

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР В ПОЛИМЕРАХ

В.С. Быстрицкий¹, С.В. Мищенко², В.М. Поликарпов¹, Ю.М. Головин¹

*Кафедры: «Физика» (1), «Автоматизированные системы и приборы» (2),
ГОУ ВПО «ТГТУ»*

Ключевые слова и фразы: ИК-спектроскопия; компьютерное моделирование; некристаллическая фаза полимеров; полиметилентетраметилдисилен; политетрафторэтилен; полиэтилен; полиэтилентетраметилдисилен; рентгеноструктурный анализ.

Аннотация: Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и дополнительными расчетными методами исследованы некристаллические фазовые составляющие ряда полимеров: полиэтилена, мелкодисперсного политетрафторэтилена, полиэтилентетраметилдисилена, а также полиметилентетраметилдисилена. С помощью нового способа идентификации некристаллических микро- и наноструктур в полимерах, учитывающего рассеяние рентгеновских лучей согласно Дебаю, а также современные положения макромолекулярного моделирования, идентифицировано строение вышеуказанных полимеров. Правильность полученных структурных параметров для мелкодисперсного политетрафторэтилена, полиэтилентетраметилдисилена и полиметилентетраметилдисилена проверялась путем построения полной расчетной дифрактограммы, для некристаллических фазовых компонентов.

Современные представления о структуре высокомолекулярных соединений характеризуются все большим отходом позиций исследователей от двухфазной (аморфно-кристаллической) модели. В ряде полимерных веществ, в том числе и гибкоцепных, обнаружены промежуточные уровни организации между истинно кристаллическим и аморфным, называемые мезофазами. Соответственно заметно расширяется комбинаторика возможных фазовых переходов.

Имеющиеся известные примеры разных фазовых состояний в элементарно-органических полимерах заставляют с особым вниманием относиться к вопросам, связанным с точной идентификацией таких форм, для чего требуются новые расчетные методы рентгеноструктурного анализа для некристаллических объектов.

Как известно, основным и прямым методом изучения структуры любого соединения является метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Но, если для идентификации кристаллических структур этот метод давно и успешно применяется, то аналогичный анализ некристаллических тел, а также некристаллических фазовых составляющих твердых тел вызывает большие затруднения и не всегда успешен.

Стоит отметить, что данная проблема очень актуальна в последнее время, так как появились многие материалы нового поколения, имеющие рентгеноаморфное строение (размер кристаллитов соизмерим с нанорасстояниями), обладающие уникальными свойствами. Их исследования невозможны без изучения их структурных особенностей, однако имеющиеся методы идентификации структуры не позволяют производить соответствующие оценки. К таким объектам относятся многие газоразделительные мембранные полимеры (например, поливинилтриметилсилан, обладающий свойствами разделения газофазных фракций кислород-азот). Их свойства напрямую связаны с особенностями их структуры, однако эффективного аппарата для идентификации подобных структур до сих пор не существует.

На создание эффективного метода для идентификации любых некристаллических и нанокристаллических структур и направлены последние наши исследования.

Одной из разновидностей метода РСА, эффективно применяемой для анализа неупорядоченных систем, является построение и анализ функции радиального распределения (ФРР), показывающей возможные расстояния в веществе. Данный подход является, по существу, единственным в настоящее время методом изучения структуры аморфных веществ и жидкостей. Однако в случае молекул более сложного строения (макромолекул) анализ структуры довольно сложен, так как функция радиального распределения показывает большое количество внутримолекулярных и межмолекулярных расстояний, среди которых могут находиться еще и ложные максимумы, связанные с особенностями расчетов функции радиального распределения.

Нами разрабатывается методика расчета некристаллических фазовых компонентов (МРНФК) для структурного анализа полимерных систем, имеющих разное число фаз и разное химическое строение макромолекулярных цепей с использованием как традиционной методики расчета ФРР, так и с помощью впервые созданного МРНФК для полимеров [3], учитывающего принципы рассеяния рентгеновских лучей согласно Дебаю, а также современные положения макромолекулярного моделирования. В основу данного метода входит известная формула Дебая для внутримолекулярного рассеяния рентгеновских лучей

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

где $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$; I – интенсивность рассеяния излучения рентгеновских лучей; f_i, f_k – атомные амплитуды рассеяния рентгеновских лучей; θ – дифракционный угол; λ – длина волны рентгеновского излучения; r_{ik} – расстояния между соответствующими атомами.

