

УДК 678.01:53

ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ *

*С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов,
Л. Г. Шалтыко*

Большинство принятых в настоящее время прямых методов изучения надмолекулярной структуры полимеров — электронная микроскопия, инфракрасная и радиоспектроскопия, электронно- и рентгенография — связаны с наблюдением структурных элементов или оценкой какой-либо усредненной характеристики надмолекулярной организации (степень ориентации, степень кристалличности и т. п.) в статических условиях, когда состояние системы фиксировано. Появившиеся в самое последнее время работы, в которых радиоспектроскопическими [1, 2]

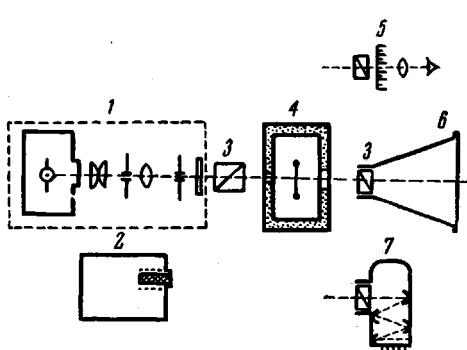


Рис. 1. Схема установки

и рентгеновскими [3, 4] методами исследовались процессы ориентации и деформации в волокнах и пленках, имеют тот недостаток, что регистрируют в основном обобщенную кинетику процесса, оставляя открытым вопрос о частной кинетике, т. е. об изменениях и превращениях отдельных структурных элементов на различных уровнях надмолекулярной организации. Существование таких структурных процессов, например обратимой деформации сферолитов,

было весьма убедительно продемонстрировано в недавних работах Каргина с сотрудниками [5]. Кроме

того, существующие методы мало приспособлены к изучению детальной кинетики сравнительно быстрых процессов структурообразования в концентрированных растворах, набухших или расплавленных пленках, подверженных внешнему воздействию. Описываемая ниже поляризационно-оптическая схема позволяет, в принципе, сочетая на одной установке три метода регистрации, оценить динамику возникновения или разрушения надмолекулярного порядка, комбинируя непосредственное микроскопическое наблюдение структурных элементов и микроскопической структуры с измерениями частной и обобщенной кинетики протекания процесса.

Малоугловый поляризационный фотогониометр и сущность предлагаемого метода. Принципиальная схема установки изображена на рис. 1, где термостат 4 с исследуемым образцом устанавливается на оптической скамье. Для опытов с пленками имеется приставка, позволяющая при необходимости производить растяжение при различ-

* 1-е сообщение из серии «Надмолекулярные структуры в растворах и пленках полимеров».

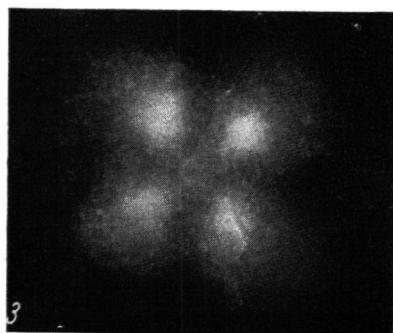
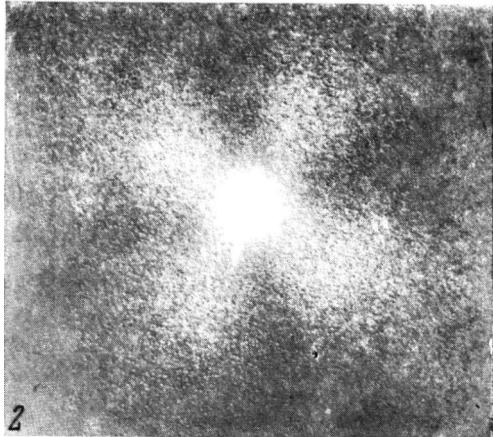


Рис. 2. Картина рассеяния света от полипропиленовой пленки, содержащей сферулиты, при скрещенных поляризаторах. Длина волн 6943 Å

