

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1962

К ВОПРОСУ О МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ
ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ
ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ

Н. В. Михайлов, М. В. Шаблыгин

Исследованиям колебательных спектров поглощения в поляризованном ИК-свете синтетических и искусственных волокон за последнее время уделяется большое внимание. Спектры этого типа могут дать ценные сведения о строении, ориентации цепей и молекулярных группировок в пленках и волокнах, тем самым дополнить данные, полученные рентгеноструктурным методом. Кроме этого, высокое значение дихроизма, обусловленное анизотропией полимерных цепей, позволяет более детально изучить спектроскопические особенности тех или иных полимеров.

Существуют два основных метода получения ИК-спектров поглощения в поляризованном свете, которые отличаются характером подготовки образцов для съемки и способом снятия спектров поглощения. К первому [1, 2] относится обычный метод получения спектров в параллельном ходе лучей через образец. В этом случае отдельные волокна (пучки) препарата должны быть параллельны по отношению друг к другу; на входную щель спектрометра проектируется их изображение, которое полностью ее перекрывает. Большой интерес представляет метод получения колебательных спектров в поляризованном свете с одного волокна или среза с него. Для этой цели необходимо применить дополнительный отражательный микроскоп [3, 4], где через образец проходит сфокусированный пучок лучей.

В нашей работе рассматриваются некоторые особенности получения ИК-спектров поглощения волокон в поляризованном свете по каждому из этих методов.

1-й метод. Использование группы параллельно расположенных волокон

Фрезером [5] был рассмотрен вопрос поглощения ИК-лучей при их прохождении через цилиндрическое тело перпендикулярно его оси. Величина оптической плотности получается в виде:

$$D_0 = \log \frac{I_0}{I} = -\log \left[1 - \frac{\pi}{4} \alpha I(\alpha) \right], \quad (1)$$

где $\alpha = 2 kr$

$$I(\alpha) = \frac{4}{\pi \alpha} \int_0^{\pi/2} (1 - e^{-\alpha \sin \phi} \cdot \sin \phi) d\phi.$$

Интеграл этого типа рассмотрен и табулирован Клингманом [6] в зависимости от параметра α . Из формулы (1) следует, что закон Ламберта—Бера в данном случае не соблюдается. Фрезер предложил удобный способ вычисления коэффициентов поглощения k с учетом введения поправки ΔD к экспериментально найденным наблюдаемым значениям оптической плотности D_0 . Значения $\Delta D = f(D_0)$ находятся из графика, построенного таким образом, чтобы суммарная оптическая плотность $D =$

$=D_0 + \Delta D$ удовлетворяла закону Ламберта—Бера для образцов с прямоугольным сечением с толщиной $t = 1/2\pi r$ и площадью, равной площади соответствующего круглого сечения цилиндрического тела. Нетрудно показать, что при $D = 1/4\pi\alpha \cdot 0,43$ величина коэффициента поглощения выражается

$$k = 1,47 D/r. \quad (2)$$

Для получения надежных спектров поглощения по этой методике широко применяются иммерсионные жидкости, которые в значительной степени снижают рассеяние от поверхности волокна. Нами рассмотрен более

подробно вопрос влияния собственных полос поглощения иммерсионной среды, качества укладки волокон на спектры волокна с целью учета этих факторов.

Пусть на цилиндр радиуса r (рис. 1) падает поток параллельных лучей с равномерной плотностью энергии f на единицу длины. В нашем случае рассматриваемая система представляет собой цилиндр, помещенный в жидкость, ограниченную двумя плоскостями. Рассчитаем поглощение некоторой полосы иммерсионной жидкости и найдем толщину эквивалентного прямоугольного сечения, в котором наблюдалось бы точно такое же поглощение. При расчете допускается, что рассматриваемая полоса поглощения иммерсионной среды находится в свободной от полос поглощения цилиндрического тела области спектра.

