

АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРДІҢ КӨМЕГІМЕН ЖҰҚА ПОЛИМЕР ҰЛПАЛАРДЫҢ КРИСТАЛДЫЛЫҚ ДЕҢГЕЙІН АНЫҚТАУ

Ә.Х. Әбілдаев, С.Д. Ермағанбетова

ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ.

Жұқа полимер ұлпадан өткен альфа-бөлшектердің энергетикалық таралуын сипаттайтын параметрлер мен ұлпаның параметрлері арасындағы байланыс анықталды. Соның нәтижесінде ұлпаны тек екі фазадан (кристалдық және кристалл арасындағы ақау фазалары) құралған қоспа деп есептеген жағдай үшін ұлпаның кристалдық дәрежесін анықтайтын әдіс ұсынылып отыр.

Кіріспе

Полимерлік ұлпа бетінің кез-келген нүктесінде оның қалыңдығының сызықтық өлшемі бірдей екенін тәжірибе жүзінде көз жеткізіп алғаннан кейін ұлпаның ішкі құрылымы әртүрлі бөліктерін поляризациялық микроскоп көмегімен тандап алып осы бөліктерден тар шоғырланған альфа-бөлшектерді өткізсек, соңғылардың энергетикалық спектрінің түрі де ұлпада жоғалтқан энергиясының орташа мөлшері де әртүрлі болады. ([1] мақаладағы 3-4 суреттер). Бұдан ұлпаның жоғары дәрежеде реттелген бөлігі ақауы бар, реттелу дәрежесі төмен бөлігіне қарағанда альфа-бөлшектерді күштірек тежейді деген қорытынды шығады. Олай болса, жұқа полимер ұлпадан өткен альфа-бөлшектердің энергетикалық спектрінен ұлпаның кристалдық дәрежесі туралы мәлімет алуға болатыны көрініп-ақ тұр. Ол үшін ұлпадан өткен альфа-бөлшектің энергетикалық спектрі сипаттайтын параметрлер мен ұлпаның ішкі құрылысын сипаттайтын параметрлер арасындағы байланысты іздеу қажет. Осы мақсатта ұлпаның екі фазалық (кристалдық және ақаулы фазалар араласып жатқан) үлгісін қарастырдық. Ұлпаның кристалл бөлігінен өткен альфа-бөлшектердің қалыпқа келтірілген таралуының астындағы ауданды $S_{кр}$ деп, ал ұлпадағы кристалл бөліктердің ауданын $S'_{кр}$ деп белгілесек мына теңдікті жазуға болады:

$$S_{кр} = K_1 \cdot S'_{кр} . \quad (1)$$

Дәл осы сияқты ұлпаның ақаулы бөлігі үшін де мына теңдеудің орын алуы заңды:

$$S_{ак} = K_1 \cdot S'_{ак} . \quad (2)$$

Мұндағы K_1 -өлшемдерді бір ізге түсіретін және тәжірибеде пайдаланылған қондырғының параметрлеріне тәуелді коэффициент. Ал ұлпаның кристалл бөлігінде және ақаулы бөлігінде орналасқан полимердің массасы мына теңдеуден анықталады:

$$m_{кр} = S_{кр} \cdot h_{кр} \cdot \rho_{кр} / K_1 , \quad (3)$$

$$m_{ак} = S_{ак} \cdot h_{ак} \cdot \rho_{ак} / K_1 . \quad (4)$$

Мұндағы $h_{кр}, h_{ак}$ -сәйкесінше кристалл және ақаулы бөліктердің орташа сызықтық қалыңдығы, ал $\rho_{кр}, \rho_{ак}$ - сәйкесінше кристалл және ақаулы бөліктердің орташа массалық тығыздығы.

Ұлпаның кристалдық дәрежесін мына теңдеу арқылы өрнектеуге болады:

$$\gamma = \frac{m_{кр}}{m_{кр} + m_{ак}} = \frac{S_{кр} \cdot h_{кр} \cdot \rho_{кр}}{S_{кр} \cdot h_{кр} \cdot \rho_{кр} + S_{ак} \cdot h_{ак} \cdot \rho_{ак}} . \quad (5)$$

Тәжірибеде альфа-бөлшектердің кристалл бөліктерде жоғалтқан энергиясының орташа мәні ($\Delta E_{кр}$) мен ақаулы бөліктерде жоғалтқан энергиясының орташа мәні ($\Delta E_{ак}$) анықталады.