Межмолекулярная составляющая рассчитывалась по формуле

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

где $F_a^2(s) = \sum_i \sum_k f_i f_k \frac{\sin sR_{0i}}{sR_{0i}} \frac{\sin sR_{0k}}{sR_{0k}}$; $F_a(s)$ – атомный фактор рассеяния рентгеновских лучей; R_{0n} – расстояние от центрального атома молекулы, принятого за центр отчета, до атома с индексом n ; θ – угол отражения; \bar{R} – среднее межмолекулярное расстояние, полученное методом радиального распределения, с учетом поправки на симметрию молекулы.

Вся расчетная процедура включает несколько основных этапов:

1) 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 с заданными постоянными связями и энергиями);

2) идентификация всех межатомных расстояний в молекуле на основе имеющихся знаний о координатах атомов с учетом типа атомов;

3) непосредственные расчеты интенсивностей внутримолекулярного рентгеновского рассеяния для имеющихся межатомных расстояний и рассеивающей способности всех атомов, завершающиеся внесением необходимых поправок на поглощение, поляризацию и т.д.;

4) расчет интенсивности межмолекулярного рентгеновского рассеяния с учетом соответствующих поправок;

5) получение полной кривой интенсивности, включающей внутримолекулярное и межмолекулярное рассеяние;

6) непосредственный анализ и обработка итоговых данных в стандартных аналитических программах типа EXCEL, ORIGIN и др. с вычетом фонового рассеяния и сопоставление полученных результатов с экспериментальными.

Помимо расчетных методов использовались и экспериментальные методы исследования. Рентгеноструктурные исследования образцов проводили в режиме на прохождение и отражение в разных диапазонах углов дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0, с компьютерной обработкой полученной информации.

В качестве объектов исследования использовались промышленный полиэтилен (ПЭ) с $M_n = 5 \cdot 10^5$, мелкодисперсный политетрафторэтилен (МПТФЭ) [1], полиэтилентетраметилдисилан (ПЭТМДС) с $M_n = 2,5 \cdot 10^4$ (структурная формула $[-Si(CH_3)_2-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-]_n$), полиметилентетраметилдисилан (ПМТМДС) с $M_n = 2,5 \cdot 10^4$ (структурная формула $[-Si(CH_3)_2-Si(CH_3)_2-CH_2-]_n$).

Образцы мелкодисперсного МПТФЭ были представлены, в зависимости от технологии изготовления, в виде порошка, пленок, волокон и пластин толщиной 1...1,5 мм.

ИК-спектры поглощения образцов ПМТМДС и ПЭТМДС, синтезированные в институте нефтехимического синтеза РАН, регистрировали на спектрометре Перкин–Элмер 599 в интервале частот 4000...400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде пленок, полученных горячим прессованием между двух стекол бромистого калия или из раствора в *o*-ксилоле путем нанесения его на стекло КВг. При подготовке образца ПЭТМДС после выпаривания растворителя в пленке оставались мелкие частички полимера, что повлияло на качество ИК-спектра, однако полученный спектр позволил провести анализ характерных полос поглощения.

Впервые анализ сложных систем на основе метода расчета некристаллических фазовых компонентов был применен и отработан для высокомолекулярного фуллерена C_{60} , обладающего почти 100 % кристаллическостью и хорошо охарактеризованной кристаллической структурой. Исследовались соединения, полученные в институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, г. Н.–Новгород, и институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, с чистотой не ниже 97 %.

Полученные результаты сводятся к следующему. Экспериментальный дифрактометрический анализ высококристаллических образцов C_{60} указал на существование в области углов $\theta = 18...50^\circ$ двух диффузных максимумов неизвестного происхождения. В итоге было доказано, что диффузное рентгеновское рассеяние в данном интервале дифракционных углов вызвано дифракцией рентге-

новских лучей на одиночных нескоррелированных молекулах фуллерена C_{60} , которые, как выяснилось, всегда присутствуют даже в высококристаллическом материале. Фактор расходимости экспериментальных и расчетных данных не превысил 4 % [3, 4].

Эффективность использования данной методики была проверена и на ПЭ с $M_n = 5 \cdot 10^5$. Это соединение является практически полностью кристаллическим и обладает конформацией плоского транс-зигзага. По аналогии с фуллереном C_{60} было выдвинуто предположение, что данная область углов отвечает рассеянию на отдельных, нескоррелированных макромолекулах. Однако, поскольку изначально задать полное число атомов для макромолекулы ПЭ, как это было сделано в случае фуллерена C_{60} , невозможно, максимальное число атомов в одной молекуле составляло 1000 единиц. Расчеты подтвердили наше предположение о наличии в материале нескоррелированных макромолекул ПЭ (рис. 1). При этом ошибка в определении положения аморфного гало не превысила 7 %, что, на наш взгляд, свидетельствует о достаточно высокой эффективности предлагаемого подхода.