Общий поток радиации, падающей на сечение шириной $2r$, равен $F_0 = 2rf$. Элементарный поток, прошедший на расстоянии x от оси цилиндра через двойной слой жидкости толщиной $m_x + l$, выражается

$$\Delta F = fe^{-2k'x} (r - m_x) e^{-2k'l},$$

полный поток

$$F = 2fe^{-2k'l} \int_0^{\pi/2} e^{-2k'r(1-\sin\phi)} \cdot \sin\phi d\phi.$$

Здесь k' — коэффициент поглощения некоторой полосы иммерсионной среды, l — толщина слоя жидкости, которая находится между поверхностью окна кюветы и касательной плоскостью к поверхности волокна. После соответствующего интегрирования

$$F = \frac{2rf}{\alpha'e^{\alpha'}} (e^{\alpha'} - 1) \cdot e^{-2k'l}$$

и пропускание такого слоя

$$T = \frac{e^{\alpha'} - 1}{\alpha'e^{\alpha'}} e^{-2k'l}.$$

Толщина эквивалентного слоя иммерсионной жидкости может быть вычислена по формуле:

$$t' = \frac{0,43}{k'} \log \frac{\alpha'e^{\alpha'}}{e^{\alpha'} - 1}. \quad (3)$$

На рис. 2 представлена зависимость между эквивалентной толщиной слоя и диаметром волокна, помещенного в рабочем канале, для различных

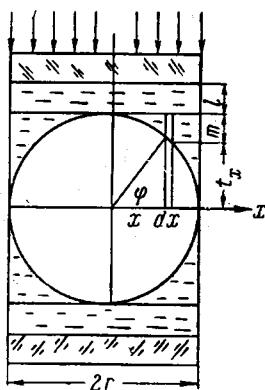


Рис. 1. Поперечный разрез волокна в слое иммерсии

значений величин коэффициентов поглощения иммерсионной жидкости. Из формулы (3) видно, что теоретически нельзя скомпенсировать одновременно все полосы поглощения иммерсии, если в сравнительный канал двухлучевого прибора поместить слой жидкости с толщиной t' , которая вычислена лишь для одного из коэффициентов поглощения. Однако поскольку влияние параметра на эквивалентную толщину незначительно, то практически все полосы поглощения будут скомпенсированы. Исключение составляют полосы поглощения с большими значениями оптических плотностей для данной толщины слоя жидкости. В этих случаях, ввиду сильного поглощения светового потока в обоих каналах, прибор для данной длины волны будет не чувствителен.

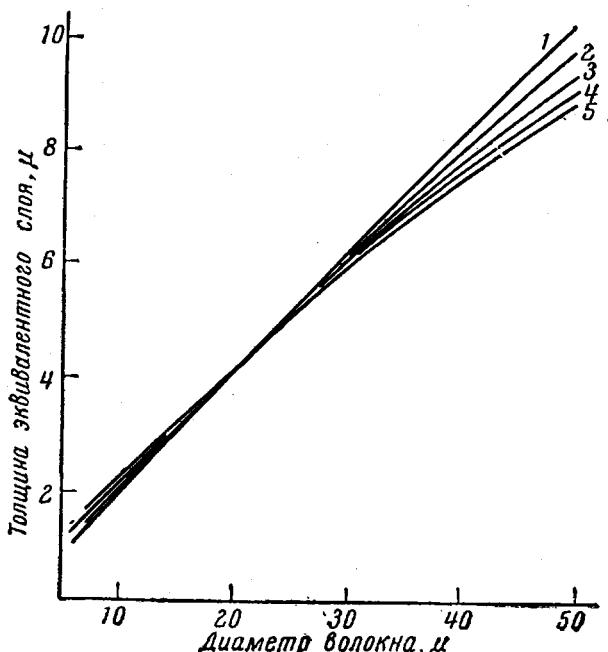


Рис. 2. Зависимость толщины прямоугольного эквивалентного слоя иммерсии от диаметра волокна при различных коэффициентах поглощения иммерсии:
 1 — $k = 230$, 2 — $k = 460$, 3 — $k = 690$, 4 — $k = 920$,
 5 — $k = 1150$

Произведем теперь расчет влияния качества укладки волокон на значение оптических плотностей их полос поглощения, так как даже при контроле приготовления образца под микроскопом, между волокнами могут быть просветы.

