

5. Аккуратно нажмите на покрывное стекло сверху чтобы дать расплаву растечься между стёклами.
6. Подержите образец в этой печи ещё 10 минут.
7. Переставьте образец в печь для изотермической кристаллизации на 160°C.
8. Аналогичным образом поставьте кристаллизоваться образцы при 120°C и 130°C.
9. Кристаллизуйте образцы в течение часа как минимум.
10. Выньте образцы из печей и дайте остыть до комнатной температуры.
11. Ознакомьтесь с устройством поляризационного микроскопа. Включите его.
12. Поставьте на предметный столик ориентированный образец полипропилена так чтобы его ось ориентации была параллельна малой оси пробной пластинки.
13. Наблюдайте окраску нитей полипропилена при параллельных и скрещенных поляризаторах.
14. Поверните предметный столик вместе с образцом ориентированного полипропилена на 90°. Наблюдайте изменение окраски.
15. Зарисуйте наблюдающиеся картины и выясните какая окраска соответствует какой ориентации макромолекул полипропилена относительно пластинки кварца при параллельных и скрещенных поляризаторах.
16. Наблюдайте с помощью поляризационного микроскопа полученные вами образцы сферолитов, изменяя положение предметного столика относительно пробной пластинки, образца на предметном столике. Отметьте форму надмолекулярных образований, их размер. Определите знак и наличие признаков кольцевых сферолитов.
17. Предположите возможную ориентацию макромолекул в сферолитах на основании проведённых наблюдений.

3. Определение структурного типа и параметров структуры натурального каучука методом рентгенографии

Цель работы – Знакомство с устройством рентгеновского аппарата, основами получения рентгенограмм; определение по рентгенограммам изотропного и ориентированного полиизопрена фазового состояния образцов; расчёт

межплоскостных расстояний и периода идентичности по цепи; определение конформации макромолекулы полиизопрена в ориентированном состоянии.

Рентгеновский аппарат УРС-55а состоит из двух основных частей: высоковольтного трансформатора и пульта управления. На крышке высоковольтного трансформатора укреплен защитный кожух для помещения рентгеновской трубки. К кожуху крепятся столики для камер рентгеноструктурного анализа. Пульт управления соединен с трансформатором и с питающей сетью. Система сигнальных ламп указывает на правильность включения аппарата. Охлаждение анода рентгеновской трубки и высоковольтного трансформатора производится проточной водой от водопровода. Регулировка напряжения на рентгеновской трубке осуществляется при помощи коммутатора напряжений на 8 ступеней. Каждая ступень соответствует напряжению в 5 кВ, регулировка начинается с 25 кВ. Для установки номинального напряжения имеется сетевой корректор на 6 ступеней напряжения. При установке сетевого корректора в первое положение рентгеновский аппарат выключается. Аппарат снабжен системой блокировок:

- а) не допускающей работу аппарата при отсутствии охлаждающей воды;
- б) не допускающей работу аппарата при снятой крышке высоковольтного трансформатора;
- в) позволяющей включить высокое напряжение только при установке коммутатора напряжения на первую ступень.

Рентгеновская трубка БСВ-2 Си с водяным охлаждением, рассчитанная на одновременную работу двух камер, имеет медное зеркало анода (длина волны $\lambda_{\alpha}=1,54 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\beta}=1,39 \text{ \AA}$). Для получения пучка монохроматических лучей λ_{β} -излучение отфильтровывают как менее интенсивное. Материалом фильтра является металл, атомный номер которого на единицу меньше используемого в источнике излучения. Для медного анода фильтром служит никелевая фольга толщиной 18 мкм.

Для регистрации рассеянного образцом излучения используют фотографический метод. Камеру с плоской кассетой используют для получения рентгенограмм монокристаллов и поликристаллических веществ в изотропном и ориентированном состояниях (рис. 18). Основанием камеры является плита (1), устанавливаемая на столике рентгеновского аппарата с помощью трёх винтов (2). Когда камера установлена у трубки, закрепляются установочные винты и камера может переноситься и снова устанавливаться у трубки без нарушения юстировки. К

основанию камеры прикреплена передняя стойка, в которой имеется отверстие для коллиматора (3). Для вырезания узкого первичного пучка рентгеновских лучей в коллиматор вставляются первая (4) и вторая (5) диафрагмы.

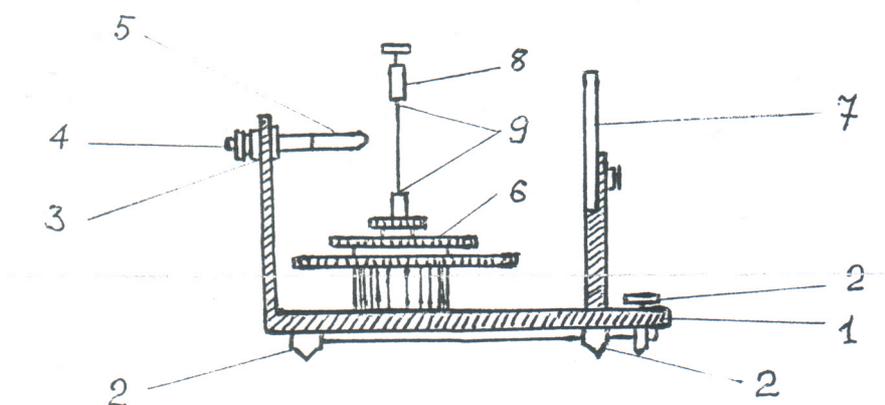


Рис. 18. Строение камеры с плоской кассетой

В основании камеры имеется устройство для установки образца (6), которое даёт возможность перемещать образец по вертикали и вращать его возле вертикальной оси. Это необходимо для установления образца в плоскости, перпендикулярной направлению пучка во время съёмки. Изотропные образцы закрепляются в зажимах (9) рамки (8), которая позволяет их растягивать вращением винта. Образцы, изотропные или растянутые, устанавливаются и снимаются в рентгеновской камере непосредственно в этих рамках. На задней стойке камеры крепится кассета с рентгеновской плёнкой (7). Камера рассчитана на то, что в фотокомнату уносится только кассета, а не вся камера.