Следующим этапом исследований был анализ структуры мелкодисперсного политетрафторэтилена [1]. Стоит отметить, что данное соединение, имеющее еще торговое название тефлон – очень перспективное соединение для промышленности. При этом особые надежды по расшифровке некристаллической структурной компоненты МПТФЭ возлагались на МРНФК, так как 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 расположенных соответственно в области углов θ : 12...20°, 30...50° и 75...95° (рис. 2) и не отвечающих кристаллической фазе ПТФЭ.

Согласно литературным данным структура МПТФЭ характеризуется двумерной гексагональной упаковкой ориентированных макромолекул с параметром $a = 0,5685$ нм, конформация которых близка к спирали 15/7. Эта конформация очень близка к конформации плоского транс-зигзага, как это, например, реализуется в полиэтилене.

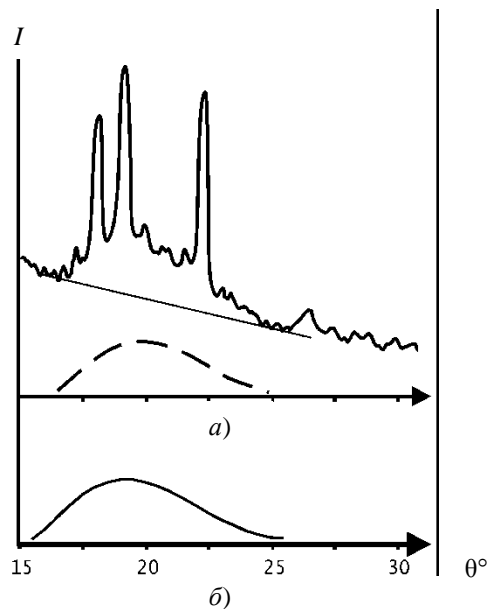


Рис. 1. Фрагмент экспериментальной дифрактограммы с выделенным диффузным максимумом (а) и расчетная дифракционная кривая (б) для ПЭ

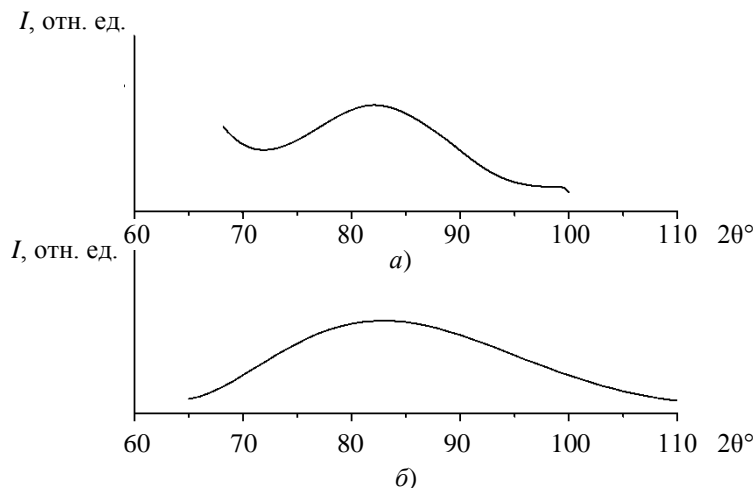


Рис. 2. Экспериментальное (а) и расчетное (б) диффузные рассеяния, вызванные кратчайшими межзатомными расстояниями макромолекулы МПТФЭ

Интегральная интенсивность аморфного рассеяния в области $2\theta \sim 40^\circ$ для некоторых образцов превышала сумму кристаллического и аморфного при $2\theta \sim 18^\circ$, тогда как, в ряде других случаев ее интенсивность была незначительной. При этом какая-либо корреляция с кристаллическим и аморфным рассеянием в области $2\theta \sim 18^\circ$ отсутствовала, что позволяет утверждать о разной природе возникновения данного рассеяния. Интенсивность аморфного гало при $2\theta \sim 40^\circ$ различна и зависит от технологии изготовления.

Природа возникновения некристаллических максимумов была проанализирована с помощью МРНФК. При этом конформация макромолекул некристаллической фазы бралась близкой к спирали 15/7. Подобное конформационное строение очень близко к конформации плоского транс-зигзага, как это, например, реализуется в ближайшем аналоге МПТФЭ – полиэтилене.

Расчеты показали, что малоинтенсивное диффузное рассеяние в районе дифракционных углов $75^\circ \dots 95^\circ$ соответствует межзатомному рассеянию, то есть рассеянию от ближайших расстояний между атомами макромолекул МПТФЭ, не входящих в кристаллическую фазовую компоненту. При этом, при данных расчетах учитывались только ближайшие расстояния С–С, С–F, F–F.

