

УДК 678.01:53

К ИНТЕРПРЕТАЦИИ РАССЕЯНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА
ОТ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК ПОЛИМЕРОВ*В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель*

Для интерпретации фотодиаграмм малоуглового рассеяния поляризованного света от пленок и растворов полимеров в терминах их надмолекулярной структуры необходимо установить корреляции между азимутальным распределением интенсивности, размерами и ориентацией рассеивающих элементов. При исследовании на ранее описанном поляризационном дифрактометре [1] детальной кинетики возникновения надмолекулярного порядка в растворах спирального поли- γ -бензил-*L*-глутамата (ПБГ) [2] нами были выявлены четыре типа дифрактограмм (рис. 1, см. вклейку к стр. 1527). Первый (рис. 1, *a*) соответствует рассеянию от сферолитов и легко интерпретируется на основе теории, рассматривающей сферолиты как оптически анизотропные шарики [3, 4]. Второй (рис. 1, *b*) характерен для перенасыщения системы сферолитами, приводящего к коллапсу первичных сферолитных структур. Следующая стадия структурирования характеризуется ромбовидной дифрактограммой (рис. 1, *c*) и означает начало возникновения ориентационного порядка в системе. Завершенному ориентационному порядку соответствует четвертый тип дифрактограмм (рис. 1, *г*) вполне аналогичный рентгенограммам от ориентированных полимеров и интерпретируемый также по полной аналогии с рентгенограммами.

Ромбовидные дифрактограммы мы получили также на ориентированных полиэтиленовых (ПЭ), полiamидных ПА и полиметилметакрилатных * (ПММА) пленках (рис. 2). Последний случай (рис. 2, *в*) представляет особый интерес благодаря тому, что опыты были проведены на обычном (атактическом) образце, т. е. на заведомо не кристаллизующемся полимере. Ромбовидные дифрактограммы были также получены Штейном и Родсом (4) при измерениях рассеяния от периферии отдельных сферолитов. Для понимания природы структурных процессов, приводящих к спонтанному возникновению ориентационного порядка в растворах полимеров или протекающих при «насильственной» ориентации волокон или пленок, особое значение приобретает правильная интерпретация ромбовидных дифрактограмм типа рис. 1, *в* и рис. 2.

Теория

Мы покажем, что ромбовидные дифрактограммы соответствуют рассеянию поляризованного света от системы ориентированных некогерентных единичных рассеивающих элементов, заведомо надмолекулярных размеров. Допущение о некогерентности рассеивающих элементов существенно

* Выражаем искреннюю благодарность А. И. Слуцкеру за предоставление этого образца.

упрощает вычисления, позволяя описать дифрактограмму в терминах «рассеяния от одной частицы». Будем считать, что единичный рассеивающий элемент объема V_0 имеет форму прямоугольного параллелепипеда, центр которого совпадает с началом системы координат, в которой ведется наблюдение, а ребра параллельны ее осям. Направление падающего луча — \vec{OX} . Вектор электрического поля \vec{E}_0 составляет с OZ угол ψ . Направление рассеянного луча будем описывать углами θ и μ (азимут) (рис. 3). Единичный вектор электрического поля рассеянного луча \vec{O} составляет с осью OZ угол ψ_1 . Амплитуду рассеянного луча можно записать в виде общепринятого интеграла [4]:

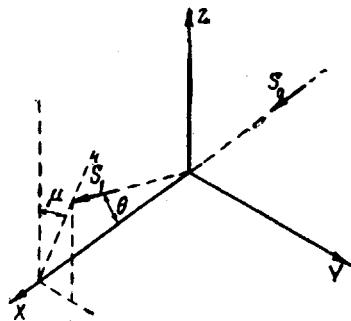


Рис. 3. Лабораторная система координат

где K — константа, не представляющая интереса при дальнейшем рассмотрении, \vec{P} — индуцированный электрическим полем падающего луча дипольный момент, k — волновое число, равное $2\pi/\lambda$, λ — длина волны света в среде; r — радиус-вектор, определяющий расстояние от начала координат до элементарного рассеивающего объема dV ; $\vec{S} = \vec{S}_0 - \vec{S}_1 \vec{S}_0$ — единичный вектор, определяющий направление падающего луча и S_1 — единичный вектор рассеянного луча. Для параллелепипеда эти величины определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}\vec{P} &= E_0 [(\alpha_z - \alpha_0) \cos \psi \vec{k} + (\alpha_y - \alpha_0) \sin \psi \vec{j}], \\ \vec{O} &= \cos \psi_1 \vec{k} + \sin \psi_1 \vec{i}, \\ \vec{R} &= X \vec{i} + Y \vec{j} + Z \vec{k}, \\ \vec{S} &= (1 - \cos \theta) \vec{i} - (\sin \theta \sin \mu) \vec{j} - (\sin \theta \cos \mu) \vec{k}, \\ dV &= dX dY dZ,\end{aligned}$$

где $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ — орты системы координат, $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ — поляризуемости элемента вдоль соответствующих осей и поляризуемость среды. Подставляя эти соотношения в (1) и производя интегрирование получим:

$$E = E_0 K V_0 \left[(\alpha_z - \alpha_0) \cos \psi \cos \psi_1 + (\alpha_y - \alpha_0) \sin \psi \sin \psi_1 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin U_i}{U_i} \right], \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned}U_1 &= \frac{L_x \pi}{\lambda} (1 - \cos \theta), & U_2 &= \frac{L_y \pi}{\lambda} \sin \theta \sin \mu, \\ U_3 &= \frac{L_z \pi}{\lambda} \sin \theta \cos \mu\end{aligned} \quad (3)$$

и L_x, L_y, L_z — соответствующие размеры элемента. Помня, что интенсивность I пропорциональна E^2 , найдем распределение интенсивностей:

$$\begin{aligned}I(\theta, \mu) &= K^2 I_0 V_0^2 [(\alpha_z - \alpha_0) \cos \psi \cos \psi_1 + (\alpha_y - \alpha_0) \sin \psi \sin \psi_1]^2 \times \\ &\times \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 U_i}{U_i^2},\end{aligned} \quad (4)$$

где I_0 — интенсивность падающего луча.

Рассмотрим теперь, каким образом интенсивность рассеяния зависит от ψ и ψ_1 . В том случае, когда наблюдение ведется при параллельных поляроидах (V_V и H_H), имеем $\psi = \psi_1$. Тогда (4) запишется:

$$I(\theta, \mu) = I_0 K^2 V_0^2 [(a_z - a_0) \cos^2 \psi + (a_y - a_0) \sin^2 \psi]^2 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 U_i}{U_i^2}$$

и при $\psi = 45^\circ$ имеем:

$$I_1(\theta, \mu) = I_0 K^2 V_0^2 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 U_i}{U_i^2} \frac{1}{2} (a_z + a_y - 2a_0),$$

при $\psi = 0^\circ$:

$$I_1(\theta, \mu) = I_0 K^2 V_0^2 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 U_i}{U_i^2} (a_z - a_0),$$

а при $\psi = 90^\circ$:

$$I(\theta, \mu) = I_0 K^2 V_0^2 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 U_i}{U_i^2} (a_y - a_0).$$

Когда наблюдение ведется при скрещенных поляроидах (V_H и H_V) $\psi_1 = \psi + \pi/2$ и $\cos \psi_1 = -\sin \psi$; $\sin \psi_1 = \cos \psi$.

Для этого случая (4) будет иметь вид:

$$I_2(\theta, \mu) = I_0 K^2 V_0^2 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 U_i}{U_i^2} [\sin \psi \cos \psi (a_y - a_z)]$$

и при $\psi = 45^\circ$ получим:

$$I_2 = I_0 K^2 V_0^2 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 U_i}{U_i^2} \frac{1}{2} (a_y - a_z),$$

а при $\psi = 0$ и 90°

$$I_2(\theta, \mu) |_{\psi=0^\circ} = I_2(\theta, \mu) |_{\psi=90^\circ} = 0.$$

Из этих соотношений следует, что, сравнивая интенсивности при различных положениях поляроидов, можно полностью определить оптические свойства как элемента, так и среды.

Выяснив таким образом $I(\theta, \mu)$ зависит от оптических свойств рассеивающих элементов и от положения поляризатора и анализатора, продолжим анализ (4), считая, что ψ и ψ_1 таковы, что $I(\theta, \mu) \neq 0$. Рассмотрим несколько простых случаев: 1) параллелепипед сильно вытянут и имеет вид узкой ленты, так что $L_y/\lambda \ll 1$, $L_x/y \ll 1$, тогда (4) будет иметь вид:

$$I(\theta, \mu) = I_0 K^2 V_0^2 [\cos \psi \cos \psi_1 (a_z - a_0) + \sin \psi \sin \psi_1 (a_y - a_0)]^2 \frac{\sin^2 U_3}{U_3^2}$$

Будем искать, при каких значениях μ , $(\theta \neq 0)$, I максимально. От μ зависит только $\sin^2 U_3/U_3^2$; известно, что эта функция имеет максимум в $U_3 = 0$. Так как $L_z/\lambda \neq 0$ и $\sin \theta \neq 0$, то нулю равняется $\cos \mu$, откуда следует $\mu = \pi/2$; 2) параллелепипед вытянут в другом направлении таким образом, что $L_z/\lambda \ll 1$; $L_x/\lambda \ll 1$, откуда следует:

$$I(\theta, \mu) = I_0 K^2 V_0^2 [\cos \psi \cos \psi_1 (a_z - a_0) + \sin \psi \sin \psi_1 (a_y - a_0)]^2 \frac{\sin^2 U_2}{U_2^2}$$

Как и в первом случае, будем искать, при каких μ , $(\theta \neq 0)$, $I(\theta, \mu)$ максимально. Рассуждая аналогично, найдем, что $I(\theta, \mu)$ максимально при $\mu = 0$.

Итак, это рассмотрение позволяет сделать вывод: при любых ψ и ψ_1 (требуется только, чтобы $I(\theta, \mu) \neq 0$) рассеяние максимально в направле-

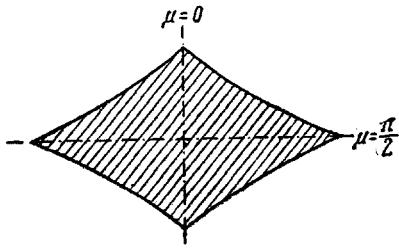
нии, перпендикулярном наибольшей грани параллелепипеда, или иначе, картина рассеяния определяется геометрией частицы, тогда как Φ и Ψ определяют лишь интенсивность рассеяния.

Будем рассматривать далее, каким образом картина рассеяния зависит от μ и от размеров частицы, отвлекаясь от условий 1) и 2). Предполагая, что размеры картины рассеяния конечны, будем искать условия, при которых $I(\theta, \mu) = 0$. Для (4) это ($I(\theta, \mu) = 0$) выполняется при:

$$\prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 U_i}{U_i^2} = 0 \quad \text{или} \quad U_i = k\pi,$$

где $k = 1, 2, 3, \dots$

Рассмотрим первый порядок рассеяния, т. е. $k = 1$, тогда условия при которых $I(\theta, \mu) = 0$, можно записать следующим образом:



$$\frac{L_x \pi}{\lambda} (1 - \cos \theta) |_{I=0} = \pi, \quad (5)$$

$$\frac{L_y \pi}{\lambda} \sin \theta |_{I=0} \sin \mu = \pi, \quad (6)$$

$$\frac{L_z \pi}{\lambda} \sin \theta |_{I=0} \cos \mu = \pi. \quad (7)$$

Рис. 4. Азимутальное распределение интенсивности рассеяния. Первый порядок

Так как μ любое, выберем его для (6) равным $\pi/2$, а для (7) — 0, тогда (6) и (7) можно переписать так:

$$L_y = \frac{\lambda}{\sin \theta} \Big|_{\substack{\mu=\pi/2 \\ I=0}}, \quad L_z = \frac{\lambda}{\sin \theta} \Big|_{\substack{\mu=0 \\ I=0}}.$$

Эти соотношения показывают, каким образом размеры рассеивающего элемента связаны с картиной рассеяния.

Для определения формы картины рассеяния вернемся к зависимости $I(\theta, \mu)$ от азимутального угла μ . Угол μ входит в (4) через множитель $\sin^2 U_3 / U_3^2 \sin^2 U_2 / U_2^2$, откуда сразу же следует, что $I(\theta, \mu)$ имеет максимальные значения при $\mu = 0$ и $\mu = \pi/2$ и минимальные значения при $\mu = \pi/2(n + 1/2)$. Этому соответствует фигура, изображенная на рис. 4; легко видеть, что она хорошо аппроксимируется ромбом.

Заметим, что при произвольной ориентации рассеивающего элемента в выражения (1) — (7) войдут направляющие косинусы, характеризующие эту ориентацию. Это обстоятельство существенно, так как не всегда представляется возможным ориентировать рассеивающую систему таким образом, чтобы удовлетворялось условие жесткой фиксации рассеивающих элементов, положенное в основу расчетов. Однако из ортогональности как лабораторной системы координат, так и системы координат, связанной с рассеивающим элементом, следует, что и в этом случае в принципе возможно определение ориентации и размеров рассеивающих элементов.

Обсуждение результатов

Прежде всего оценим размеры рассеивающих элементов, соответствующие рис. 1, в и рис. 2. Ниже приведены значения параметров L_y и L_z в случае пленок при определенных степенях холодной вытяжки:

| Образец | ПЭ | ПЭ | ПА (ПК-4) | ПММА | ПБГ | в диоксане |
|---------------------|-----|-----|-----------|------|-----|------------|
| Степень вытяжки, % | 250 | 400 | 300 | 700 | — | |
| Размер: $L_y (\mu)$ | 10 | 7 | 12 | 5 | 10 | |
| $L_z (\mu)$ | 20 | 25 | 35 | 20 | 30 | |

Хорошо известно, что «полукристаллические» пленки характеризуются также другим уровнем надмолекулярной организации, регистрируемым рентгенографически (большие периоды в малоугловом рассеянии). Такой же «рентгенографический порядок» наблюдался Робинсоном [5] и для растворов ПБГ с завершенной структурой, соответствующей рис. 1, г. По-видимому, «оптические» рассеивающие элементы микронных размеров представляют собой корреляцию «рентгеновских» рассеивающих элементов (размером в сотни ангстрем). Согласно оценкам Штейна [6] по рассеянию света под большими углами (больше 8°) от отожженных полиэтиленовых пленок, каждый «оптический» рассеивающий элемент представляет собой корреляцию 5—10 «рентгеновских». Представляется вполне естественным предположение, что при неограниченном росте сферолитов, приводящем к их коллапсу, или при спонтанной или «насильственной» ориентации размеры корреляции увеличиваются и она может включать несколько сотен и более «рентгеновских» рассеивающих элементов.

В связи с этим особый интерес представляют данные, относящиеся к ПММА, у которого отсутствуют регистрируемые «рентгеновские» элементы. По-видимому, «оптический» рассеивающий элемент представляет собой в этом случае не что иное как корреляцию пачек, в полном соответствии с концепцией Каргина о различных уровнях надмолекулярной организации в полимерах [7].