Рис. 3. То же, что на рис. 2. Длина волны 5460 Å

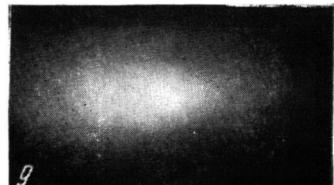
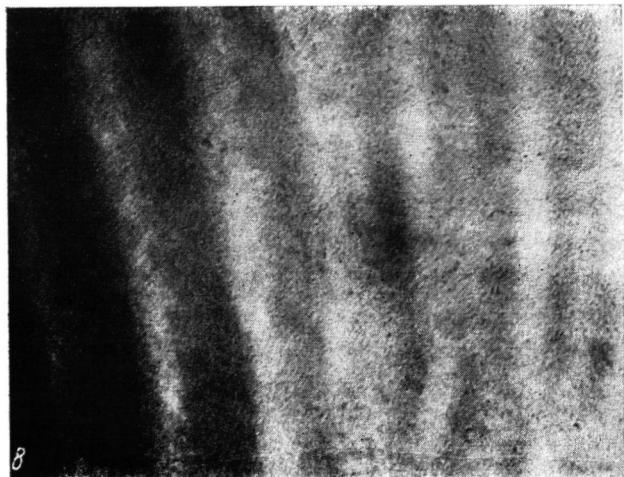
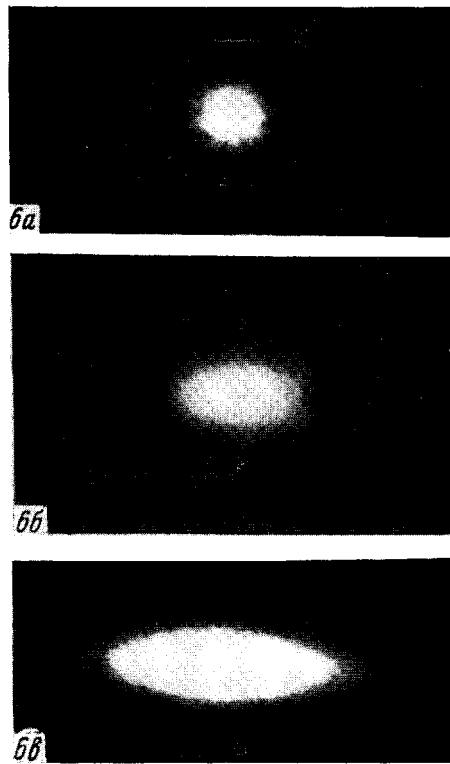


Рис. 6. Картина рассеяния света от полиэтиленовой пленки: *a* — нерастянутый образец; *b* — растянутый на 200%; *c* — растянутый на 400%. H_v — поляризация. Растижение вертикальное

Рис. 8. Фотография высыхающей пленки фибронина шелка. Поляроиды скрещены

Рис. 9. Картина рассеяния света от «паракристалла», изображенного на рис. 8, при вертикальном расположении полос. Поляроиды параллельны

ных постоянных нагрузках. При работе с растворами, последние помещаются в плоскую кювету стандартного типа (с толщиной зазора от 1 до 10 мм). Термостат сменный; в зависимости от характера производимых опытов используется контактный термостат с электрообогревом или воздушный термостат, питаемый от ультратермостата Геплера. В принципе, этот термостат позволяет также исследовать процессы в пленках в условиях равновесного и неравновесного набухания. Источником света в зависимости от характера работы является ртутная лампа с коллимирующей системой 1 или квантовый генератор (лазер) ОКГ-Л-1 2 с энергией на выходе 0,32 дж, продолжительностью вспышки 500 мсек, с длиной волны 6943 Å и расходностью пучка не более 20'. Поляроиды 3, естественно, расположены по обе стороны термостата. В качестве приемного устройства можно использовать горизонтальный микроскоп 5, фотокамеру 6 или фотоумножитель с самописцем 7.