Впоследствии была проанализирована природа появления широкого гало в области $2\theta = 30 \dots 50^\circ$. В данном случае учитывалась полностью вся полимерная макромолекулярная спираль. Расчеты показали, что данное диффузное рассеяние соответствует внутримолекулярному рассеянию от неупорядоченных макромолекулярных цепей с конформацией близкой к конформации для кристалла, но не входящих в кристаллическую фазовую составляющую (рис. 3). При этом погрешность расчетных и экспериментальных данных в обоих случаях не превышала $\theta = 1,5^\circ$. Обращает на себя внимание рефлекс при $2\theta = 72 \dots 75^\circ$ на экспериментальной дифрактограмме. Данный рефлекс присутствует также и на экспериментальной рентгенограмме и соответствует рассеянию от макромолекул МПТФЭ со спиральной конформацией 15/7.

Форма аморфного гало при $2\theta \sim 40^\circ$ позволила предположить, что в образцах мелкодисперсного ПТФЭ могут присутствовать две независимые фазовые некристаллические составляющие, первая из которых состоит из макромолекул МПТФЭ, а вторая из неупорядоченных слоев гексагонов. На это предположение указывали и данные ИК-спектроскопии.

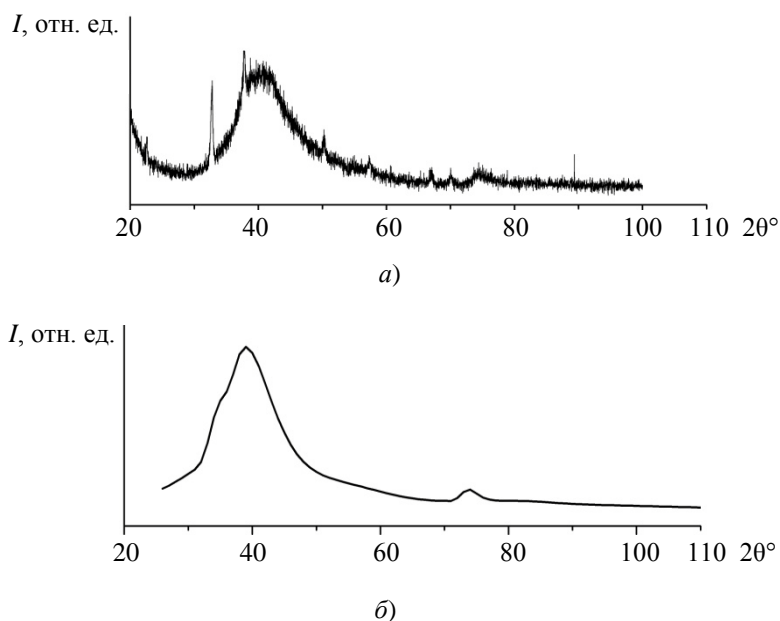


Рис. 3. Экспериментальная (а) и расчетная (б) кривая для внутримолекулярного рассеяния макромолекулы МПТФЭ

Данные, полученные из расчета ФРП, позволили также получить расстояние 0,59 нм, служащее межмолекулярным расстоянием для макромолекул данного соединения и отвечающем диффузному рассеянию в области $2\theta \sim 28^\circ$, вызванному межмолекулярным рассеянием для макромолекул ПТФЭ, имеющих конформационные нарушения. Расстояние 0,59 нм очень близко к расстоянию 0,5685 нм для кристаллической фазовой составляющей МПТФЭ.

Учитывая вклад всех видов рассеяний в общую кривую интенсивности была получена с помощью МРНФК расчетная дифрактограмма, отвечающая всей некристаллической составляющей ПТФЭ (рис. 4). Как видно из данных графиков расчетные данные хорошо коррелируют с экспериментальными. Фактор расходимости экспериментальных и расчетных данных не превысил 4 %, что подтверждает наши выводы о том, что образование некристаллической фазы, в основном, вызвано неупорядоченными спиральными макромолекулами, имеющими значительные конформационные нарушения.

При расчетах с использованием МРНФК особое значение имеет знание конформационного строения молекул полимера. Однако, если по тем или иным причинам получить ориентированный образец не удастся, эффективность конформационной идентификации с использованием метода РСА значительно снижается, особенно если исследуются впервые синтезированные или малоизученные высокомолекулярные соединения. В данном случае для установления конформационного строения нами исследовались ИК-спектры поглощения.

Для проверки эффективности МРНФК при данном подходе, а также для структурного исследования некристаллических составляющих были выбраны карбосилановые полимеры (ПЭТМДС и ПМТМДС) со схожими структурными формулами, но разным температурным поведением (температура плавления кристаллитов ПМТМДС значительно меньше чем у ПЭТМДС [4]), что, в свою очередь, указывало на разную структурную организацию этих соединений. Данные РСА об их конформационном строении, указывающие, что ПЭТМДС присуща транс-, а ПМТМДС гош-конформация, нуждались в дополнительной проверке.

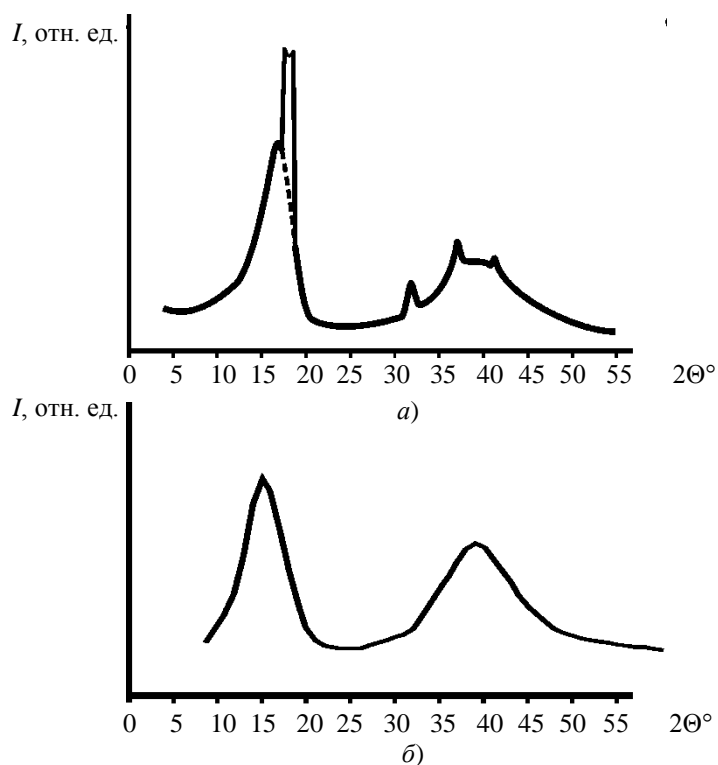


Рис. 4. Полная расчетная дифракционная картина некристаллической составляющей МПТФЭ (б) в сравнении с экспериментом (а)

На спектрах видны интенсивные полосы поглощения с четкой структурой, а сравнения их с литературными данными [5] по колебательным спектрам элементоорганических полимеров дает возможность выполнить качественную интерпретацию. В первую очередь, отметим на обоих образцах полосы поглощения с максимумами 1235 и 1190 см^{-1} «плечо» для ПМТМДС, а для ПЭТМДС – 1232 и 1180 см^{-1} , которые, без сомнений, могут быть отнесены к валентным колебаниям атомов связей $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ боковых и $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ концевых групп. Деформационным, так называемым «ножничным» и «веерным», колебаниям $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ - групп отвечают полосы с максимумами 830 и 790 см^{-1} для ПМТМДС, а 824 и 770 см^{-1} «плечо» для ПЭТМДС. Не вызывают сомнений и полосы поглощения 2950 , 2895 , 2810 , 2800 , 2953 , 2906 , 2885 , 2810 см^{-1} , отвечающие за валентные, а 1425 , 1400 , 1350 , 1380 см^{-1} – деформационные колебания атомов метильных и метиленовых групп в боковом обрамлении основных цепей полимера (рис. 5). Кроме этих полос поглощения [5] должны регистрироваться в ИК-спектрах и полосы, отвечающие за «маятниковые» колебания CH_2 - и $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ -групп – 720 и 670 см^{-1} соответственно.

Запись спектров образцов в поляризованном свете сделала возможным однозначно идентифицировать частоты этих колебаний.

Проанализируем более подробно поглощение в области «маятниковых» колебаний. Прежде всего, обращают на себя внимание одиночные полосы поглощения 720 см^{-1} для ПМТМДС и 725 см^{-1} для ПЭТМДС, характерные [5] для CH_2 -групп, расположенных в регулярной транс-последовательности единичной молекулы полимера. Напротив, в образце ПМТМДС наблюдается дублетная полоса с максимумами 675 и 665 см^{-1} и одиночная – 698 см^{-1} в ПЭТМДС, отвечающие за «маятниковые» колебания $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ -групп.

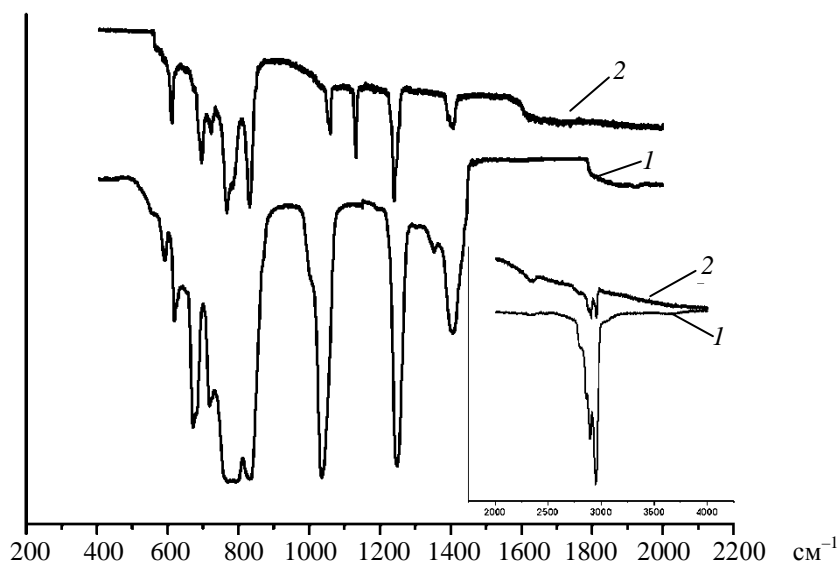


Рис. 5. ИК-спектры поглощения:
1 – ПМТМДС; 2 – П&E;ТМДС

Что касается дублетности полосы $675, 665 \text{ см}^{-1}$ в образце ПМТМДС при отсутствии расщепления «маятниковых» колебаний CH_2 -групп, вызванных динамическим взаимодействием последних в соседних цепях, можно объяснить лишь влияние кинематического фактора, то есть в повторяющем элементе цепи ПМТМДС $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ группы располагаются с наибольшей вероятностью в гош-конформации.

Заметим, что идентифицированные полосы соответствуют колебаниям атомов боковых связей, однако в нашем случае наибольший интерес вызывают полосы, отвечающие колебаниям атомов самого скелета. Рассмотрим возможность отнесения этих полос, полагая, что повторяющий элемент цепи ПМТМДС имеет два атома кремния и один – углерода. Тогда период идентичности цепи состоит из Si-Si-C мостиковых связей. Следовательно, в ИК-спектре поглощения должны проявляться анти- и симметричные валентные и два деформационных колебания атомов этих связей. Если провести некоторую аналогию с интерпретацией ИК-спектров поглощения силоксанов, согласно работе [6], заменив атом кислорода на атом углерода в цепи, тогда сложная интенсивная полоса 1028 и 1000 см^{-1} «плечо», очевидно, отвечает валентным антисимметричным колебаниям, а полоса с максимумом 613 см^{-1} – симметричным колебаниям.

Проявление дополнительной полосы с максимумом 582 см^{-1} , очевидно, связано с влиянием внутренних степеней свободы основной цепи и соответствует колебаниям группы Si-C-Si , как выход атома углерода из плоскости [6].

Деформационные колебания мостика Si-Si-C генетически связаны с колебаниями атомов боковых групп $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ и им, вероятнее всего, соответствуют полосы с максимумами 790 и 780 см^{-1} .

В отличие от образца ПМТМДС, период идентичности полимера П&E;ТМДС имеет два атома кремния и два углерода. Поэтому в ИК-спектре (см. рис. 5, кривая 2) проявляются два антисимметричных колебания мостиковых связей Si-Si-C и C-C-Si с максимумами 1124 и 1048 см^{-1} соответственно, а симметричным колебаниям отвечают полосы 640 и 604 см^{-1} . Деформационные изменения углов

Si–C–C цепи, вероятнее всего маскируются с колебаниями атомов боковых групп и проявляются в виде сложной полосы с максимумом 775 см^{-1} «плечо» и 768 см^{-1} .

Таким образом, на основании выполненной интерпретации ИК-спектров поглощения можно сделать следующее обобщение: конформацией ПЭТМДС является плоский транс-зигзаг, а ПМТМДС, вероятнее всего, присуща гош-конформация, что подтверждало имеющиеся ранее данные РСА.

На основании полученных экспериментальных результатов и компьютерного моделирования были получены наиболее вероятные конформационные параметры для данных молекул (рис. 6). Это позволило применить МРНФК для изучения особенностей строения некристаллических фаз ПЭТМДС и ПМТМДС.

Как показали расчеты (см. рис. 6) некристаллическая компонента ПЭТМДС состоит из позиционно неупорядоченных молекул со средним межмолекулярным расстоянием около $0,55\text{...}0,6\text{ нм}$, имеющих незначительные отклонения от конформации плоского транс-зигзага. При этом погрешность расчетных и экспериментальных данных не превышала $\theta = 1,5^\circ$. Анализ ПМТМДС показал, что в данном случае, вероятнее всего, имеется значительный конформационный разброс, что усложняет расчеты и указывает на необходимость проведения дополнительных исследований.

Резюмируя вышеизложенный материал можно сделать следующее заключение: МРНФК является высокоэффективной методикой по идентификации некристаллических фазовых компонентов полимеров разного химического строения и разного фазового состава. Данный метод может с успехом применяться как для анализа соединений с большими молекулами (например, фуллерена), так и для анализа полимерных систем.

Экспериментальная дифрактограмма МПТФЭ содержит три диффузных максимума, соответствующих разным типам рентгеновского рассеяния. Так диффузное гало в области $2\theta \sim 80^\circ$ отвечает межатомному рассеянию от ближайших атомов углерода и фтора, в области углов $2\theta \sim 40^\circ$ является суперпозицией внутримолекулярного рассеяния от макромолекул ПТФЭ, а также возможного рассеяния от неупорядоченных слоев гексагонов C_6F_6 , связанных между собой и со средним межслоевым расстоянием около $0,25\text{ нм}$, а в области $2\theta \sim 18^\circ$ вызвано межмолекулярным рассеянием макромолекул ПТФЭ.

Некристаллическая компонента ПЭТМДС (рис. 7) состоит из позиционно неупорядоченных молекул со средним межмолекулярным расстоянием около $0,55\text{...}0,6\text{ нм}$, имеющих незначительные отклонения от конформации плоского

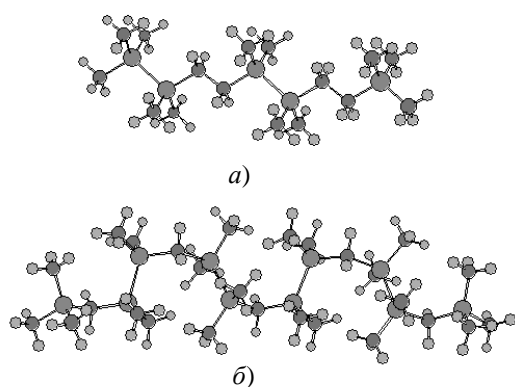


Рис. 6. Схематичное изображение конформационного строения фрагментов молекул ПЭТМДС (а) и ПМТМДС (б)

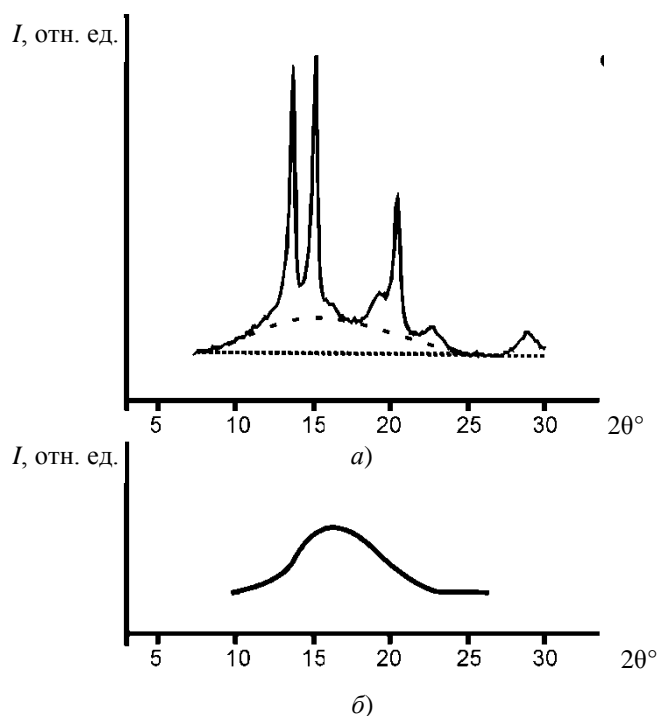


Рис. 7. Расчетная дифракционная картина некристаллической составляющей ПЭТМДС (б) в сравнении с экспериментальной кривой (а) с выделенным диффузным максимумом

транс-зигзага. Для ПМТМДС строение некристаллической фазовой составляющей характеризуется значительным конформационным разбросом макромолекулярных цепей по сравнению с ПЭТМДС, что и сказывается на его температурном поведении.

Список литературы

1. Пат. 1775419 Российская Федерация, 5 С 08 I 11/04. Способ переработки политетрафторэтилена / А.А. Уминский, А.К. Цветников ; заявитель и патентообладатель Ин-т химии Дальневосточ. отд. АН СССР. – заявл. 10.09.90 ; опубл. 04.03.92, Бюл. № 42. – 53 с.
2. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский. – М. : Высшая школа, 1980. – 328 с.
3. Особенность рентгенографического фазового состава фуллерена C_{60} / Ю.М. Королев [и др.] // Высокомолек. соед. – 2001. – Т. 43, № 11. – С. 1933–1940.
4. Поликарпов, В.М. Переход «Порядок – беспорядок» в кремний-, германий- и борсодержащих полимерах и их органических аналогах : дис. ... д-ра хим. наук : защищена 27.11.03 ; утв. 13.02.04 / Поликарпов Валерий Михайлович. – М., 2003. – 302 с.
5. Хаслам, Дж. Идентификация и анализ полимеров / Дж. Хаслам, Г.А. Виллис. – М. : Химия, 1971. – 431 с.
6. Лазарев, А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А.Н. Лазарев. – Л. : Наука, 1968. – 346 с.

Peculiarities of Identification of Non-Crystal Micro- and Nano-Structures in Polymers

V.S. Bystritsky¹, S.V. Mishchenko², V.M. Polikarpov¹, Yu.M. Golovin¹

Departments: "Physics" (1), "Automated Systems and Devices" (2), TSTU

Key words and phrases: computer modeling; IR-spectroscopy; non-crystal phase of polymers; polyethylene; Teflon; polyethylenetetramethyldisylene; polymethylenetetramethyldisylene; X-ray (diffraction) analysis.

Abstract: Non-crystal phase components of some polymers such as polyethylene, low-dispersed Teflon, polyethylenetetramethyldisylene and polymethylenetetramethyldisylene are studied using the methods of X-ray (diffraction) analysis, IR-spectroscopy and additional computational methods. Through the new method of identification of non-crystal micro- and nano-structures in polymers the scattering of X-rays is accounted in accordance with Debye and present day provisions of macro-molecular modeling; the structure of the above-mentioned polymers is identified. The correctness of the produced structural parameters for Teflon, polyethylenetetramethyldisylene and polymethylenetetramethyldisylene has been verified by designing the complete computational diffraction pattern for non-crystal phase components.

Besonderheiten der Identifizierung der unkrystallischen Mikro- und Nanostrukturen in den Polymeren

Zusammenfassung: Von den Methoden der röntgenstrukturierten Analyse, der IR-Spektroskopie und von den zusätzlichen Rechenmethoden sind die unkrystallischen Phasekomponenten der Reihe der Polymere untersucht: Polyäthylen, staubfeine Polytetrafluoräthylen, Polyäthylentetrametildisilen, und auch Polimetilentetrametildisilen. Mit Hilfe der neuen Methode der Identifizierung der unkrystallischen Mikro- und Nanostrukturen in den Polymeren ist das Zerstreuen der Röntgenstrahlen nach Debye und auch die modernen Lagen der makromolekularischen Modellierung berücksichtigt, es ist der Bau der obengenannten Polymere identifiziert. Die Richtigkeit der bekommenen strukturellen Parameter für Polytetrafluoräthylen, Polyäthylentetrametildisilen und Polimetilentetrametildisilen wurde mittels der Konstruktion des vollen Rechendifraktogrammes für die unkrystallischen Phasekomponenten geprüft.

Particularités de l'identification des micro- et nanostructures non cristalliques dans les polymères

Résumé: Par les méthodes de l'analyse structurelle de radioscopie, IR-spectroscopie et par les méthodes de calcul supplémentaires sont étudiés les composants non cristalliques de quelques polymères: polyéthylène, polytétrafluoréthylène peu dispersé, polyéthylène-tétraméthyl-disilène ainsi que polyméthylène-tétraméthyl-disilène. À l'aide du nouveau moyen d'identification des micro- et nanostructures non cristalliques dans les polymères est pris en compte la dispersion des rayons X selon Debye ainsi que les fondements contemporains du modelage macromoléculaire, est identifiée la construction des polymères cités. La vérité des paramètres structurels obtenus pour polyéthylène, polytétrafluoréthylène peu dispersé, polyéthylène-tétraméthyl-disilène, polyméthylène-tétraméthyl-disilène a été vérifiée par la construction d'un diffractogramme complet de calcul pour les composants non cristalliques de phase.