Вернемся теперь к стадии структурирования, предшествующей возникновению ромбовидной дифрактограммы (рис. 1, б), а также напомним, что в ряде случаев мы получали для ориентированных пленок не ромбовидные, а скорее эллипсоидальные дифрактограммы (рис. 2, а; см. также [1], рис. 6). Подобные отклонения от ромбовидности могут быть объяснены тем, что рассеяние на самом деле происходит от многих частиц. Приложение к такой реальной системе метода описания в терминах «рассеяния от одной частицы» допустимо лишь при условии, что все частицы одинаковы по размеру и ориентации и некогерентны. На самом деле ни одно из этих условий в реальных системах не выполняется. Очевидно, именно этим и следует объяснить появление эллипсоидальных дифрактограмм в ориентированных пленках. В этом случае отклонение от ромбовидности отражает определенные нарушения «оптического» уровня надмолекулярной организации, обусловленные полидисперсностью и разориентацией рассеивающих элементов, тогда как условие некогерентности в основном выполняется из-за отсутствия прямых взаимодействий между ними. Дифрактограмма максимально структурированного раствора ПБГ (рис. 1, г), очевидно, соответствует противоположному случаю, когда весь раствор представляет собой высокоорганизованную жидкокристаллическую систему (холестерического типа [5]). В этом случае взаимодействующие элементы объединяются в гигантские корреляции, представляющие собой «кристаллографические плоскости» холестерической системы. Рентгеноподобная дифрактограмма (рис. 1, г) фиксирует межплоскостное расстояние такой системы. В рассматриваемом случае (ПБГ с $M = 10^5$ в дискансе при концентрации 25%) они равны 3 μ .

Выводы

1. Установлена корреляция между азимутальным распределением интенсивности, размерами и ориентацией рассеивающих элементов в полимерной системе с надмолекулярным порядком (концентрированный раствор, пленки).

2. Детально проанализирована причина возникновения ромбовидных дифрактограмм, которые в случае самоупорядочивающихся систем с анизодиаметрическими структурными элементами соответствуют стадии структурирования, следующей за коллапсом (жидких) сферолитов. Показано,

что ромбовидная дифрактограмма указывает на возникновение в системе ориентационного порядка.

3. В терминах «рассеяния от одной частицы» произведен полный расчет углового и азимутального распределения интенсивности при рассеянии от анизотропного параллелепипеда. Показано, что теоретическая картина рассеяния приближается к ромбовидной и по ней могут быть рассчитаны геометрические размеры рассеивающего элемента.

4. Предложена общая интерпретация картин рассеяния от полимерных систем с ориентационным порядком, согласно которой «оптические» рассеивающие элементы представляют собой корреляции «рентгеновских» рассеивающих элементов (ответственных за большие периоды при малоугловом рентгеновском рассеянии).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Бааранов, Л. Г. Шалтыко, Высоко-молек. соед., 7, 854, 1965.
2. Т. И. Волков, В. Г. Бааранов, С. Я. Френкель, Тез. докл. на межвуз. научн. конф., Самарканд, стр. 12, 1964.
3. M. Goldstein, J. Polymer Sci., 20, 413, 578, 1956.
4. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., 31, 1873, 1960.
5. C. Robinson, J. C. Ward, R. B. Beevers, Disc. Faraday Soc., 25, 29, 1958.
6. J. J. Keane, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 20, 327, 1956.
7. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, 1962.

INTERPRETATION OF THE SCATTERING OF POLARIZED LIGHT BY CONCENTRATED SOLUTIONS AND BY POLYMER FILMS

V. G. Baranov, T. I. Volkov, S. Ya. Frenkel'

Summary

A theoretical treatment of light scattering by orientated non-coherent systems of scattering elements whose forms were modeled by an anisotropic parallelepiped has been made for interpretation of diffractograms approaching a rhombic form. As a result equations have been derived, correlating the diffractogram parameters with the dimensions of a unitary scattering element and with the optical properties of both the element and the amorphous medium in which it is located. By means of these correlations the dimensions of the unitary scattering elements in cold drawn polyethylene, polyamide (PK-4) and atactic polymethylmethacrylate films as well as in concentrated solutions of poly- γ -benzyl-L-glutamate have been calculated. The possibility and causes for the deviation of the shape of the diffractogram from the theoretically predicted rhomboid shape have been discussed.