Бұл шамалардың (5) формуладағы белгісіз шамалармен байланысы былай өрнектеледі:

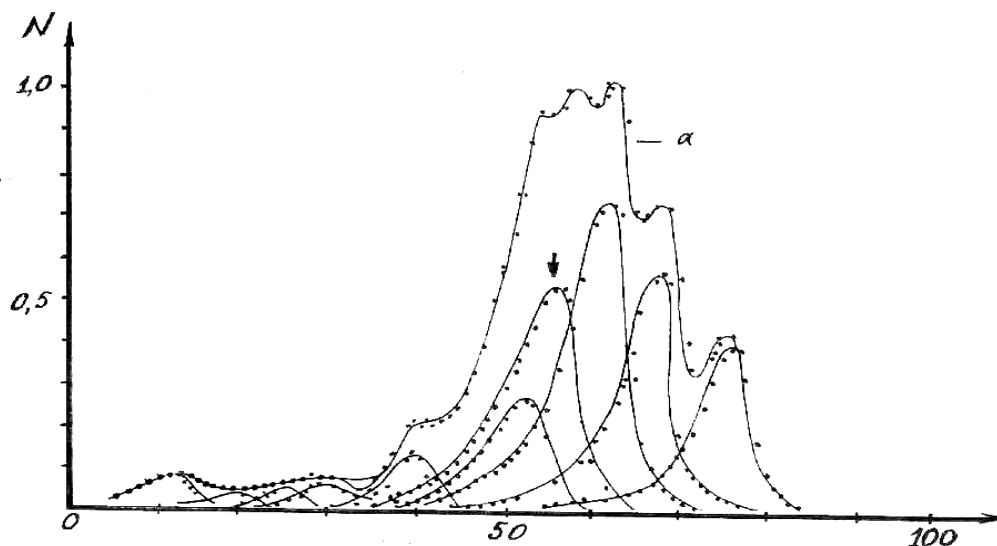
$$\Delta E_{кр} = K_2 \cdot h_{кр} \cdot \rho_{кр} , \quad (6)$$

$$\Delta E_{ак} = K_2 \cdot h_{ак} \cdot \rho_{ак} \cdot \quad (7)$$

Мұндағы K_2 -пропорционалдық коэффициент (өлшем бірлігі «массалық тежеу қабілеттіліктің» өлшем бірлігіне тең). (6), (7)-ні (5)-ке қойып, ұлпаның кристалдық дәрежесін анықтаймыз.

$$\gamma = S_{кр} \cdot \Delta E_{кр} / (S_{кр} \cdot \Delta E_{кр} + S_{ак} \cdot \Delta E_{кр}) \cdot \quad (8)$$

Бұл теңдеудің оң жағындағы шамалардың бәрі тәжірибе нәтижелерінен алынады. (8) формула кристалдық дәреженің іргелі түсінігі мен анықтамасының негізінде қорытылды [2]. Кристалдық дәреже деп әдетте тұтас заттың көлеміндегі кристалл заттың үлесін айтады. Бұл түсінік полимердің ішкі құрылысы тек екі фазада ғана болады деген болжамға негізделген. Ал егер полимер көп фазалы болса, яғни заттың бірнеше мезоморфалық пішіндері кездесе және олардың тығыздығы да әртүрлі болса, онда «кристалдық дәреже» деген ұғымның өзі көп ізді болып кетеді. Себебі бұл жағдайда заттың қай күйін кристалл деп атайтынымыздың өзі анықталмай тұр [3,4,5,6,7]. Сондықтан кристалдық күй деп реттелудің белгілі бір деңгейінен жоғары күйдің бәрін қабылдаған жөн. Бұл өз кезегінде тығыздықтың да белгілі бір сынды мәнінен жоғары күйіне сәйкес келеді. Тығыздық альфа-бөлшектердің осы бөлікте тежелуіне тікелей жауапты болғандықтан, кристалдық деңгейді альфа-бөлшектердің энергиясының таза аморфты ұлпадағы абсолют ысырабымен байланыстыруға болады. Сондықтан энергия ысырабының «қалыпты» мәні ретінде беттік тығыздығы зерттеліп отырған ұлпаның беттік тығыздығына тең таза аморфты ұлпадағы энергия ысырабына тең шаманы алуға болады. Бұл шарт қабылданғаннан кейін тәжірибеден алынған күрделі спектрдің қарапайым құраушыларын былайша ажыратамыз. Таралудың ең ықтимал мәні энергия ысырабының «қалыпты» мәнінен жоғары жатқан таралулардың бәрі ұлпаның кристалл бөлігінен өткендер болып, ал «қалыпты мәнінен төмен» жатқандардың бәрі ақаулы бөліктен өткендер болып есептеледі. 1-суретте күрделі спектр 10 қарапайым таралуға жіктелген. Оның оң жақтағы төртеуі ұлпаның «ақаулы» бөлігінен өткендер, қалған алтауы «кристалды» бөлігінен өткендер деп есептелді.