В первом варианте, который не нуждается в комментариях, источником света является ртутная лампа. Она же используется и в третьем варианте, а измеряется при этом интенсивность (I) проходящего света в скрещенных или параллельных поляроидах [6]. При скрещенных поляроидах, в случае, если исследуемая система оптически изотропна, $I = 0$. Если в результате структурообразования в системе возникают какие-либо анизотропные структурные элементы, I начинает возрастать, становясь тем больше, чем выше концентрация (содержание) этих элементов. Параллельное использование микроскопа позволяет определить характер этих элементов, если они достаточно велики. Таким образом, в этом случае схема позволяет измерять обобщенную кинетику возникновения надмолекулярных структур. Аналогично, по ослаблению I можно измерять и кинетику «плавления» (исчезновения) надмолекулярных структур. В том случае, когда процесс структурообразования не приводит к возникновению упорядоченных надмолекулярных структур и связан, например, с образованием коллоидной системы, измерения следует вести при параллельных поляроидах и судить о развитии процесса по ослаблению пропускания.

Для изучения кинетики протекания процессов структурообразования по отдельным элементам структур как уже говорилось, используется малоугловое рассеяние поляризованного света. Источником света при этом является лазер, а интерпретации подлежит получаемая на фотопластинке диаграмма рассеяния, по своей природе близкая к фраунгоферовой дифракции от двумерного растра. В то время как использование двух предыдущих элементов прибора и интерпретация наблюдаемых явлений достаточно очевидны, теория малоуглового рассеяния поляризованного света от жидких и твердых систем с надмолекулярным порядком разработана очень мало. В сущности, количественная теория была предложена [7, 8] только для пленок, содержащих сферолиты. Эта теория позволяет по картинам рассеяния при скрещенных поляроидах оценить размеры сферолитов и получить некоторую информацию об их внутренней структуре, а при параллельных поляроидах выявить некоторые эффекты, связанные с набуханием.

Принимая во внимание, что под надмолекулярными структурами полимеров следует понимать пространственное распределение и взаимное расположение различных структурных элементов и что возможные типы структурных элементов довольно многочисленны и, во всяком случае, не ограничиваются сферолитными структурами, мы пытались избрать экспериментальный подход, позволяющий на стадии предварительных исследований обойти отсутствие общей теории. Подход этот в известной мере сведен с предложенным Хоземанном [9] методом интерпретации малоугловых рефлексограмм путем сравнения их с диаграммами фраунгоферовой дифракции от плоских растровых моделей, представляющих собой двумерное преобразование различных трехмерных «паракристаллических» структур. (Определение паракристаллических структур по Хоземанну приближается, хотя и не идентично, к приведенному выше определению надмолекулярной структуры).

Поскольку в нашем случае регистрируемый эффект и по существу представляет собой фраунгоферову дифракцию, наряду с моделями можно использовать для «градуировки» предвидимые типы надмолекулярных структур, которые к тому же можно охарактеризовать в независимых опытах. К числу таких предвидимых типов относятся жидкокристаллические структуры в концентрированных растворах полипептидов [10] или дифильных блок- и графт-сополимеров [11], те же сферолиты, периодические и спиральные фибриллы в ориентированных пленках и т. д.

Охарактеризовав картины рассеяния таких структур как в статических условиях, так и в процессе их генезиса, можно далее перейти к попыткам построения более общей теории и исследованию рассеяния от «реальных» систем. Первым этапом интерпретации последних картин должно быть сравнение их с «моделями».

Демонстрация некоторых возможностей метода. Для проверки работы установки в качестве одной из модельных систем была выбрана полипропиленовая пленка. На рис. 2 изображена картина рассеяния, типичная для сферолитов. Фотография получена при одной вспышке от лазера, в то время как для получения аналогичной картины с ртутной лампой (рис. 3) экспозиция должна быть порядка 20–30 мин. Различие радиальных

размеров изображения обусловлено разными длинами волн (694 и 546 μ): чем меньше отношение линейных размеров рассеивающих элементов к длине волны, тем под большим углом они наблюдаются. Средние размеры сферолитов, рассчитанные по индикаторисе рассеяния [7] равны $6,0 \pm 0,5 \mu$ как при длине волны 6943, так и 5460 \AA , что хорошо согласуется с непосредственными измерениями в поляризационном микроскопе.

