

پرتو ایکس و نقش آن در بهینه‌سازی عوامل موثر در فراورش پلیمرها

X-Ray and Its Role in Optimization of Functioning Parameters of Polymer Processing

اعظم رحیمی، آریتا عبادی

مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۷۵/۷/۲۹، پذیرش: ۷۵/۱۱/۳

چکیده

پرتو ایکس به علت ماهیت خود، در عیان ساختن کوچکترین تغییرات طی سنتز، شناسایی و فراورش مواد پلیمری بسیار مفید است. در این مقاله، ابتدا اساس نظری روشهای طیف‌سنجی شامل پراش و فلورسانس پرتو ایکس بررسی می‌شود که با یکارگیری این روشها اطلاعاتی درباره ساختار، نوع و مقدار عناصر تشکیل دهنده بدست می‌آید. سپس، قسمتهای مختلف دستگاههای مربوط و قوانین حاکم بر آنها شامل لوله تولید پرتو ایکس، برهم‌کنش پرتو ایکس با ماده، جمع‌آوری پرتوها و هدایت آنها به آشکارساز، نوع آشکارساز و پردازش داده‌ها بوسیله کامپیوتر و چگونگی تفسیر داده‌های حاصل بحث می‌شود. در ضمن، کاربرد این روشها در علوم مختلف بویژه تجزیه و تحلیل ویژگیهای پلیمرها شامل تغییرات درجه بلورینگی، تخریب، اختلالات قالبگیری و خواص گرمایی ارائه می‌شود.

در پایان دورنمایی از کاربردهای ویژه پرتو ایکس مانند لیتوگرافی به اختصار ارائه می‌شود، چه این تنها طول موج کوتاه پرتو ایکس است که حکم کردن میلیاردها ترانزیستور را روی مدار ممکن می‌سازد.

واژه‌های کلیدی: پراش پرتو ایکس، فلورسانس پرتو ایکس، پاشیدگی انرژی، بهینه‌سازی، فراورش پلیمرها

Key Words: x-ray diffraction, x-ray fluorescence, energy dispersion, optimization, polymer processing

مقدمه

پرتو ایکس که نخستین جایزه نوبل را برای کاشف خود ویلهلم کتراد رونتگن به همراه داشت، در زمینه‌های گوناگون چنان کاربرد روزافزونی یافته است که با هیچ پدیده علمی دیگری قابل مقایسه نیست. رونتگن برای اثبات وجود این پرتو مجهول نخستین کاربرد آن را که عکس استخوان شکسته دست همسرش بود در معرض دید عموم قرار داد.

پرتو ایکس یا رونتگن تابشی الکترومغناطیسی با طول موج بسیار کوتاه در محدوده 0.1 تا 200 \AA است. این پرتو در نتیجه جهشهای الکترونی در اوربیتالهای داخلی عناصر، که زیر بمباران پرتوهای کاتدی

قرار گرفته‌اند، نشر می‌شود. این پرتوها به کمک پرده‌های فلورسانسی یا فیلمهای عکاسی مرئی می‌شوند. رونتگن تحقیق روی پرتوهای کاتدی را در ژوئن ۱۸۹۴ آغاز کرد. پرتوهای کاتدی جریانی از الکترونهاست، نشر می‌شوند و به کمک اختلاف پتانسیل زیاد سرعت می‌یابند [۱-۵]. عموم مردم کشف پرتو ایکس را که در مدت کوتاهی پس از شروع تحقیق رونتگن روی پرتوهای کاتدی بوقوع پیوست، ناشی از اقبال خوب وی می‌دانستند، لیکن در آن زمان دو دیدگاه فکری درباره پرتوهای کاتدی وجود داشت. گروه اول آن را متشکل از ذرات

می‌توان با پراش پرتوایکس بدست آورد. تابش پراش یافته برحسب ویژگیهای ساختاری پلیمر به دو نوع زاویه کوچک ($\theta < 6^\circ$) و زاویه بزرگ تقسیم می‌شود. اندازه این زاویه‌های پراش نسبت به پرتو فرودی سنجیده می‌شود [۹].

مطالعه ساختار تک محوری و نیم‌بلوری پلی (اتیلن ترفتالات) تعیین جرم مولکولی متوسط حلقه‌های پلی‌اتری، مطالعات شکل‌شناسی پلی‌پروپیلن، تغییرات ساختاری الیاف نایلون ۶ که در طول فراورش انجام می‌گیرد و موارد دیگر همگی دال بر موثر بودن این فن است [۱۷-۱۰]

به تازگی استفاده از دستگاه تولید پرتوهای ایکس پر شدت و نیز اتصال آن به کوره‌های مخصوص، امکان بررسی چگونگی فراورش پلیمرها را در دماهای کنترل شده فراهم کرده است. کنترل دمای فراورش پلیمرها بسیار مهم است، زیرا در غیر این صورت افزایش ناگهانی دمای پلیمر و سرانجام آتش گرفتن آن خمیده شدن یا در هم پیچیدن پلیمر را در پی دارد. اما، با استفاده از این دستگاه حتی در دماهای کنترل شده بالا تولید پرتوایکس و پراش آن به صورت درجا انجام می‌گیرد که مسائل یادشده را ندارد [۲۰-۱۸].

بحث

تجزیه با پرتو ایکس

هرگاه باریکه‌ای از الکترون پراثرژی به نمونه‌ای برخورد کند، فوتونهای پرتوایکس تولید می‌شوند که آنها را به دو دسته تقسیم می‌کنند:

- پرتوهای ایکس مشخصه که انرژی معینی دارند و مشخصه اتمهای سازنده نمونه‌اند. این نوع پرتوهای ایکس پیکهای تیزی در طیف انرژی پرتوایکس تشکیل می‌دهند و دارای اطلاعاتی مفید برای تجزیه و شناسایی موادند.

- پرتوهای ایکس پیوسته که دارای محدوده وسیعی از انرژی‌اند و زمینه طیف پرتوایکس را می‌سازند و هیچ اطلاع مفیدی به دست نمی‌دهند. این پرتوها زمانی تولید می‌شوند که الکترونهای پراثرژی در نزدیکی هسته اتم پراش می‌یابند و از سرعت آنها کاسته می‌شود [۲۱].

پرتوهای نوع اول اساس مجموعه‌ای از روشهای مطالعاتی مختلف را تشکیل می‌دهند [۲۲] که در این مقاله سه روش زیر بررسی می‌شود:

- رادیوگرافی: صنعت و فن نفوذ پرتوایکس و تجزیه کلی ساختار.
- پراش پرتوایکس: تفرق پرتوایکس یا تجزیه دقیق ساختار.
- فلورسان پرتوایکس: تجزیه انعکاسی.