1-сур. α -тәжірибеден алынған күрделі спектр

Осыған сәйкес күрделі энергетикалық таралу бұдырсыз(гладкий) болып келген жағдайда ұлпаның кристалдық дәрежесін есептеудің алгоритімі төмендегідей болады:

$\varphi_i (i = \overline{1-L}), b_j, B_j (j = \overline{1-M}), \Delta E_{норм}, a, E, I, P, Q, \omega, \eta, q, \square$ мәндері берілген.

1. $A_i = \varphi_i / a \cdot \sum_{i=1}^L \varphi_i$ формуласынан φ_i функциясын қалыпқа келтіру;
2. A_i -маңайында максимумдар мен иілім нүктелерін табу;
3. Максимумдар мен иілу нүктелеріне сәйкес келетін i -дің арасынан i_k^* -ны табу;
4. Егер $\sum K < 2$ болса, онда $i_{норм} = \Delta E_{норм} / a$ -ны табу керек;
5. $\Phi_k = (P / 2\omega)[(Q - 2E + i_k^* \cdot a) / Q \cdot (2E - i_k^* \cdot a)] \cdot I^2$ -ты есептеу;
6. $\Pi_k = \ln \Phi_k + (2E - i_k^* \cdot a) / Q$ -ды есептеу;
7. $i_k^* \cdot a = g_k [\ln(g_k / \omega) - \Pi_k + 0,37]$ формуласынан g_k -ны есептеп табу;
8. $\Delta g_k = \eta \cdot i_k^* \cdot a - q$ -ды есептеу;
9. $G_k = g_k + \Delta g_k$ -ны есептеу;
10. $b_{ki} = (i - i_k^*) \cdot a / G_k$ -ны есептеу;
11. $b_j \leq b_{ki} < b_{j+1}$ шартынан b_j мен b_{j+1} -ді табу;
12. $B_{ki} = B_j + (B_{j+1} - B_j)(b_{ki} - b_j) / (b_{j+1} - b_j)$ табу;
13. $F_{ki} = B_{ki} / G_k$ -ны есептеу;
14. F_{ki} -дің ішінен $F_{k \max}$ -ның максималды мәнін табу;
15. $C'_k = A_{\max} / F_{k \max}$ -ды есептеу;
16. $H_{ki} = C'_k \cdot F_{ki}$ -ды есептеу;
17. $h_{ki} = A_i - H_{ki}$ -ды есептеу;
18. $h_{ki} \leq \varepsilon \cdot F_{k \max}$ кезіндегі $\gamma = 0$ -ды нақтылау;
19. $h_{ki} > \varepsilon \cdot F_{k \max}$ болғанда $\varphi_i = A_i / A_{\max}$ -ді табу.
20. $S_1 = \sum_{i=i_{норм}+1}^L \varphi_i$ -ді табу;
21. $S_2 = \sum_{i=1}^{i_{норм}} \varphi_i$ -ді табу;
22. $S_3 = \sum_{i=i_{норм}+1}^L A_i$ -ді табу;
23. $S_4 = \sum_{i=1}^{i_{норм}} A_i$ -ді табу;
24. $S_5 = \sum_{i=i_{норм}+1}^L i \cdot \varphi_i$ -ді табу;
25. $S_6 = \sum_{i=1}^{i_{норм}} i \cdot \varphi_i$ -ді табу;
26. $\gamma = \frac{S_5 \cdot S_3}{S_1} / (\frac{S_5 \cdot S_3}{S_1} + \frac{S_6 \cdot S_4}{S_2})$ -ді табу.

Альфа-бөлшектердің тәжірибеден алынған күрделі спектрі бұдырлы болып келгенде ұлпаның кристалдық дәрежесі мына алгоритммен есептеледі:

$\varphi_i (i = 1 - L), b_j, B_j (j = 1 - M), \Delta E_{норм}, a, E, I, P, Q, \omega, \eta, q$ шамалары берілген.

