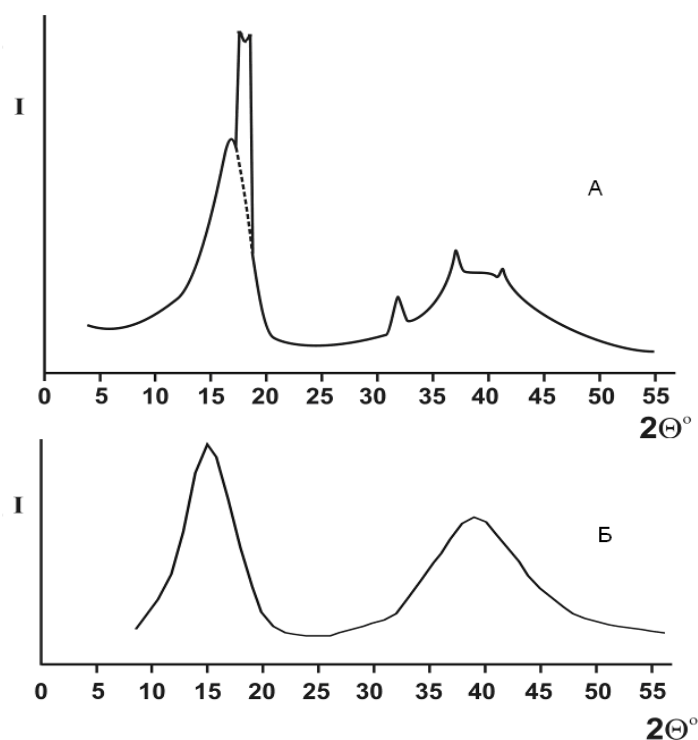


Рис. 5. Полная дифракционная картина для расчетной некристаллической составляющей мелкодисперсного ПТФЭ (внизу) в сравнении с экспериментом

ЛИТЕРАТУРА

1. Костенко М.Г., Ремпель А.А., Шарф С.В., Лукоянов А.В. Близкий порядок в неупорядоченных оксидах, карбидах и нитридах переходных металлов со структурой B1 // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 4. С. 625-638.
2. Поликарпов В.М. Переход «порядок – беспорядок» в кремний-, германий- и борсодержащих полимерах и их органических аналогах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2003.
3. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. шк., 1971. С. 48-171.
4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2009610660. Идентификация микро- и нанофаз полимеров / В.М. Поликарпов, В.С. Быстрицкий.

5. Авторское свидетельство № 1775419, МПКС 08 I 11/04. Способ переработки отходов политетрафторэтилена / Цветников А.К., Уминский А.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения АН СССР. № 4772647/05; заявл. 10.09.90; опубл. 15.11.92. Бюл. № 42. 4 с.: ил.
6. Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антипов Е.М., Платэ Н.А. Рентгенографическая характеристика и фазовый состав фуллерена // Доклады РАН. 2000. Т. 374. № 11. С. 74-78.
7. Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антипов Е.М. Особенность рентгенографического фазового состава фуллерена C60 // Высокомолек. соед. 2001. Т. А 43. № 11. С. 1933-1940.
8. Поликарпов В.М., Королев Ю.М., Антипов Е.М. Расчет структуры некристаллических компонентов некоторых полимеров // Высокомолек. соед. М., 2002. Т. А 44. № 12. С. 2111-2116.
9. Поликарпов В.М., Королев Ю.М., Антипов Е.М. Теоретический анализ структуры изотропного поливинилтриметилсилана // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2002. Т. 7. Вып. 1. С. 29-31.
10. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М. и др. Рентгенографический фазовый анализ политетрафторэтилена // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 651-656.
11. Быстрицкий В.С., Мищенко С.В., Поликарпов В.М., Головин Ю.М. Особенности идентификации некристаллических микро- и наноструктур в полимерах // Вестник ТГТУ. 2008. Т. 14. № 3. С. 670-679.
12. Поликарпов В.М., Головин Ю.М., Егоров А.А., Дмитриев А.О. Оригинальный подход к исследованию строения некристаллических фаз на примере мелкодисперсного политетрафторэтилена // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2006. № 3 (5). С. 131-137.
13. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 856 с.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания №2014/219, код проекта 1222.

Поступила в редакцию 14 апреля 2015 г.

Polikarpov V.M., Lazarev S.I., Golovin Y.M., Lazarev D.S. METHOD OF RESEARCH OF AMORPHOUS PHASES OF POLYMER SYSTEM AND THEIR MEMBRANES

A description of the method for identification of amorphous phases of any polymer systems, including polymeric semi-permeable membranes is given. The method comprises the following steps: determining three-dimensional coordinates of the atoms in space, based on a priori knowledge of the conformational structure of macromolecules of tested compound; identification of all interatomic distances in the molecule on the basis of existing knowledge about the coordinates of the atoms of a different type; the calculation of the Debye formula taking into account the "weight factor" having available interatomic distances and scattering abilities of all constituent atoms in a single molecule within a predetermined range of diffraction angles. General diffraction curve for amorphous components is best obtained by use of the Debye formula for the intramolecular scattering in the simulation of a fragment of the macromolecule with the nearest surroundings.

Key words: high-molecular compounds; identification of structures; amorphous phase component.

Поликарпов Валерий Михайлович, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Polikarpov Valeriy Mikhaylovich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor, Professor of Physics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Лазарев Сергей Иванович, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой прикладной геометрии и компьютерной графики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Sergey Ivanovich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Doctor of Technics, Professor, Head of Applied Geometry and Computer Graphics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Головин Юрий Михайлович, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Golovin Yuriy Mikhaylovich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Candidate of Chemistry, Associate Professor, Associate Professor of Physics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Лазарев Дмитрий Сергеевич, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, студент, кафедра прикладной геометрии и компьютерной графики, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Dmitriy Sergeevich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Student, Applied Geometry and Computer Graphics Department, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru