

УДК 678.01:53

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА
ПОЛИМЕРНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Т. И. Волков

Поляризационно-дифрактометрический метод исследования различных типов и стадий надмолекулярного порядка и соответствующих структурных процессов нашел в последние годы широкое применение при изучении как твердых [1], так и жидких [2] полимерных систем. При решении общетеоретических проблем возникновения ориентационного порядка в полимерах и более практических проблем волокнообразования очень важно установить соответствие между структурными превращениями, фиксируемыми рентгеновским и оптическим методами количественной оценкой вкладов, вносимых каждым уровнем из этих методов в деформационно-прочностные свойства ориентированных систем. Но если рентгеновские исследования непосредственно на волокнах уже привели к установлению ряда важных корреляций [3], аналогичные оптические исследования до сих пор не проводились. Главным препятствием на пути применения поляризационной дифрактометрии к анализу волокнообразования и структурных превращений в волокнах являются трудности коллимации и фокусировки падающего светового пучка, малая интенсивность рассеянного света и оптически «активная» геометрия волокна. «Активность» эта проявляется как в том, что волокно ведет себя подобно цилиндрической линзе, так и в том, что оно, особенно при малых диаметрах, диафрагмирует свет как целое; эта «собственная» дифракция может полностью заэкранировать рассеяние света структурными элементами.

Необходимость перехода к прямым экспериментам с волокнами диктуется также тем, что растягиваемые пленки не служат исчерпывающей моделью ориентируемых волокон: первичные акты волокнообразования, когда система еще находится в текучем состоянии, промоделировать на плоской пленке невозможно.

В этом кратком сообщении приводится решение первой части проблемы: получение картины рассеяния поляризованного света от готовых волокон, полученных в любых условиях.

Мы отправлялись от описанной недавно Муром [4] техники наблюдения поляризованного света при сходящемся или расходящемся полихроматическом падающем пучке. При этом оказалось возможным получение типичных для плоских полимерных систем поляризационных дифрактограмм как от единичного волокна, так и от пучка волокон.

Предлагаемая методика основана на возможности пространственного разделения изображения образца и картины рассеяния от него. На рис. 1 приведена одна из возможных схем такого разделения. Слабо расходящийся пучок падает на объект, изображенный в виде дифракционной решетки. Для простоты показаны лучи, образующие главный максимум дифракционной картины, только от двух щелей. Объектив L формирует фраунгоферову дифракционную картину в своей фокальной плоскости F . Тот же свет дает изображение рассеивающего участка в плоскости II' .

Экспериментально мы наблюдали рассеяние от волокон как на несколько модифицированной установке ранее описанного типа [5], так и при помощи поляризационного микроскопа МИН-8, который легко может быть превращен в дифрактометр, благодаря наличию в его схеме линзы Бертрана. Естественно, что наблюдать «статические» системы удобнее всего при помощи используемого таким образом микроскопа.

Наблюдение производится следующим образом. Волокно для уменьшения рассеяния от поверхности и искажений, обусловленных кривизной этой поверхности, помещается в иммерсионную среду (пихтовый бальзам или силиконовое масло). Для изучения сферолитовых образований волокно ориентируется на предметном столике микроскопа параллельно одной из плоскостей поляризации скрещенных поляроидов.

Далее производится обычная фокусировка изображения и его регистрация. Для наблюдения дифрактограммы, соответствующей этому изображению, достаточно затем ввести линзу Бертрана.

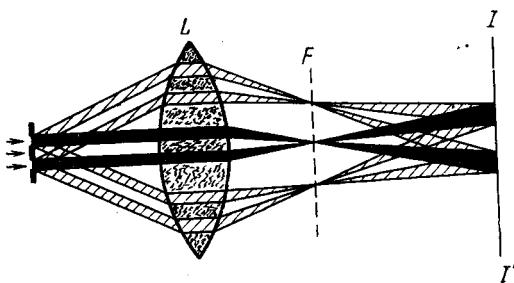


Рис. 1. Схема наблюдения дифракции Фраунгофера

На рис. 2, б (см. вклейку к стр. 2669) приведено изображение H_v — дифрактограммы, наблюдаемое описанным способом на полипропиленовом моноволокне с диаметром порядка 70 мк. Волокно получено из стереорегулярного полипропилена чехословацкого производства (Научно-исследовательский ин-

ститут макромолекулярной химии в Брно *) со следующими характеристиками: $[\eta] = 1,2 \text{ дL/g}$, содержание атактической части 1,5 %. Картинны получены для волокна непосредственно после формования из расплава на лабораторном микростенде при 220° , диаметре фильеры 0,05 мм и фильерной вытяжке 5000 %. Определить из дифрактограммы рис. 2, б угол максимального рассеяния θ , необходимый для расчета размеров сферолитов, весьма трудно в связи со сложным ходом падающего и рассеянного пучков. Поэтому для определения размеров рассеивающих элементов была проведена предварительная калибровка микроскопа на плоских системах, содержащих сферолиты известного радиуса.

Определенный таким образом средний радиус сферолитов равен 1,5 мк. Как видно из рис. 2, а, микроскопически (т. е. по микрофотографии, а не картине рассеяния) сферолиты даже невозможно идентифицировать, а об оценке размеров уже заведомо говорить не приходится.

Аналогичные дифрактограммы мы наблюдали для самых различных полиэтиленовых ** и полипропиленовых волокон, не подвергнутых еще пластификационной вытяжке. Более того, удается наблюдать и проследить все стадии изменений дифрактограмм при вытяжках и термообработках этих волокон, которые ранее наблюдались на пленках [6].

Следует учесть два обстоятельства: 1) сферолиты наблюдались в волокнах, полученных в весьма широком диапазоне температур, величин и скоростей вытяжки, вплоть до прямого генерирования нитей из растягиваемых свободных струй [7]; 2) во всех случаях картина рассеяния характеризуется сильным центральным рефлексом, что свидетельствует о неплотной упаковке составных анизометрических элементов в волокне. Детальному анализу этих обстоятельств будет посвящено специальное сообщение. Здесь же заметим, что указанные результаты полностью согласуются с представлением не только об относительной независимости различных уровней надмолекулярной организации (что следует из общей концепции В. А. Каргина), но и о соответствующей автономности сосу-

* Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность директору этого Института акад. К. Веселы за предоставление образцов изотактического полипропилена.

** Автор выражает признательность А. А. Аверьянову за предоставление волокон из полиэтилена и сополимеров на его основе.

К статье Т. И. Волкова, стр. 2752

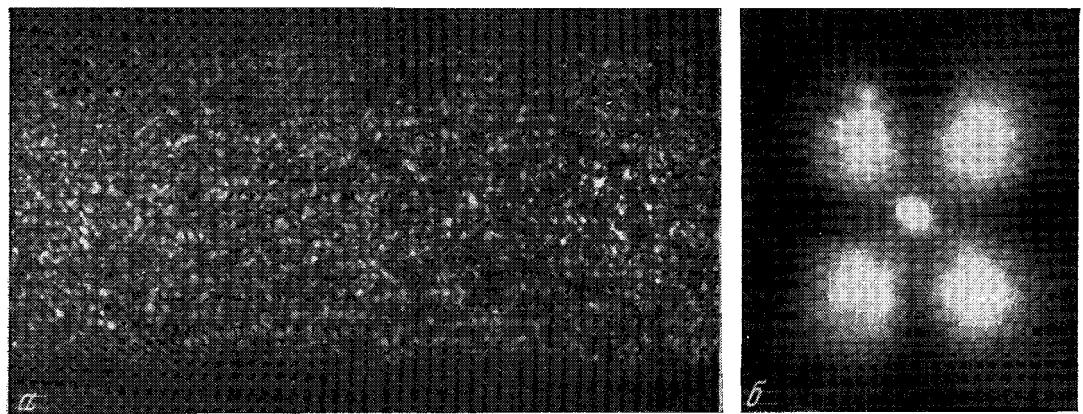


Рис. 2. Микрофотографии волокна (поляроиды скрещены, $\times 350$) (а) и H_v — дифрактограмма от волокна (б)

ществующих структурных процессов. Действительно, даже в тех опытах, где, казалось бы, прямым образом генерируется ориентационный порядок из практически бесструктурной системы (переход струя — волокно в растягиваемых горячих струях пропиленовых растворов [7]), все же на этот процесс накладывается второй — обычная неизотермическая кристаллизация, приводящая к росту сферолитов. Однако эта «независимость кинетик» — неполная. Действительно, наличие растягивающего поля препятствует более компактной сборке сферолитов; кроме того, с увеличением скорости вытяжки число и размеры сферолитов, по-видимому, убывают.

Простота методики (отсутствие необходимости коллимации падающего пучка и его монохроматизации) и возможность наблюдать рассеяние даже от единичного волокна открывают перспективу применения поляризационной дифрактометрии для непосредственного наблюдения структурных превращений в ходе волокнообразования или в растягиваемых струях. Можно, кроме того, надеяться, что в будущем этот метод удастся использовать для контроля и регулирования процессов структурообразования как при формировании, так и при вытяжках химических волокон непосредственно на лабораторных, а возможно и промышленных стендах для получения волокон.

Автор сердечно благодарит С. Я. Френкеля за обсуждение результатов.

Выводы

Рассматривается техника изучения надмолекулярного порядка в волокнах методом малоуглового рассеяния поляризованного света. Исследование картин рассеяния может проводиться как на поляризационном дифрактометре, так и на оптическом микроскопе. Обсуждены возможности приложений метода и результаты наблюдения полученных из расплава полипропиленовых волокон, в частности, сделан вывод о неплотной упаковке растущих в ориентированном поле сферолитов.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Штейн, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966.
2. В. Г. Барапов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 162, 836, 1965.
3. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963.
4. B. Rhodes, S. Stein, J. Appl. Phys., 32, № 11, 1961.
5. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Барапов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 7, 854, 1965.
6. R. S. Moore, C. Gieniewski, J. Polymer Sci., C13, 95, 1966.
7. С. Я. Френкель, В. Г. Барапов, Ю. Н. Панов, С. А. Аграпова, В. Г. Алдошин, Л. Н. Коржавин, Т. И. Самсонова, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966.

LOW ANGLE SCATTERING OF POLARIZED LIGHT WITH POLYMER FIBERS

T. I. Volkov

Summary

Direct method to study supermolecular order in structuration order in fibers on low angle scattering of polarized light is proposed. Scattering patterns can be observed on polarization diffractometer as well as on usual polarizable microscope (e. g. MIN-8). First results and possibilities of the method are discussed.