Пусть a — ширина входной щели прибора, a' — суммарная ширина изображений всех волокон на щели. Назовем $z = a/a'$ коэффициентом, характеризующим заполнение. Если $a = a'$, то «проскока» света между волокнами нет и $z = 1$.

Пусть $T_B = e^{-kt''}$ — истинное значение пропускания некоторого линейного образца с прямоугольным сечением, которое эквивалентно цилиндрическому в смысле равенства оптических плотностей для какой-либо полосы поглощения волокна. Здесь t'' — толщина этого слоя — величина постоянная. Нетрудно показать, что наблюдаемое значение пропускания выразится

$$T_H = \frac{T_B + z - 1}{z}. \quad (4)$$

На рис. 3 даны зависимости T_B (расчетное) в функции от T_n (наблюдаемое) для различных z . Оптическая плотность выражается

$$D_B = -0,43 \log T_B. \quad (5)$$

Ориентировочное значение величины z можно получить, исходя из полос поглощения иммерсионной жидкости. Если толщина t' сравнительного слоя вычислена по формуле (3), то полная компенсация наступит при

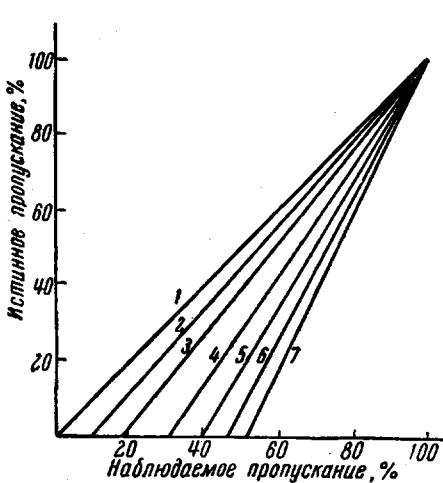


Рис. 3. Зависимость истинного значения пропускания от наблюдаемого для различных коэффициентов заполнения:

1 — $z = 1,0$, 2 — $z = 1,1$, 3 — $z = 1,2$;
4 — $z = 1,4$, 5 — $z = 1,6$, 6 — $z = 1,8$,

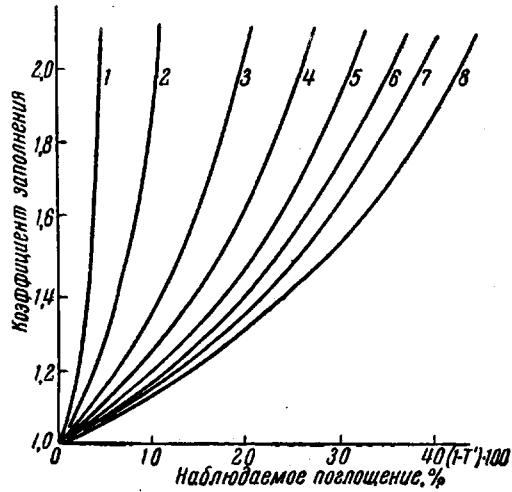


Рис. 4. Зависимость коэффициента заполнения от наблюдаемого поглощения компенсированной полосы иммерсии:

1 — $a' = 0,10$, 2 — $a' = 0,25$, 3 — $a' = 0,50$,
4 — $a' = 0,75$, 5 — $a' = 1,0$, 6 — $a' = 1,25$, 7 —
 $a' = 1,50$, 8 — $a' = 2,0$