می‌دانستند، در حالی که گروه دوم از جمله روننگن این پرتوها را آشفته‌گیهای نفوذکننده در تمام جهات فضای اثری می‌پنداشتند.

به دنبال این نظریه، روننگن در نوامبر سال ۱۸۹۵ با تجهیزات ابتکاری خود که از بهترین وسایل تحقیق آن زمان به شمار می‌رفت، پرتوایکس را کشف کرد. او لوله‌ای را به کمک پمپ خلاء به مدت ۴ روز بطور کامل از گازها و بخار آب تخلیه کرد و فشار درون آن را تا حدود یک هزارم فشار اتمسفر کاهش داد. در این فشار کم پرتوهای کاتدی می‌توانستند آزادانه در لوله حرکت کنند. برای تولید اختلاف پتانسیل لازم، روننگن از منبع برق ۷۰۰۰ استفاده کرد و به کمک یک مبدل، که پالسهای در حدود ۷۰۰۰۰۰ ایجاد می‌کرد، در هر ثانیه ۸ پالس تولید شد.

روننگن برای مشاهده رنگ سبز روی پرده فلوروسانی، به دلیل کوررنگی، ناچار شد اتاق را کاملاً تاریک کند و راه نفوذ تمام نورهایی را که از خیابان تابیده می‌شد نیز ببندد. همچنین، لوله تولید پرتوهای کاتدی را با مقوای سیاه پوشاند تا هیچ نوری در ناحیه مرئی از لوله خارج نشود. او متوجه درخشش قطعه کاغذی روی میز کارش شد که گویی نوری بر آن تابیده است. این مسئله شگفت‌انگیز بود، زیرا پرتوهای کاتدی نمی‌توانستند مسافت از لوله تا کاغذ را طی کنند. آزمایشهای بعدی نشان داد که درخشش کاغذ ناشی از نوری است که از لوله نثر می‌شود و نفوذپذیری بیشتری نسبت به پرتوهای کاتدی دارد. در ضمن، میدانهای مغناطیسی بر آن بی‌اثر است، یعنی این پرتوها فاقد بار الکتریکی‌اند، اما مانند پرتوهای کاتدی می‌توانند روی فیلمهای عکاسی اثر بگذارند.

نخستین دستگاه تولید پرتوایکس را دکتر جان رینولدز انگلیسی و پسرش پس از مطالعه مقاله روننگن ساختند. این دستگاه شامل یک سیم‌پیچ القاکننده بود که نیروی برق آن از ۷ باتری یک لیتری کرومیک‌اسید تامین می‌شد. آنها با دست این سیم‌پیچ را آماده کردند که کار آسانی نبود. سیم‌پیچ ثانویه با بیش از ۱۴ مایل سیم، ولتاژ بالایی را ایجاد می‌کرد که به سمت لوله پرتوایکس هدایت می‌شد [۶].

از آن پس، استفاده طبی از دستگاه پرتوایکس به طور محدود متداول شد، اما با شروع جنگ جهانی اول به ابتکار سادام کوری واحدهای پرتوایکس برای تعیین محل دقیق گلوله، ترکش و نیز شکستگیهای استخوان، بطور گسترده به خطوط جبهه فرستاده شدند [۷]. با پیشرفت دستگاههای تولید پرتوایکس و همچنین خودکار شدن سیستم جمع‌آوری داده‌ها، مطالعه روی پلیمرهای سنتزی با استفاده از پراش پرتوایکس و فلوروسان پرتوایکس ممکن و کاربرد طیف‌سنجی فلوروسان پرتوایکس در تعیین ماهیت افزودنیها و آلودگیهای احتمالی مواد پلیمری متداول شد [۸].

امروزه، اطلاعات مهمی از ساختار میکروسکوپی پلیمرها را

برای آن مجموعه از صفحات انجام می‌شود که فاصله بین صفحه‌های آنها برابر d است. صفحات مجاز برای تداخل سازنده مجموعه‌ای را در برمی‌گیرد که عامل ساختاری آنها صفر نباشد. مثلاً، برای ساختار بلوری مکعبی با مراکز وجوه پر (FCC)، عامل ساختاری وقتی غیر از صفر می‌شود که اندیسهای میلر h, k و l صفحات همگی زوج یا همگی فردند، بطوری که صفحات مجاز برای تداخل سازنده دارای اندیسهای میلر $111, 220, 400$ و از این قبیل‌اند. برعکس، برای ساختار بلوری مکعبی با مرکز پر (BCC) عامل ساختاری وقتی صفر نیست که $h+k+l$ عدد صحیح زوج است و صفحات مجاز برای تداخل سازنده دارای اندیسهای میلر $110, 200, 220$ و از این قبیل‌اند. برای ساختارهای بلوری دیگر نیز به همین ترتیب عمل شده است [۲۶-۲۴، ۲۱، ۱۸].

جهت‌یابی تک‌بلور با استفاده از پراش پرتو ایکس: منظور از تک‌بلور واحدی است منظم که از یک بلور تشکیل شده است. این اصطلاح را باید در برابر پلی‌کریستال به معنای بس‌بلور که بیان‌کننده ساختار چندبلوری است، تعریف کرد. از آنجا که خواص مختلف بلورها در جهت‌های مختلف متفاوت است (خاصیت ناهمسانگردی) مطالعه این خواص در جهتی ویژه بستگی به جهت‌یابی دقیق آن بلور دارد. با شناخت جهت‌های بلوری امکان اندازه‌گیری خواص مختلف، مثلاً مقاومت الکتریکی و مقاومت مکانیکی مواد گوناگون از جمله پلیمرها در جهت‌های مختلف، میسر می‌شود [۲۵، ۲۲، ۲۱].

دستگاه پراش پرتو ایکس شامل منبع تولید پرتو ایکس است که باریکه فرودی به نمونه را تولید می‌کند و دارای آشکارساز است که شدت باریکه پراش یافته و نشر شده از نمونه را در زاویه‌ای مشخص اندازه می‌گیرد و آن را به جریان الکتریکی پالس‌دار تبدیل می‌کند. تعداد پالسها در واحد زمان متناسب با شدت پرتو ایکس فرستاده شده به آشکارساز است که در سه نوع موجود است: تناسبی (proportional)،

مدتی پس از کشف پرتو ایکس استفاده از آن برای مطالعه ساختار داخلی مواد کدر آغاز شد. اساس کار چنین است که با قرار دادن فیلم عکاسی در یک طرف جسم و تابش پرتو از سوی دیگر، تصویری حاصل می‌شود که ناشی از اختلاف میزان نفوذ پرتو به قسمت‌های متراکم و غیرمتراکم است. ناگفته نماند که میزان عبور پرتو ایکس از مواد مختلف نیز متفاوت است، در نتیجه با این روش محل شکستگی استخوان یا ترک فلزات، ناخالصیهای مواد و محل آنها در جسم را می‌توان مطالعه کرد. این روش یکی از روشهای غیرتخریبی برای آزمون کامپوزیت‌های پلاستیکی است که با الیاف تقویت شده‌اند [۲۳]. رادیوگرافی با پرتو ایکس از ابزار بسیار مهم مطالعه ساختار درونی مواد محدود به حداقل ابعاد $1/10$ cm است.

استفاده از پرتو ایکس جهت رادیوگرافی بدون شناخت ماهیت این پرتو تا سال ۱۹۱۲ ادامه داشت. در این سال ماهیت آن دقیقاً مشخص شد و افزون بر آن، پراش پرتو ایکس بوسیله بلورها را که همزمان با اثبات موجی بودن آن بود، فون‌لاو کشف کرد که از دستاوردهای بزرگ علمی زمان خود محسوب می‌شود [۲۴]. با این روش مطالعه ساختار درونی مواد در مقیاس بسیار کوچک تا ابعاد 10^{-8} cm میسر می‌شود.

پراش پرتو ایکس

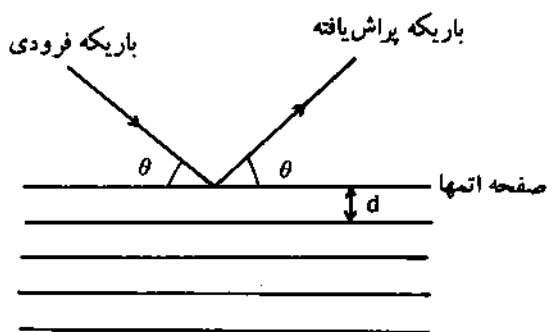
پرتوهای ایکس تابشهای الکترومغناطیسی با طول موجی در مرتبه آنگستروم‌اند که به علت ماهیت الکتریکی خود با ذرات باردار مانند الکترون‌ها در یک جامد برهم‌کنش می‌دهند. این برهم‌کنش سبب می‌شود که الکترون‌ها خرد موجهایی (wavelet) را نشر کنند. وقتی این موجها با یکدیگر تداخلی سازنده داشته باشند، یعنی در یک فاز قرار گیرند و یکدیگر را تقویت کنند، پدیده پراش مشاهده می‌شود.

شرایط لازم برای تداخل سازنده: در اواخر سال ۱۹۱۲ تجربه فون‌لاو را دو فیزیکدان انگلیسی به نامهای ویلیام هنری براگ و پسرش بطور موفقیت‌آمیزی تحلیل و به صورت فرمولهای بسیار ساده ریاضی ارائه کردند. شرط اول که به قانون براگ نیز معروف است با فرمول زیر بیان می‌شود:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

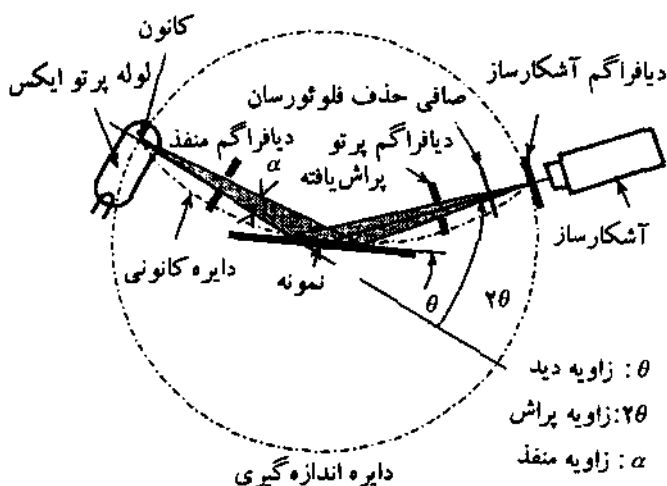
که در آن λ طول موج پرتو ایکس، d فضای بین صفحات اتمها در جامد و θ زاویه پرتو فرودی است (شکل ۱).

دومین شرط لازم برای تداخل سازنده، آرایش اتمها در سلول واحد جامد مورد آزمایش است. بدین ترتیب که تداخل سازنده تنها



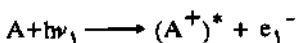
شکل ۱ - مجموعه‌ای از صفحات اتمی در یک بلور که نسبت به باریکه فرودی در زاویه θ قرار دارند [۱۸].

پلیمرها ندارد، زیرا پلیمرها عمدتاً از عناصر سبک ساخته شده‌اند [۲۸]. دورنمای تجزیه مواد با پراش پرتو ایکس شامل شناسایی فاز بلوری، اندازه گیری پارامتر شبکه بلور، ابعاد دانه بلور و تجزیه و تحلیل بافت مواد است. شناسایی فاز بلوری بویژه اساس تجزیه مواد است که در اهمیت دارد. با دستگاه فلورسان پرتو ایکس، که درباره آن بحث خواهد شد تنها می‌توان تجزیه عنصری انجام داد، یعنی تنها درباره ترکیب درصد ماده اطلاعاتی بدست آورد. لیکن، پراش پرتو ایکس اطلاعات ارزشی درباره فازهای مواد خصوصاً پلیمرها در اختیار می‌گذارد. وقتی یک ماده شامل بیش از یک فاز باشد، ترکیب درصد مخلوط این چند فاز مشابه با ترکیب هر فاز نیست. برای رسیدن به یک درک واقعی از ساختار یک ماده بلوری باید اطلاعات کافی درباره فازهای موجود در ماده داشت [۲۴، ۱۸].



شکل ۲- مسیر باریکه در پراش سنج در حالت $2\theta/\theta$ [۲۷].

فلورسان پرتو ایکس در دهه‌های ۱۹۲۰ و ۱۹۳۰ این روش طیف‌سنجی متداول گشت و بررسی عناصر جدول تناوبی با این شیوه جدید تجزیه به کشف عناصر هافنیوم و رنیوم انجامید [۵]. فلورسان نتیجه جذب فوتون پرتو ایکس بوسیله اتم است که اتم به یک یون برانگیخته و یک الکترون تبدیل می‌شود:



$(A^+)^*$ یون برانگیخته است. در اثر برهم کنش فوتون پرتو ایکس با انرژی $h\nu_1$ با عنصر A ، آسایش یون برانگیخته به دو طریق انجام می‌شود:



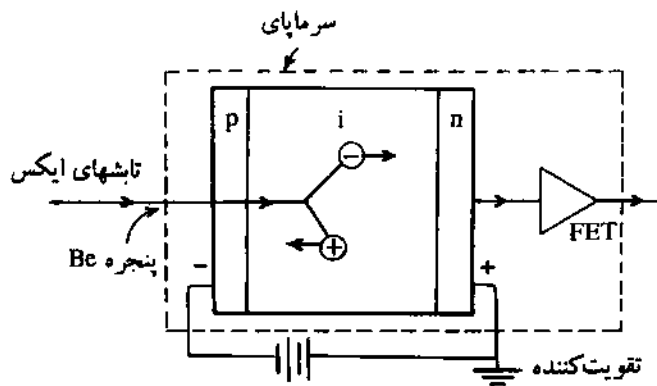
فرایند ۱ اساس روشهای فلورسان را تشکیل می‌دهد. دو فرایند ۱ و ۲ در رقابت با یکدیگرند و فرایند ۱ در مورد عناصری که عدد اتمی آنها زیاد است انجام می‌شود. فلورسان پرتو ایکس برای شناسایی عناصری که عدد اتمی کمتر از ۱۰ دارند از حساسیت کمتری برخوردار است [۲۹]. دستگاه فلورسان پرتو ایکس شامل سه بخش اصلی منبع تولید پرتو، طیف‌سنج یا آشکارساز و قسمتهای الکترونیکی شامل مدار واسط و کامپیوتر جهت پردازش داده‌هاست:

جره‌زن (scintillation)، و نیم‌رسانا (semiconductor) [۲۶]. برای نمونه بس بلور یا پودری، صفحات مختلف بلورنگاری می‌توانند بطور همزمان در زاویه براگ (θ) مربوط نسبت به باریکه فرودی جهت‌یابی شوند، به گونه‌ای که پراش بطور همزمان در زاویه‌های مختلف از باریکه فرودی انجام گیرد. بدین ترتیب، چند باریکه پراش یافته می‌تواند از همان نمونه بطور همزمان نشر شود. تمام این باریکه‌های پراش یافته برای بدست آمدن الگوی پراش کامل باید شناسایی شوند. یک نمونه تک بلوری باید به گونه‌ای مناسب جهت‌یابی شود تا یک صفحه بلورنگاری مشخص را بسازد که بتواند پراش را ایجاد کند (شکل ۲) [۲۷].

پرتو ایکس فرودی بر نمونه باید تکفام باشد. بدین ترتیب که باریکه پرتو ایکس از تک فام‌کننده عبور داده می‌شود. تک فام‌کننده می‌تواند بلوری منفرد یا بس بلوری با درجه جهت‌یافتگی زیاد باشد، که امکان می‌دهد باریکه پراش یافته در طول موجی تکفام کاملاً مشخص براساس قانون براگ از آن نشر شود [۱۸].

اگر منبع تولید پرتو ایکس طول موجی نزدیک ولی کوتاهتر از لبه جذب k نمونه مورد آزمایش داشته باشد، پرتو قویاً توسط نمونه مزبور جذب می‌گردد و الکترونهای k را پرتاب می‌کند. در نتیجه، پرتوهای ایکس ثانویه‌ای از نمونه نشر می‌شود که هیچ‌گونه رابطه فازی با پرتوهای ایکس فرودی ندارد. تنها اثر آن نفوذ کلی در مدل پراش مورد نظر است و زمینه را پررنگتر می‌کند (سیاه شدن فلورسانتی) که می‌توان به راحتی با انتخاب یک منبع تولید پرتو ایکس مناسب که طول موج k آن بلندتر یا خیلی کوتاهتر از طول موج لبه جذب عناصر سازنده نمونه مورد نظر است یا یک صافی مناسب از آن اجتناب کرد. خوشبختانه فلورسان پرتو ایکس هیچ دخالتی در تهیه مدل‌های پراش

- اندازه‌گیری طول موجهای کوتا‌هتر (عناصر سنگین‌تر جدول تناوبی) بهترین جواب را می‌دهند [۵،۸]. از لحاظ تجارتي سیستم پاشیدگی انرژی امتیازات زیر را نسبت به سیستم پاشیدگی طول موج دارد:
- ۱- سریعتر از سیستم تک مجرای WD عمل می‌کند.
 - ۲- ارزاتر از سیستم چند مجرای WD تمام می‌شود.
 - ۳- تمام عناصر را همزمان اندازه می‌گیرد.
 - ۴- نمایش همزمان داده‌ها تفسیر آنها را آسان می‌کند.
 - ۵- ابزار پیچیده هندسی (برای اینکه قانون براگ صدق کند) لازم نیست.



شکل ۳- آشکارساز Si-Li و تقویت‌کننده FET. در این شکل \oplus حفره و \ominus الکترون است [۲۴].

- نقاط ضعف ED در برابر WD
- ۱- نرخ شمارش داده به 5×10^4 شماره در ثانیه محدود است.
 - ۲- قدرت تفکیک آن یک یا دو مرتبه کمتر است.
 - ۳- برای محاسبات کمی کامپیوتر لازم است.
 - ۴- در طیفهای جمع آوری شده، پیکهای گمراه کننده دیده می‌شود که ناگزیر به حذف آنهاست.
 - ۵- مقدار قابل توجهی نیتروژن مایع لازم است.

- منبع تولید پرتو ایکس معمولاً شامل یک لوله پرتو ایکس سربسته با نیروی برق ایجاد شده بوسیله مولدی با ولتاژ زیاد و بسیار پایدار است.
- طیف‌سنج یا آشکارساز در دو سیستم پاشیدگی طول موج و پاشیدگی انرژی وجود دارد.

پردازش داده‌ها به وسیله کامپیوتر
دستگاههای پراش و فلورسان پرتو ایکس با آشکارساز پاشیدگی طول موج، زاویه پراش پرتو و شدت آن را به صورت رقمی نشان می‌دهند. دستگاه فلورسان پرتو ایکس با آشکارساز پاشیدگی انرژی، انرژی پرتو را بر حسب کیلو الکترون ولت نشان می‌دهد. با ساخت و نصب یک مدار واسط الکترونیکی اعداد دریافت و به حافظه کامپیوتر انتقال داده می‌شود. این اعداد به عنوان داده‌های خام تلقی و در پرونده‌ای ذخیره می‌شوند. سپس، پرتوهای ایکس مشخصه از پرتوهای زمینه جدا شده و در پرونده مخصوص ذخیره می‌شوند. سرانجام موقعیت پرتوهای مشخصه با جدولی که در کامپیوتر است، مقایسه می‌شود که بدین ترتیب نوع عناصر یا ترکیب موجود در جسم مورد آزمایش مشخص می‌شود [۳۰].

در طیف‌سنج پاشیدگی انرژی پرتو ایکس (energy dispersive spectrometer، EDS) پرتوهای ایکس تولید شده بوسیله نمونه به آشکارساز سیلیکونی با رانش لیتیم Si-Li (نیم رسانایی که با ایجاد اتصال اریب و معکوس به صورت مثبت - منفی عمل می‌کند) از میان یک پنجره بریلیمی وارد می‌شوند و با ایجاد جفت‌های الکترون - حفره جریانی از پالس را تولید می‌کنند که در طول مدار آشکارساز جاری می‌شود (شکل ۳). تعداد جفت‌های تولید شده متناسب با تعداد فوتونهای پرتو ایکس و انرژی پرتوها متناسب با ارتفاع پالسهای تولید شده است. یک تجزیه‌گر چند مجرای، پرتوها را بر حسب انرژی ذخیره و مرتب می‌کند و سرانجام به صورت طیفی از انرژی روی صفحه نمایش کامپیوتر نشان داده می‌شود.

کاربرد پراش پرتو ایکس در پلیمرها
آنچه سبب شده است که پراش پرتو ایکس به ابزاری قدرتمند در تجزیه و تحلیل پلیمرها تبدیل شود، تکامل روزافزون روش تولید پرتو ایکس پر شدت است تا هرچه بیشتر نسبت ارتفاع پیکهای تیز نسبت به زمینه، که در بیشتر آزمایشهای پراش مربوط به پلیمرها بسیار کوچک است، افزایش یابد. مثلاً، افزایش مشخصه بلوری یک پلیمر به عنوان تابعی از دما در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل، پوشهای پراش پرتو ایکس در دماهای معمولی، ۱۰۰، ۱۸۰ و ۲۹۰ C به روشنی

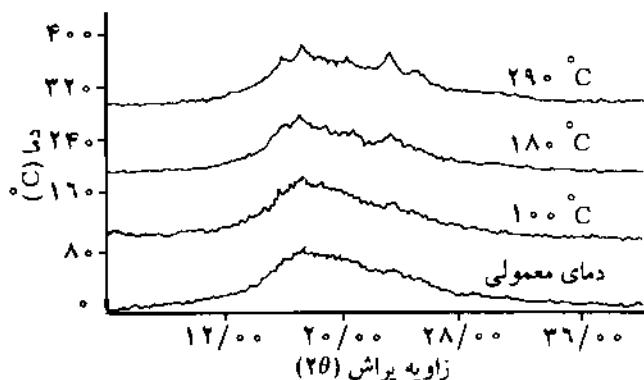
در طیف‌سنج پاشیدگی طول موج پرتو ایکس (wave length dispersive spectrometer، WDS) پرتوهای ایکس به یک بلور خمیده برخورد می‌کنند و تنها در صورتی منعکس می‌شوند که قانون براگ در مورد آنها صدق کند [۵،۸]. بلور به گونه‌ای تنظیم می‌شود تا پرتوهای ایکس یک طول موج خاص کانونی شده و به سمت آشکارساز هدایت شود، سپس بلور می‌چرخد تا طول موج آشکارسازی شده پویش شود. از آنجا که محدوده تجزیه با فلورسان پرتو ایکس بین طول موج ۰/۲ تا ۲۰ Å است، سیستمهای با پاشیدگی انرژی و پاشیدگی طول موج هر دو بهترین جوابها را در این محدوده می‌دهند. اما، طیف‌سنج با پاشیدگی طول موج برای اندازه‌گیری طول موجهای بلندتر (عناصر سبکتر جدول تناوبی) و سیستمهای پاشیدگی انرژی برای

کشیده شود. مقایسه این دو وضعیت در PEN بخوبی با پراش پرتو ایکس میسر می شود [۳۱].

بعضی از پلیمرها از جمله پلی اتیلن در اثر گذشت زمان بوسیله عوامل محیطی از جمله زیستی و غیرزیستی، تخریب می شوند. با پراش پرتو ایکس می توان تغییرات شکل شناختی و الگوی محصولات تخریب در هر یک از محیطهای یادشده را مطالعه و مقایسه کرد. درجه بلورینگی نمونه هایی که در دماهای مورد نظر پیر می شوند در معرض عوامل زیستی کاهش می یابد. در صورتی که در محیط غیرزیستی، درجه بلورینگی بطور ثابت افزایش پیدا می کند. تفاوت اصلی بین تخریب زیستی و غیرزیستی پلیمرها در میکروارگانیسمهایی است که پلیمرها جهت بدست آوردن انرژی مصرف می کنند و به صورت محصولات متفاوت براساس مکانیسمهای تخریب ایجاد می شوند. با گذشت زمان درجه بلورینگی و قطر لایه ها کاهش می یابد. در اثر تخریب غیرزیستی پیوندها می شکنند و محصولات تخریب آزاد می شود و موجب نو آرایی پلیمرهای باقیمانده با درجه نظم بیشتری می شود [۳۲].

پراش پرتو ایکس در تعیین درجه بلورینگی پلیمرها از قابلیت بسیاری برخوردار است [۳۳]. مثلاً، درجه بلورینگی ترکیباتی را که از واکنش مونو (متیل کربنات) بیس فنول A با دی اسید کلریدهای ترکیبات دی متیل دی فنیل سیلان، تترافنیل سیلان، ۶،۲ نفتالن و ترانس ۴،۱ سیکلو هگزان به روشی جدید تهیه می شوند، می توان به وسیله پراش پرتو ایکس معین کرد. تمام پلیمرهای سنتز شده با این روش بی شکلند، اما در پراش پرتو ایکس آنها یک پیک پهن در $2\theta = 16-18^\circ$ مشاهده می شود (شکل ۶). با توجه به شکل ۶ مشخص می شود که بر اساس ساختار دی اسید کلریدهای متفاوت پلیمرها، شدت پراش از الف تا د بترتیب افزایش می یابد [۳۴].