На рис. 4 продемонстрирована обобщенная кинетика плавления двух образцов полиэтилена: существенно линейного (кривая 1) и разветвленного (кривая 2). Видно, что интенсивность пропускания при скрещенных поляроидах при температуре, ниже температуры плавления, при одинаковой толщине пленки (0,1 мм) выше у линейного образца; температура плавления линейного образца на несколько градусов выше, чем разветвленного. Эти данные удовлетворительно коррелируют с рентгенографической

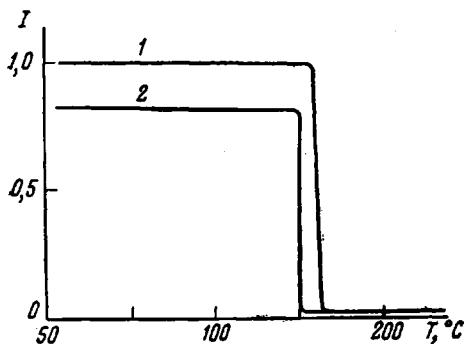


Рис. 4

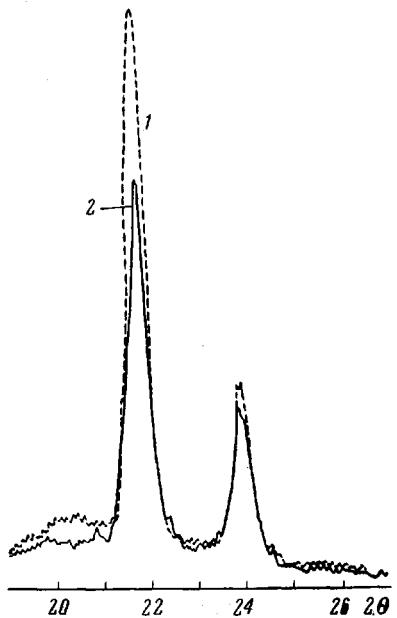


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость пропускания света от температуры.

Поляроиды скрещены: 1 — линейный полиэтилен, 2 — разветвленный полиэтилен

Рис. 5. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от неориентированной полиэтиленовой пленки ($\text{Cu}K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр):
1 — линейный образец, 2 — разветвленный образец

оценкой кристалличности (рис. 5). Большая интенсивность рефлексов линейного образца свидетельствует о более высокой кристалличности.

Рис. 6 демонстрирует возможность применения установки для исследования процессов ориентации. Видно, как по мере увеличения степени холодной вытяжки полиэтиленовой пленки картина рассеяния, снятая при скрещенных поляроидах, меняется от круговой к эллипсоидальной, причем наблюдается определенная корреляция между степенью вытяжки и осевым отношением эллипса. Хотя при нынешнем состоянии теории мы не можем сказать, обусловлен ли наблюдаемый эффект деформацией структурных элементов или их ориентацией в направлении оси вытяжки, мы хотели бы тем не менее подчеркнуть, что наблюдаемая картина не может быть сведена к обычному фотоэластическому эффекту, поскольку изменяется не пропускание, а рассеяние света (изменение индикаторисы).

Пример регистрации возникновения коллоидной системы в растворе фиброна шелка посредством измерения пропускания при параллельных поляроидах, приведен на рис. 7. При более длительном стоянии коллоидная система превращается в анизотропный гель, имеющий характер макроскопического плоского паракристалла, по Хоземанну (рис. 8). Интерес-

ко отметить, что рассеяние от этой системы при параллельных николях имеет практически тот же вид, что рассеяние от растянутой полиэтиленовой пленки при скрещенных николях (ср. рис. 9 и 6). Интерпретация этого результата, интересного самого по себе, представляется нам преждевременной, однако можно полагать, что картина рассеяния отражает процесс спонтанной ориентации структурных элементов при высыпании пленки.

Обсуждение результатов и заключение

Хотя каждый отдельно взятый элемент нашей поляризационно-оптической системы не нов (применение лазера для исследования рассеяния света от полимерных пленок впервые описано Штейном [8], измерение пропускания при скрещенных поляроидах также описано в научной литературе [6]), совмещение их на одном приборе при быстрой взаимозаменяемости элементов придает всей установке определенные черты универсальности. Кроме того, при подобной комбинации различных регистрирующих элементов значительно расширяются возможные области применения поляризационно-оптической системы. Помимо возможностей, описанных во введении и в предыдущем разделе, установка может быть использована для изучения следующих процессов и явлений: 1) возникновение и разрушение надмолекулярных структур при течении концентрированных растворов через плоские капилляры (в этом случае, как и в случае растягиваемых сухих или набухших пленок, установка работает как реооптический прибор); 2) по-видимому, на установке могут быть изучены различные предпереходные состояния, которые должны приводить к эффектам, сходным с критической опалесценцией растворов вблизи критической концентрации или температуры смешения. С точки зрения общей теории предпереходных процессов и гетерофазных флуктуаций [12] можно предвидеть целый ряд аналогий между фазовыми превращениями в низкомолекулярных и полимерных системах. Так, возникновение и исчезновение ориентационного порядка в полимерах (включая образование тактоидных фаз в растворах жестких анизодиаметрических молекул) должно быть сходно с возникновением жидкких кристаллов и ориентационным плавлением анизотропных жидкостей. Нуклеация сферолитов и других упорядоченных структурных элементов должна характеризоваться оптическими эффектами, сходными с эффектами при нуклеации кристаллизации переохлажденных жидкостей или из насыщенных растворов простых веществ и т. д.; 3) при возникновении в умеренно концентрированном растворе флуктуационных сеток следует ожидать, согласно Дебаю, некоторого уменьшения (по сравнению с неструктурированными растворами той же концентрации) среднеквадратичной флуктуации концентрации, что в свою очередь приведет к снижению интенсивности светорассеяния. Регулировать образование флуктуационной сетки удобно в модельных сополимерных системах, описанных в работе [13]. Таким образом, определяя при помощи того же фотоумножителя интенсивность рассеяния под фиксированным малым углом, можно, в принципе, получить информацию об «аморфном» структурировании в полимерном растворе. Само собой разумеется, что при подобной схеме измерения установка может использоваться и для измерений молекулярного веса и размеров макромолекул, с тем существенным усовершенствованием, что экстраполяцию к нулевому углу по Зимму [14] можно заменить прямыми

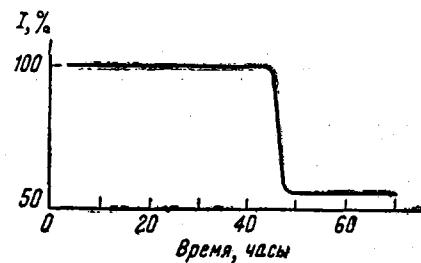


Рис. 7. Зависимость пропускания света от времени для разбавленного (2%) раствора фибронаина шелка. Поляроиды параллельны

измерениями при достаточно малых углах рассеяния; 4) наконец, использование лазера в качестве источника света делает принципиально возможным измерение рассеяния света от прозрачных моноволокон или свободных и затопленных входных струй [15] (как известно, на последних удобно имитировать процессы волокнообразования).

Хотя не только эти возможности, но даже программа, намеченная во введении, находятся на начальной стадии реализации, мы все же сочли целесообразным не откладывать публикацию этих предварительных данных и соображений, полагая, что описанное нами поляризационно-оптическое устройство при его относительной простоте может быть полезным для исследователей, работающих над изучением надмолекулярных структур в полимерах.

Выводы

1. Предложена сравнительно простая конструкция поляризационно-оптической установки для исследования фазовых превращений и предпереходных явлений в полимерных растворах и пленках. Установка может работать как горизонтальный поляризационный микроскоп, поляризационный фотогониометр и фотометр, работающий на пропускание при скрещенных поляроидах. В зависимости от характера экспериментов, в качестве источника света могут применяться квантовый генератор или обычный источник с коллимирующей системой. Комбинация различных систем регистрации позволяет непосредственно наблюдать возникновение новой фазы в растворе или в набухшей (или расплавленной) пленке, исследовать детальную кинетику структурных превращений и предпереходные явления и измерять обобщенную кинетику процессов структурообразования. Предпереходные состояния регистрируются по изменению абсолютной интенсивности (по аналогии с критической опалесценцией) и изменению картины малоуглового рассеяния. Обобщенная кинетика структурообразования исследуется по нарастанию или ослаблению пропускания, регистрируемому фотоумножителем с самописцем.

2. Возможности поляризационно-оптической установки продемонстрированы на примерах определения размеров сферолитов в полипропиленовой пленке, исследования кинетики плавления линейного и разветвленного полиэтилена (в пленке), ориентации полукристаллической полиэтиленовой пленки, образования коллоидной системы в разбавленном водном растворе фибронина и самопроизвольной ориентации в макроскопическом плоском фиброновом паракристалле (по терминологии Хоземания).

3. Обсуждены некоторые возможности дальнейших усовершенствований методики для изучения предпереходных явлений в полимерных системах, «аморфного» структурирования, реооптических явлений и т. д.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веттергренъ, С. Н. Журков, И. И. Новак, Докл. на XIV Всес. конф. по высокомолекулярным соединениям, 1964.
2. А. И. Колыцов, М. В. Волькенштейн, Докл. на XIV Всес. конф. по высокомолекулярным соединениям, 1964.
3. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 247.
4. Т. Мочизуки, J. Chem. Soc. Japan, 81, 6, 1960.
5. В. С. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. на XIV Всес. конф. по высокомолекулярным соединениям, 1964.
6. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Докл. на XIV Всес. конф. по высокомолекулярным соединениям, 1964.
7. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., 31, 11, 1960.
8. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 68, 174, 384, 1962.
9. R. Hosemann, J. Appl. Phys., 34, 25, 1963.

10. C. Robinson, Tetrahedron, 1—3, 219, 1961.
 11. N. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios, L. Husson, Acta crystallogr., 13, 660, 1960.
 12. Я. И. Френкель, Собрание избранных трудов, т. 3, Изд. АН СССР, 1959, стр. 365.
 13. Ю. Н. Панов, К. Е. Нордбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 47, 1964.
 14. В. Н. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
 15. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Н. Г. Бельникович, Ю. Н. Панов, Высокомолек. соед., 6, 1917, 1964.
-

POLARIZATION OPTICAL METHOD FOR STUDYING OF STRUCTURAL TRANSITIONS IN POLYMERIC SOLUTIONS AND FILMS

S. Ya. Frenkel, T. I. Volkov, V. G. Baranov, L. G. Shaltyko

Summary

A relatively simple construction of an optical device is proposed for studying phase transitions, critical phenomena, orientation and other structural processes in polymer solutions and films in polarized and natural light. Depending on the experimental conditions and the objective, a quantum generator of visible light or a mercury bulb with collimating system can be used as light source. The device can function as horizontal polarizing microscope, low-angle photogoniometer and transmission photometer. The possibilities of the optical method have been demonstrated on the following examples: 1) determination of the size of spherulites in polypropylene film, 2) study of the overall kinetics of fusion in linear and branched polyethylene films, 3) orientation of a semicrystalline polyethylene film and 4) formation of the colloidal phase in dilute aqueous solutions of *Bombyx mori* fibroin. Some possible further improvements of the proposed method are briefly discussed.