$z = 1$. При наличии некоторого «проскока» между волокнами величина $z > 1$, и световой поток рабочего канала уменьшится за счет поглощения в добавочном слое иммерсионной среды. При отсутствии поглощения в волокне для данной длины волны это добавочное наблюдаемое пропускание может быть выражено

$$T' = \frac{1}{z} + e^{-k''(2r-t')} - \frac{1}{z} e^{-k''(2k-t')},$$

откуда

$$z = \frac{1 - e^{-k''(2r-t')}}{T' - e^{-k''(2r-t')}} = \frac{e^{-a''} - 1}{e^{-a''} - T'}. \quad (6)$$

На рис. 4 представлены зависимости величины z от наблюдаемого значения пропускания T' при различных значениях $a'' = k''(2r - t')$ при условии, что толщина сравнительного слоя рассчитана по формуле (3). При нахождении зависимостей $T_B = f_1(z, T_n)$ и $z = f_r(a''T')$ предполагалось, что f — плотность энергии на единицу длины, является величиной постоянной, однако, практически она может зависеть от многих факторов. Однако закон изменения f для обоих случаев один и тот же, и окончательный результат не скажется на величине T_B . Таким образом, для каждого из приготовленных образцов может быть найдена величина, характеризующая качество укладки волокон, пользуясь которой можно теоретически по графику на рис. 2 определить истинную величину пропускания. Знание истинного значения оптической плотности позволяет с учетом поправки [5] найти величину коэффициента поглощения.

Для ориентированных полимеров, где закон Ламберта — Бера в случае естественного света не выполняется, возможные изменения коэффициентов поглощения могут быть определены методом внутреннего стандарта, предложенным Никитиным [7].

Окончательно величина дихроизма для ориентированных волокон может быть представлена в виде

$$d = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} = \frac{\Delta D_{\parallel} - \log(T_h)_{\parallel}}{\Delta D_{\perp} - \log(T_h)_{\perp}}. \quad (7)$$

Колебательные спектры поглощения в поляризованном свете получали на двухлучевом спектрометре Хильгер Н-800 с призмой из NaCl в пределах $4000-700 \text{ см}^{-1}$ при использовании селенового поляризатора. Формула (4) была проверена путем создания искусственных просветов, величина которых определялась достаточно точно. Результаты показали, что в пределах ошибки эксперимента опытные данные совпадают с вычисленными значениями пропускания при разных значениях величины z . Укладка волокон проводилась «виток к витку» на пластинку из NaCl с помощью специально сконструированного нитеукладчика. При одном обороте пластиинки нитеводитель передвигал волокно на величину, равную шагу укладки, т. е. диаметру волокна. Редукторная система позволяла менять шаг в пределах от 10 до 150μ непрерывно. Для фиксации готового ряда образца склеиваются торцевые участки волокон на пластинке из NaCl с помощью коллодия. Намотанные волокна на одной из сторон пластиинки удаляются. Контроль за качеством укладки непрерывно проводился наблюдением в бинокулярный микроскоп.

Формулы (3) и (6) проверяли при сопоставлении данных пропускания для различных z одного и того же волокна. Воспроизводимость результатов величин пропускания для различного качества укладки позволяет применять данный метод на практике. Иммерсионной средой служили гексахлорпропилен (области спектра $4000-1570 \text{ см}^{-1}$, $1500-1350 \text{ см}^{-1}$) и чистое вазелиновое масло (области $2800-1500 \text{ см}^{-1}$, $1300-700 \text{ см}^{-1}$).