Рентгеновская плёнка, помещённая в двойной конверт из чёрной бумаги, вкладывается в кассету и закрывается крышкой.

Вам будут выданы готовые рентгенограммы, полученные следующим способом. Два образца слабосшитого натурального каучука длиной 20 мм закрепляют в зажимах рамки. Один образец растягивают до удлинения 700%. Затем обе рамки устанавливают на столики рентгеновского аппарата для экспозиции. Измеряют расстояние от образца до рентгеновской плёнки a (равно 45 мм). Затем включают аппарат на время экспозиции 40 минут. По окончании экспозиции аппарат выключают, вынимают кассету и проявляют плёнку.

Обработка рентгенограмм

Рентгенограмму неориентированного полимера зарисовывают и характеризуют полученную картину, объясняя её происхождение.

На рентгенограмме ориентированного полимера (рис. 19) определяют линии меридиана, экватора и слоевые линии. Меридианом называется воображаемая линия, проходящая через центр рентгенограммы параллельно направлению ориентации образца. Экватором является линия, перпендикулярная меридиану и проходящая через центр рентгенограммы. Линии, мысленно проведённые через рефлексы параллельно экватору, называются слоевыми. Экватор можно считать нулевой слоевой линией, а остальные слоевые линии, следовательно, нумеруются по мере удаления от экватора. Из расстояния между слоевыми линиями определяют период повторяемости (идентичности) вдоль цепи. По расстоянию от рефлекса до центра определяют характерные (межплоскостные) расстояния в полимере.

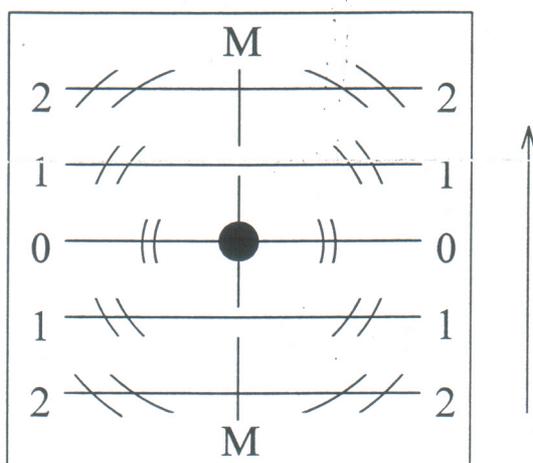


Рис.19. Вид рентгенограммы ориентированного образца

Порядок определения межплоскостных расстояний

Межплоскостные расстояния рассчитывают по уравнению Вульфа-Брэгга:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, для медного зеркала анода трубки 1,54 Å;

n – натуральное число, порядок отражения рентгеновских лучей, обычно отчётливо проявляются рефлексы первого порядка, то есть $n=1$;

θ – угол отражения рентгеновских лучей, который можно найти из схемы хода лучей при дифракции в камере с плоской кассетой $\theta = \frac{1}{2} \arctg \frac{l}{a}$, где l – расстояние от рефлекса до центра рентгенограммы (обычно определяют как половину расстояния между диаметрально противоположными рефлексами); a – расстояние от пластинки до образца.

(установите размерность межплоскостного расстояния, определяемого по этой формуле)

Форма записи результатов

№№ рефлекса и слоевой линии	$2l$, мм	l , мм	l/a	θ	$2\sin \theta$	d , Å

Вычисление периода идентичности по рентгенограмме

Период идентичности вычисляют также по уравнению Вульфа-Брэгга:

$$c = \frac{N\lambda}{\sin \mu_N},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, для медного зеркала анода трубки 1,54 Å;

N – натуральное число, номер слоевой линии;

μ_N – угол отражения рентгеновских лучей, $\mu_N = \arctg \frac{L_N}{a}$, где L_N – расстояние между экватором и слоевой линией с номером N ; a – расстояние от пластинки до образца.

Форму записи результатов составьте аналогично форме записи для межплоскостных расстояний.

Теоретическое значение периода идентичности

Для определения конформации макромолекулы сравнивают теоретическое и экспериментальное значения периодов повторяемости по цепи. Теоретическое значение периода идентичности рассчитывают исходя из модели макромолекулы натурального каучука в предельно вытянутой зигзагообразной конформации. Изобразите геометрическую схему трёх соседних звеньев макромолекулы и рассчитайте расстояние между углеродами метильных групп 1 и 3 звена. Учтите конфигурационные особенности натурального каучука, валентные углы примите по гибридизации, длины ковалентных связей используйте следующие.

Тип связи	Длина связи, Å
C=C	1,32
CH ₂ -CH ₂	1,54
=CH-CH ₂	1,43

Сопоставьте теоретическое и экспериментальное значения периода идентичности. Скольким звеньям соответствует полученный период повторяемости по цепи?