1. $A_i = \varphi_i / a \cdot \sum_{i=1}^L \varphi_i$ формуласынан φ_i функциясын нормалау;
2. A_i -дің арасынан иілудің максимумын табу;
3. Иілу нүктесі мен максимумға сәйкес келетін i -дің арасынан i_k^* шамасын табу;
4. Егер $\sum K \geq 2$ болғанда $i_{норм} = \Delta E_{норм} / a$ -ны табу;
5. $\Phi_k = (P / 2\omega)[(Q - 2E + i_k^* \cdot a) / Q(2E - i_k^* \cdot a)] \cdot I$ -ды есептеу;
6. $\Pi_k = \ln \Phi_k + (2E - i_k^* \cdot a) / Q$ -ды есептеу;
7. $i_k^* \cdot a = g_k [\ln(g_k / \omega) - \Pi_k + 0,37]$ -формуласынан g_k -ны есептеп табу;
8. $\Delta g_k = \eta \cdot i_k^* \cdot a + q$ -ды есептеу;
9. $G_k = g_k + \Delta g_k$ -ны есептеу;
10. $b_{ki} = (i - i_k^*)a / G_k$ -ны есептеу;
11. $b_j \leq b_{ki} < b_{j+1}$ шарты орындалғанда b_j, b_{j+1} мәндерін табу;
12. $B_{ki} = B_j + (B_{j+1} - B_j)(b_{ki} - b_j) / (b_{j+1} - b_j)$ -ді табу;
13. $F_{ki} = B_{ki} / G_k$ -ны есептеу;
14.
$$\begin{cases} F_{11} \cdot \theta_1 + F_{21} \cdot \theta_2 + \dots + F_{N1} \cdot \theta_N = A_1 \\ F_{12} \cdot \theta_1 + F_{22} \cdot \theta_2 + \dots + F_{N2} \cdot \theta_N = A_2 \\ \text{-----} \\ F_{1L} \cdot \theta_1 + F_{2L} \cdot \theta_2 + \dots + F_{NL} \cdot \theta_N = A_L \end{cases}$$
 теңдеуінен ($N \leq L$) болғанда L жүйесіндегі θ мәнінен N -ді табу;
15. $H_{ki} = \theta_{ki} \cdot F_{ki}$ -ді табу;
16. $i_R^* \leq i_{норм} < i_{R+1}^*$ шартынан R -ді есептеу;
17. $\langle ai_{деф} \rangle = \sum_{k=1}^R \theta_k \cdot a \cdot i_k^* / \sum_{k=1}^R \theta_k$ -ны есептеу;
18. $\langle ai_{кр} \rangle = \sum_{k=R+1}^N \theta_k \cdot a \cdot i_k^* / \sum_{k=R+1}^N \theta_k$ -ны есептеу;
19.
$$\gamma = \frac{\langle i_{кр} \rangle \sum_{k=R+1}^N \sum_{i=1}^L H_{ki}}{\langle i_{кр} \rangle \sum_{k=R+1}^N \sum_{i=1}^L H_{ki} + \langle i_{деф} \rangle \sum_{k=1}^R \sum_{i=1}^L H_{ki}}$$
-ды есептеу.

Біз бес түрлі заттың (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтиленгликольсебацинат, полиэтиленгликольадипинат) 46 ұлпасының кристалдық дәрежесін анықтадық, оның жартысынан көбін рентгенқұрылымдық сараптамалардан өткіздік. Екі әдістің алшақтығы тәжірибелік ауытқулардың шеңберінде жатты.

Әдебиет

1. Осы журналдағы Әбілдаев Ә.Х., Ермағанбетова С.Д., Әлиев Д. «Альфа-бөлшектердің тәжірибеден алынған күрделі спектрін қарапайым құраушыларға жіктеу.
2. Абилядаев А.Х., Исабаев Е.А. «Определение степени кристалличности тонких полимерных пленок альфа-спектрометрическим методом» В кн: Прикладная и теоретическая физика, вып.7, Алма-Ата, 1975, с. 129-132.

3. Носов М.П., Осинин С.Г., О понятии «степень кристалличности» полимеров. В кн. Синтез и физико-химия полимеров, вып.9, Киев, «Наукова думка», 1971, с. 52-54.
4. Ягфаров М.Ш. Определение кристалличности полимеров на основе измерения тепловых величин. ВМС, том (А) II, № 6, с.1195-1201.
5. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд.второе, расширенное и переработанное. М, Химия, 1967, 231 с. С черт.
6. Каргин.В.А. Роль структурных явлений в формировании свойств полимеров. Успехи химии. 1966, том 35, вып.6, с.1006-1029.
7. Москаленко. В.А., ЦванкинД.Я. Рентгенографический метод определения степени кристалличности полисилоксанов. ВМС, 1969, том (А) II, № 2с.383-388.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРА

А.Х. Абильдаев, С.Д. Ермаганбетова

Найдена связь между параметрами энергетического распределения альфа-частиц, прошедших через тонкую полимерную пленку и параметрами, описывающие кристалличность двухфазной модели пленок. Предложена методика определения степени кристалличности тонких полимерных пленок, рассматривая пленку как двухфазное образование-смесь кристаллического и дефектного состояния.

DETERMINATION THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF THE POLYMERIC FILMS WITH THE HELP OF ALPHA SPECTROMETER

A.Kh. Abildayev, S.D. Yermaganbetova

The connection between the parameters of alpha particle energetic distribution passed through thin polymeric film, and parameters describing the crystallinity of two phase film model has been found. The procedure of determining the crystallinity degree of the thin polymeric films has been proposed, considering the film as a two phase formation i.e. mixture of crystallic and defect states.