پراش پرتو ایکس در دماهای مختلف جهت بررسی خواص گرمایی تعدادی از پلی فسفازینها نشان دهنده اثر ساختار، وزن مولکولی،



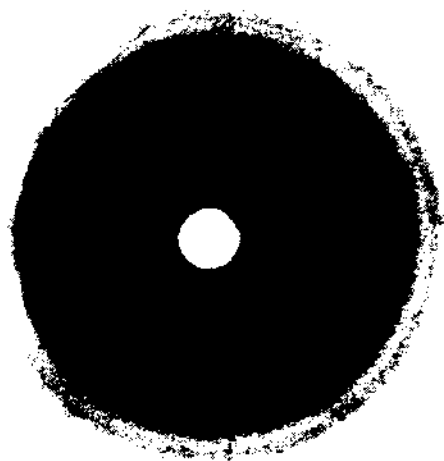
شکل ۴- پراش پلیمری در دماهای مختلف [۱۹].

افزایش مشخصه بلوری پلیمر (تیز شدن پیک بلوری و افزایش نسبت پیک به زمینه) را با زیاد شدن دما نشان می دهند [۱۹].

در نمونه های پلیمری به شکل توده و قالبگیری شده، جهتگیری مناطق بلوری که به آنها خرد بلور گفته می شود از لحاظ آماری تصادفی است که به علت مکانیسم هسته زایی و رشد بلور در محلولهای مذاب یا تغلیظ شده است. از آنجا که ابعاد این خرد بلورها بسیار کوچک و نوعاً کمتر از 0.2 میکرون است، حتی نمونه کوچکی به وزن چند میلی گرم نیز حاوی تعداد زیادی از این خرد بلورهاست. این مسئله موجب می شود که خرد بلورها در تمام جهات در نسبتهای مساوی وجود داشته باشند. در این شرایط یک باریکه پرتو ایکس تک فام می تواند الگوی پراشی تولید کند که نشان دهنده مشخصه های پلیمری است. در شکل ۵ الگوی پراش یک نمونه پلی استیرین جزئاً بلوری نشان داده شده است. آثار پراش به صورت دایره های هم مرکز نسبتاً مشخص منطبق بر یک زمینه ناشی از پراش پرتو ایکس و حداقل یک حفره بی شکل در این تصویر مشاهده می شود [۲۸].

در میان مشخصه های شکل شناختی یک لیف درجه بلورینگی، فضای بین لایه ها و جهت یابی مناطق بلوری و بی شکل، پارامترهای مفیدی برای پیش بینی عملکرد لیف اند. تغییرات ساختاری لیاف نایلون ۶ که در ضمن فراورش روی می دهد با استفاده از پراش پرتو ایکس تجزیه و تحلیل و معلوم می شود که بین تغییرات ساختاری و دمای انتقال شیشه ای T_g و چگونگی انقباض نایلون ۶ ارتباط وجود دارد [۱۷].

وقتی ورقه های پلی اتیلن نفتالیت (PEN) بی شکل در دمای بین دماهای انتقال شیشه ای و تبلور سرد کشیده می شوند، گلوبی (neck) پیدا می کنند. تشکیل این گلوبی در بالای دمای انتقال شیشه ای سبب کم و زیاد شدن قابل توجه قطر نمونه ها می شود. با وجود این، یکخواختی قطر نمونه را می توان همچنان حفظ کرد و این در صورتی است که فیلم قبل از کرنش بحرانی، که با آغاز تبلور سخت شدن تشیی را به دنبال دارد،



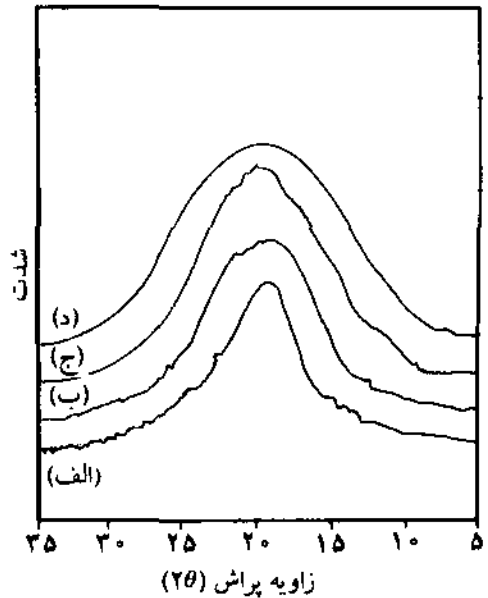
شکل ۵- الگوی پراش پودر پلی استیرین جزئاً بلوری جهت نیافته [۲۸].

که به دلیل وجود لایه‌های بلوری روی هم است. وجود این لایه‌های بلوری روی هم، دال بر وجود درجه بالای نظم در قلمرو بلوری اتیلنی EAA_{۳/۵} است. داده‌های حاصل از پراش پرتو ایکس یونومرهای دیگری که حاوی مقدار کوپلیمر بیشتری بوده‌اند را می‌توان با دو مشخصه تشریح کرد: (۱) پیکی پهن در محدوده $2\theta = 3-6^\circ$ که ناشی از خوشه‌های یونی است و (۲) پیکی کوتاه و ضعیف حول $2\theta = 20^\circ$ که بیان‌کننده جدایی بخش‌های داخلی ماتریس بی‌شکل است [۳۶].

پراش پرتو ایکس الیاف سلولوزی سنتزی، ساختار بلوری پلی [۳۲-۳] بیس (هیدروکسی متیل) اگرتان [P(BHMO)] را بخوبی آشکار می‌کند. تجزیه و تحلیل نمودار حاصل از الیاف نشان می‌دهد که این الیاف از واحدهای مونوکلینیک به ابعاد $a = 11/85 \text{ \AA}$ ، $b = 10/39 \text{ \AA}$ ، $c = 4/79 \text{ \AA}$ (محور لیف) و $\gamma = 90/0^\circ$ ساخته شده است. گروه فضایی محتمل آن P۲۱ است، در حالی که دو مونومر P(BHMO) واحدی نامتقارن را در پلیمر بوجود می‌آورند و در هر سلول واحد ۴ مونومر قرار می‌گیرد. آرایش با پیکره زیگزاکی مسطح با تکرار لیف از راه آزمایش و محاسبه بدست می‌آید [۳۷].

موقعیت کنونی پرتو ایکس و دورنمای کاربرد آن در آینده

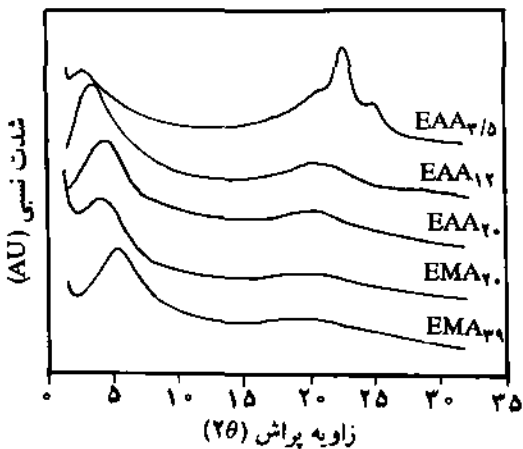
لیتوگرافی پرتو ایکس می‌تواند محدودیتهایی را که هم‌اکنون گریبانگیر تکنولوژی تراشه‌های سیلیکونی است از سر راه بردارد [۳۸]. با سیستم جدید، که حاصل تحقیقات بخش مهندسی برق و علوم کامپیوتر انستیتو تکنولوژی ماساچوست (MIT) است، نه تنها طراحان می‌توانند اجزای بی‌نهایت کوچک ۲۵ nm یعنی یک بیستم طول موج نور سبز را بسازند، بلکه از انعطاف‌پذیری بسیار بیشتر از لیتوگرافی متداول این



شکل ۶ - نمودارهای پراش پرتو ایکس پلیمرهایی که از واکنش مونو (متیل کربنات) بیس فنول A با دی‌اسید کلریدهای ترکیبات: (الف) دی‌متیل دی‌فنیل سیلان، (ب) تترافنیل سیلان، (ج) ۶،۲ نفتالن و (د) ترانس ۴،۱ سیکلو هگزان بدست آمده‌اند [۳۴].

ترکیب، گروه‌های جانبی و سابقه گرمایی روی انتقال‌های گرمایی این مواد است. زیرا، این ترکیبات بی‌نظیر پایداری زیادی در دماهای خیلی بالا و انعطاف‌پذیری خوبی در دماهای خیلی پایین دارند. علاوه بر آن، مطالعات بازپخت برای تخمین درجه بلورینگی انجام شده که بوسیله پراش زاویه کوچک پرتو ایکس جدایی میکرو فازها بخوبی شناسایی شده است [۳۵].

یونومرهای اتیلن که پایه کوپلیمرهای اتیلن و آکریلیک اسید (EAA) یا اتیلن و متاکریلیک اسید (EMAA) دارند، طبقه مهمی از پلیمرها را تشکیل می‌دهند. این مواد به طور گسترده مطالعه شده‌اند. با استفاده از پراش پرتو ایکس شکل‌شناسی گروه‌های یونومری EAA و EMAA که بطور کامل با یونهای ساماریوم (Sm^{+3}) خشتی شده‌اند، بررسی شده است. داده‌های حاصل از پراش پرتو ایکس برای یونومرهای EAA و EMAA در شکل ۷ نشان داده شده است. وجود قلمرو بلوری اتیلنی در ۳/۵ درصد EAA بوسیله پیکهای حاصل از بلورهای PE (۱۱۰) و (۲۰۰) بترتیب در $2\theta = 22^\circ$ و $2\theta = 24^\circ$ تأیید شده است. این پیکهای بلوری در نوک یک پیک پهن مربوط به بخش بی‌شکل پلیمر به مرکزیت $2\theta = 21^\circ$ قرار می‌گیرد. یک پیک زاویه کوچک حول $2\theta = 3^\circ$ نیز مشاهده می‌شود که در نتیجه نظم موجود در درون خوشه‌های یونی است. در آزمایش جداگانه‌ای با استفاده از پراش زاویه کوچک پرتو ایکس پیک دیگری در $2\theta = 0/8^\circ$ مشاهده می‌شود



شکل ۷ - کوپلیمرهای EAA حاوی ۳/۵، ۱۲، و ۲۰ درصد وزنی AA و کوپلیمرهای EMAA دارای ۲۰ و ۳۹ درصد وزنی MAA که به شکل ارقام در جلوی کوپلیمرهای مربوط ارائه شده‌اند [۳۶].

روی می‌دهد نیز حذف می‌شود. این سیستم بر لیتوگرافی باریکه الکترون، که حداقل ده بار کندتر از سیستم جدید عمل می‌کند و از قدرت تفکیک کمتری برخوردار است، نیز برتری دارد [۳۹].

نتیجه‌گیری

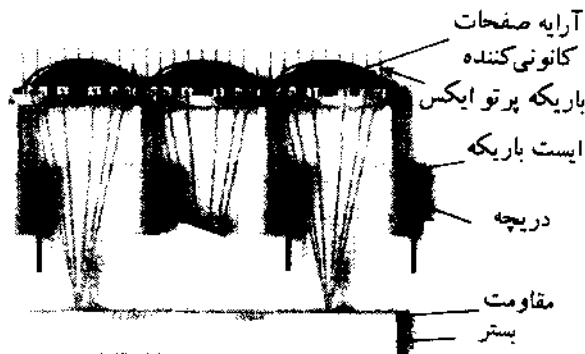
پرتوایکس به علت ماهیت ویژه خود، یعنی انرژی بالا، طول موج پایین و قدرت تجزیه در محدوده طول موج 0.2 تا 20 \AA ، می‌تواند ابعاد بسیار ریز ماده، (0.1 cm با رادیوگرافی و 10^{-8} cm با پراش پرتوایکس) را نشان دهد. انرژی این امواج الکترومغناطیسی را می‌توان به الکتروسیته تبدیل کرد و اطلاعات خام آن را برای پردازش دقیق، صحیح و سریع به کامپیوتر سپرد و بدین ترتیب در هزینه و زمان صرفه‌جویی کرد.

از آنجا که برای استفاده موثر از این روش و تفسیر درست اطلاعات بدست آمده از آن آگاهی از جنبه‌های فیزیکی پرتوایکس و چگونگی برهم‌کنش آن با ماده و همچنین شکل‌شناسی پلیمرها لازم است، در این مقاله تجزیه با پرتوایکس به سه روش رادیوگرافی، پراش و فلوتورسان و همچنین موقعیت کنونی و برهم‌کنش این پرتو با پلیمرها مرور شده است.