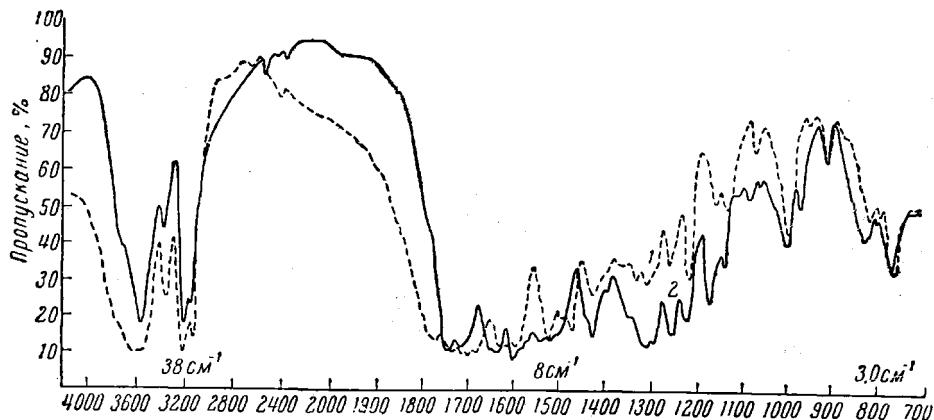


Рис. 5. Поляризационные спектры капронового волокна диаметром 45μ , полученные методом укладки с иммерсией:

1 — плоскость поляризации перпендикулярна оси волокна, 2 — плоскость поляризации параллельна оси волокна. Вычисленная спектральная ширина щели составляет 38 см^{-1} у 3200 см^{-1} ; 8 см^{-1} у 1500 см^{-1} ; $3,9 \text{ см}^{-1}$ у 800 см^{-1} .

Контроль за соотношением толщин слоя иммерсионной среды проводили отдельно для каждого канала с помощью полос поглощения иммерсии с известными коэффициентами поглощения. Толщину в рабочем канале определяли при вводе в световой пучок свободного от волокна участка кюветы с помощью специальной рамки, позволяющей осуществлять параллельное перемещение кюветы относительно входной щели прибора.

На рис. 5 представлен спектр капронового волокна диаметром 45μ , полученный по вышеуказанной методике. Для этого образца $z = 1,1$, поэтому вместо наблюдаемого значения дихроизма $d = 1,6$ полосы поглощения полиамида 3080 см^{-1} следует считать $d = 1,7$.

Анализ формулы (4) показывает, что пропускание в значительной степени зависит от качества укладки волокон. Поэтому необходим точный учет всех факторов, описанных выше. При определении дихроизма ошибка, вызванная «проскоком» света между волокнами в рабочем канале, имеет меньшее значение, так как дихроизм выражается отношением логарифмов пропусканий. В этом случае полоса поглощения иммерсии может служить контролем. Для каждого из приготовляемых образцов можно найти допустимое значение, в пределах которого величина дихроизма сохраняет постоянное значение.

2-й метод. Прохождение лучей через единичное волокно

Получение спектров поглощения по этому методу предусматривает использование специального отражательного микроскопа. В нашей работе поляризационные спектры единичных волокон получали при помощи микроскопа прибора Хильгер Н-800. Уменьшение изображение источника радиации — штифта Нернста — фокусировалось на волокно, которое вторым объективом увеличивалось в 10 раз и изображалось на входной щели прибора. При получении спектров важно снизить долю рассеянного от поверхности волокна света, которая в некоторых случаях может доходить до 60—80%.

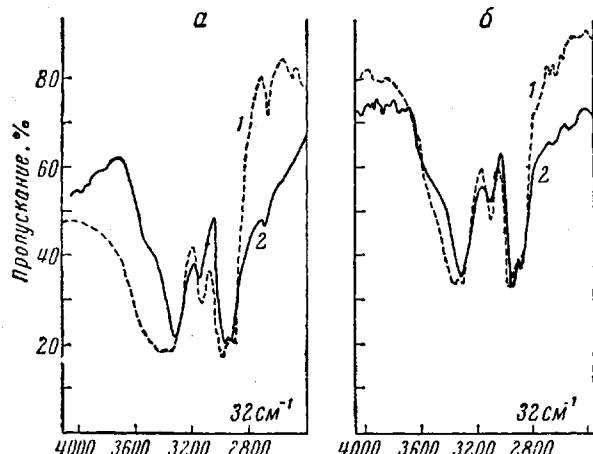


Рис. 6. Поляризационные спектры капронового волокна диаметром 40μ : а — с использованием микроскопа, б — методом параллельной укладки.

1 — плоскость поляризации перпендикулярна оси волокна,
2 — плоскость поляризации параллельна оси волокна. Вычисленная спектральная ширина щели составляет 32 см^{-1} у 2800 см^{-1} .

В нашей работе использовались различные способы подготовки волокна для уменьшения рассеяния: вальцевание, давление, а также применение иммерсионной среды. Наиболее качественными оказались спектры, полученные от раздавленных или вальцовых волокон. Достаточно ровная поверхность значительно уменьшила рассеяние, а расширение волокна и уменьшение его толщины позволило работать с меньшими диаметрами волокон при данных щелях и с оптимальными значениями оптических плотностей. Следует отметить, что добавочная ориентация при давлении волокна может вносить существенные изменения в величины дихроизма

[8]. Поэтому поляризационные спектры поглощения волокон после давления или вальцевания носят качественный характер.

Искользуя иммерсионную среду, можно получить качественные спектры поглощения отдельных волокон. Удобной иммерсией оказалась СВ₄, почти не поглощающей в области 4000 см^{-1} — 700 см^{-1} . Нами была сконструирована специальная печка, которая помещалась между двумя микроскопами. Для устранения температурного влияния на оптическую систему близко расположенных зеркальных объективов конструкцией печки предусматривалась система водяного и воздушного охлаждения. При температуре внутри нагревательного элемента около 250° корпус печки оставался холодным. Представленный на рис. 6, а спектр капронового волокна получен при использовании этой печки, которая расплавляла СВ₄ при температуре 50° . Данний нагревательный элемент может быть использован при температурных исследованиях волокон в различных газовых средах.

На рис. 7 и 8 приведены спектры волокон, которые получались при применении отражательного микроскопа; на рис. 6, а и б для сравнения приведены спектры поглощения волокна в поляризованном свете, которые получены по двум методикам. Различие в спектрах объясняется разными способами прохождения света через образец с осевой симметрией, поэтому

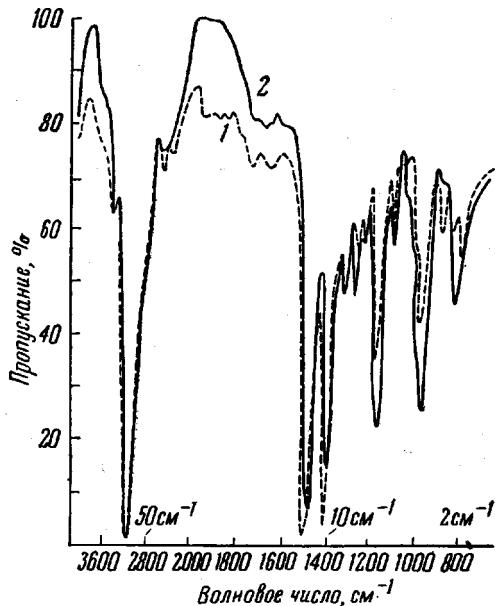


Рис. 7. Поляризационные спектры полипропиленового волокна диаметром 50μ , подвергнутого давлению:

1 — плоскость поляризации перпендикулярна оси волокна, 2 — плоскость поляризации параллельна оси волокна. Вычисленная спектральная ширина щели составляет 50 см^{-1} у 2800 см^{-1} ; 10 см^{-1} у 1400 см^{-1} ; 2 см^{-1} у 700 см^{-1} .