نتایج بررسی کاربردهای مختلف این روش در پلیمرها نشان می‌دهد که پراش پرتوایکس در شناسایی ساختار و تجزیه و تحلیل فازهای مختلف پلیمرها از قابلیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار است. بدین ترتیب که حساسیت این روش در مشخص کردن کوچکترین تغییر در طول سنتز، فراورش و عملیات دیگری که روی مواد پلیمری انجام می‌گیرد امکان انتخاب مناسبترین روش برای فراورش بهترین مواد پلیمری را فراهم می‌آورد.

مراجع

- 1 Hawley G. G.; *The Condensed Chemical Dictionary*; 10th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.
- 2 Grant J.; *Hackh's Chemical Dictionary*; 4th ed., McGraw Hill, New York, 1972.
- 3 Douglas M. and Considine P. E.; *Encyclopedia of Chemistry*; 4th ed., van Nostrand Reinhold, New York, 1984.
- 4 Morris W.; *The American Heritage Dictionary of the English Language*; Houghton Mifflin, Massachusetts, 1981.
- 5 Jenkins R.; *An Introduction to X-Ray Spectrometry*; Bell & Howel Information, Michigan, 1986.



شکل ۸- حکاکی بوسیله پرتوهای ایکس کانونی شده به همراه دریچه‌های مکانیکی برای ایجاد مدارهای مینیاتوری [۳۹].

سیستم بهره‌جویند. در ضمن، این سیستم امکان می‌دهد تا تراشه‌ها به آسانی شکل مناسب را به خود بگیرند. این انعطاف‌پذیری مدیون حذف ماسکهایی است که در لیتوگرافی مرسوم به منظور عبور نورهایی که موجب حکاکی طرحها روی سطح ویفر سیلیکون می‌شوند، بکار می‌روند.

هدف از ابداع این سیستم، حل دو معضل لیتوگرافی پرتو ایکس است: یکی کانونی کردن پرتوها و دوم ساخت و نگهداری ماسک یا پوشاننده.

پرتوهای ایکس روی ویفرهای سیلیکونی بوسیله آرایه‌ای از سدها پنجره ظریف خودکار، که با کامپیوتر کنترل می‌شوند، کانونی می‌گردند. هر پنجره از دو قسمت تشکیل شده است. قسمت بالایی یک عدسی است که پرتوهای ایکس را کانونی می‌کند و قسمت پایینی یک دریچه میکرومکانیکی است که می‌تواند موجب یا مانع عبور پرتو در طول پوشش شود. در اینجا وجود کلیدهایی که با کامپیوتر کنترل می‌شوند هر مدار را بدون نیاز به ماسکه‌های جدید به مدار دیگری تبدیل می‌کند (شکل ۸).

از لحاظ ایمنی، در سیستم یادشده خطر تخریب تراشه‌ها که به دلیل نزدیک بودن بسیار زیاد ماسکه‌ها به سیلیسیم در لیتوگرافی نوری

- Plastics Composites*; Elsevier, New York, 56, 1990.
- 24 Cullity B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley, California, 1978.
- ۲۵ - آشوری حسین، بلورشناسی، جهاد دانشگاهی صنعتی اصفهان، اصفهان، بخش ۸، ۱۳۷۴.
- ۲۶ - زینلی رضا، کشیشی آیس، توفیق عاطفه، مجله تحقیق، سال پنجم، شماره ۱۶/۷، بهار ۱۳۷۴.
- 27 Diffraktometer D5000, Siemens AG, 2-1, 1989.
- 28 Alexander L. E.; *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*; John Wiley & Sons, New York, 1969.
- 29 Tyagi O. D. and Yadav M.; *A Textbook of Spectroscopy*; Anmol, New Delhi, 1992.
- ۳۰ - برادران دیلمقانی سعید، بالازاده بهار حسین، پرتوی ناصر، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال سوم، شماره ۱، صفحه ۱۵، بهار ۱۳۷۴.
- 31 Ibid, 233.
- 32 *Polymer*, 36, 16, 3075-83, 1995.
- 33 Ibid, 3127-34.
- 34 Ibid, 3223-28.
- 35 Ibid, 3493-3502.
- 36 *Polymer Preprints*; 37, 1, 422, March 1996.
- 37 Vandenberg E. J. and Salamone J. C.; *Catalysis in Polymer Synthesis*; American Chemical Society, Washington, D.C., 182, 1992.
- 38 Stix G.; *Scientific American*; 72, Feb. 1995.
- 39 *New Scientist*; 152, 2050, 5 Oct., 1996.
- 6 Farnelo G.; *Scientific American*; 273, 68, Nov. 1995.
- ۷ - رید رابرت، داستان زندگی ماری کوری، فصل نوزدهم، انتشارات بهجت، تهران، ۱۳۶۸.
- 8 Fawyer L. C. and Grubb T. D.; *Polymer Microscopy*; Chapman and Hall, London, 1994.
- 9 Campbell I. M.; *Introduction to Synthetic Polymers*; Oxford University, 1994.
- 10 Derosa C. et al.; *Polymer*; 36, 19, 3619-24, 1995.
- 11 Ibid, Del Val J. J. et al., 3625-31.
- 12 Ibid, Goschel U. and Urban G., 3633-39.
- 13 Ibid, Mascia L. and Kioul A., 3646-59.
- 14 Ibid, Sun T. et al., 3775-78.
- 15 Thomann R. et al.; *Polymer*, 36, 20, 3795-3801, 1995.
- 16 Ibid, Rule R. J. and Liggat J. J., 3831-40.
- 17 Ibid, Murthy N. S. et al, 3863-73.
- 18 Chung P. D. L., Dehaven P. W., Arnold H. and Ghosh D.; *X-Ray Diffraction at Elevated Temperatures*; VCH, New York, 1993.
- 19 Green R. W.; *Advances in X-Ray Analysis*; Plenum, New York, 34, 1991.
- 20 Ibid, Crist B. and Howard R. P.,.
- ۲۱ - هاشمی سیدعلی، اشعه ایکس و کاربرد آن در صنایع پلیمری، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دوم، شماره سوم، آبان ۱۳۶۸.
- ۲۲ - کریش هارالد، شناسایی مواد به کمک اشعه ایکس، ترجمه دکتر عباس طائب، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۱۳۷۰.
- 23 Linford R. C.; *Non-Destructive Testing of Fibre Reinforced*