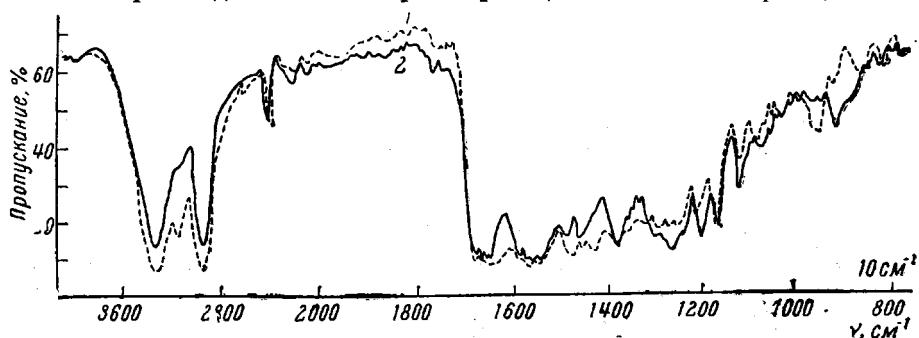


Рис. 8. Поляризационные спектры капронового волокна диаметром 50μ , подвергнутого вальцеванию:

1 — плоскость поляризации перпендикулярна оси волокна, 2 — плоскость поляризации параллельна оси волокна. Вычисленная спектральная ширина щели составляет 80 см^{-1} у 2800 см^{-1} ; 10 см^{-1} у 800 см^{-1} .

использование обеих методик может дать более полные сведения о структуре волокон.

Основной трудностью использования отражательных микроскопов являются большие потери света в отражательных оптических системах.

Поэтому приходится работать с большими щелями, что снижает разрешение спектральных полос поглощения и ограничивает применение волокон с диаметрами, меньшими 50 μ .

Нами не рассматривались случаи получения спектров поглощения волокон после их соответствующего измельчения и приготовления суспензий в слое иммерсии или при их запрессовке в КВг, так как в этих случаях теряют смысл поляризационные измерения такой изотропной массы.

При выводах формул (3) и (6) не учитывалось влияние отражения света от поверхности волокна, величина которого тоже является функцией от $x(\phi)$ и может быть вычислена по соответствующим формулам Френеля. Можно показать, что при разнице в показателе преломления иммерсионной жидкости и волокна для данной длины волны $\Delta n = 0,15$ свет практически не будет отражаться от поверхности волокна, помещенного в слой иммерсии.

Авторы приносят искреннюю благодарность И. И. Новаку и В. А. Платонову за помощь при юстировках оптической системы микроосветительного устройства. В работе принимала участие Е. О. Силичева.

Выводы

1. Рассмотрены и обсуждены методы получения ИК-спектров поглощения волокон в поляризованном свете.
2. Показана возможность целесообразного использования для этой цели двух методов: параллельной укладки волокон и использования отражательного микроскопа. Рассмотрены недостатки каждого из методов.
3. Выведена зависимость между качеством укладки волокон и наблюдаемыми значениями пропускания полос поглощения в волокне. Показаны пути стандартизации съемок волокон.
4. Приведена возможность получения спектров поглощения волокон при микросъемке одного волокна при комнатной и повышенной температурах (250°).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Ruscher, R. Schmolke, Faserforschung und Textiltechnik, 11, 383, 1960.
2. P. Holliday, Nature, 163, 602, 1949.
3. R. Barrer, A. R. H. Cole, H. W. Thompson, Nature, 163, 198, 1949.
4. M. Beer, Proc. Roy. Soc., A.236, 136, 1956.
5. R. D. B. Fraser, J. Opt. Soc. America, 48, 1017, 1958.
6. O. O. Clingman, J. Chem. Phys., 27, 322, 1957.
7. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1955.
8. G. Garotti, Nature, 178, 162, 1956.

PROCEDURE FOR OBTAINING AND EVALUATING INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF FIBERS IN POLARIZED LIGHT

N. V. Mikhaylov, M. V. Shablygin

Summary

An analysis has been made of the two basic procedures for obtaining infrared absorption spectra of fibers in polarized light. A relation between the transmission of absorption bands of the fibers and the way they are packed has been derived for the case when the spectra of a bundle of fibers are determined. It has been shown that the grade of the packing may be quantitatively estimated by the spectral method. The procedure employed in determining the spectra of separate fibers with the aid of a reflecting microscope has been described. Absorption spectra obtained by both methods have been presented.