

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ СФЕРОЛИТОВ
НА МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА**

В. Г. Баранов, Т. И. Волков, А. А. Шепелевский

Теоретический анализ рассеяния поляризованного света под малыми углами от полимерных систем, содержащих сферолиты [1, 2], позволяет вывести соотношения, связывающие экспериментально наблюдаемые дифрактограммы с размерами, формой и оптическими свойствами отдельных сферолитов. При анализе предполагается, что рассеяние происходит на анизотропных сферах или дисках с различными тангенциальной (α_t) и радиальной (α_R) поляризуемостями, радиуса R и объема — V_0 , расположенных в среде с поляризумостью α_0 . Принимается также, что рассеяние некогерентно, а размеры и свойства всех принадлежащих данной системе рассеивающих элементов (сферолитов) одинаковы. Однако последнее допущение выполняется далеко не всегда, так как процесс возникновения центров сферолитизации (нуклеация сферолитов) может происходить не одновременно, а с некоторой постоянной или изменяющейся во времени скоростью [3].

Центраторами нуклеации могут служить неоднородности, находящиеся в системе (гетерогенная нуклеация), кроме того, рост сферолитов может начинаться на зародышах чисто флуктуационного характера (гомогенная нуклеация). Частота нуклеации (v) может быть как постоянной, так и переменной и зависит от природы зародышей и термической предыстории кристаллизуемой системы, степени переохлаждения, температуры исходного расплава, скорости охлаждения и т. п. [3].

Дальнейшее развитие возникшего центра происходит с постоянной линейной скоростью (G), величина которой полностью зависит лишь от степени переохлаждения, и только на завершающей стадии процесса кристаллизации возможно некоторое ее уменьшение за счет взаимного подавления роста соседних сферолитов [3].

Таким образом, полидисперсность и средние размеры сферолитов будут полностью определяться двумя параметрами — частотой нуклеации v и скоростью линейного роста G . Так, если v постоянна, то при $G \gg v$ система представляет собой некоторое количество (приблизительно равное v) практически монодисперсных сферолитов большого размера, а при $G \ll v$ образуется большое число мелких полидисперсных сферолитов. Когда же G сравнимо по величине с v , система содержит набор сферолитов различных конечных размеров, число и радиусы которых определяются отношением G/v . При переменной v , например, при переходе от гетерогенного к гомогенному зародышеобразованию, кристаллизация может привести к очень сложным распределениям сферолитов по размерам.

Теория

Распределение интенсивности рассеяния поляризованного света под малыми углами от полимерной системы, содержащей N монодисперсных сферолитов радиуса R , при скрещенных поляроидах (H_v — поляризация) может быть записано в следующем виде [2]:

$$J_{Nv} = K J_0 N V_0^2 (a_t - a_R)^2 \sin^2 \mu \cos^2 \mu [F_1 + A F_2]^2, \quad (1)$$

где K — константа, зависящая от условий эксперимента; μ — азимутальный угол рассеяния; J_0 — интенсивность падающего луча; F_1 , F_2 и A — не-

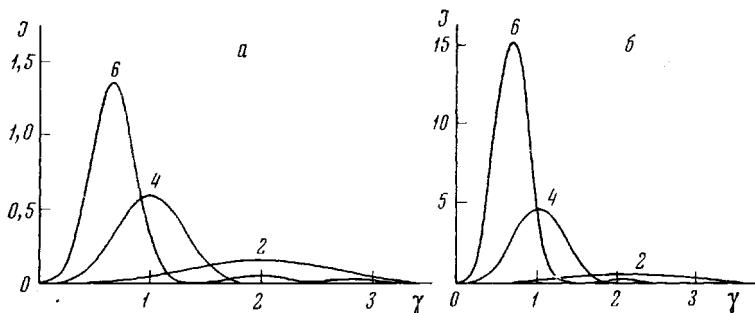


Рис. 1. Теоретическое распределение интенсивности рассеяния по v при $N \sim v / V_0$:

a — дисковидные сферолиты; *б* — сферолиты, имеющие форму шара
(цифры у кривых соответствуют размерам сферолитов в усл. ед.)

которые, различные для шаров и дисков, функции и параметр, определяющие распределение интенсивности рассеяния по углу θ [2].

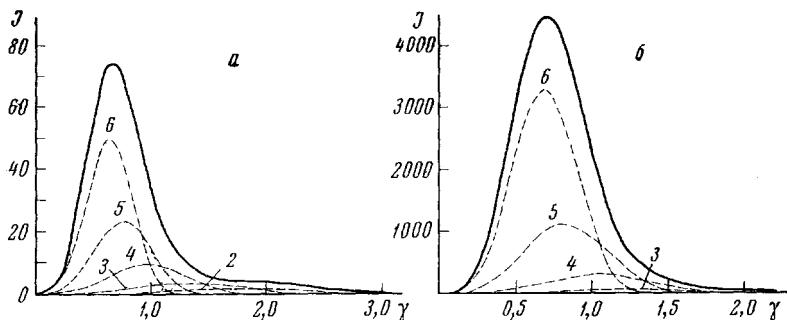


Рис. 2. Теоретическое распределение интенсивности рассеяния света дисковидными (*а*) и шаровидными (*б*) сферолитами

Цифры у кривых — размеры сферолита в усл. ед.; сплошная кривая — суммарное распределение интенсивности рассеяния

Для дисков $V_0 = \pi R^2 L$ (L — толщина диска); $A = -2$; $F_1 = J(\gamma R) / \gamma R$; $F_2 = [1 - J_0(\gamma R)] / (\gamma R)^2$; $J_0(\gamma R)$ и $J_1(\gamma R)$ — бесселевы функции соответствующего порядка; $\gamma \equiv \gamma_1 = \frac{2\pi n}{\lambda} \sin \theta$ (n — показатель преломления, λ — длина волны).

Для шаров [4] $V_0 = 4\pi R^3 / 3$; $A = -3$; $F_1 = 3[\sin(\gamma R) - \gamma R \cos(\gamma R)] / (\gamma R)^3$; $F_2 = 3[\sin(\gamma R) - \sin(\gamma R)] / (\gamma R)^3$; $\sin(\gamma R)$ — интегральный синус; $\gamma \equiv \gamma_2 = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ (n — показатель преломления; γ — длина волны).

При малых углах рассеяния ($\theta < 10^\circ$) $\gamma_1 \approx \gamma_2 \approx \gamma = \frac{2\pi n}{\lambda} \theta$; для

определенной системы n и λ постоянны и, следовательно, $\gamma = C\theta$ (например, для полиэтилена при $\lambda = 0,546 \text{ мк}$; $C = 17,2 \text{ мк}^{-1}$).

Анализ функции, заключенной в квадратные скобки, показывает [2], что условия ее максимума определяются следующими соотношениями:

$$\text{для дисков } \gamma_1 R = 3,9; [F_1 + AF_2] = 0,037; \quad (2)$$

$$\text{для шаров } \gamma_2 R = 4,1; [F_1 + AF_2] = 0,070. \quad (3)$$

Откуда следует, что положение максимума в распределении интенсивности рассеяния по γ при $\mu = 45^\circ$ определяется положением максимума функции

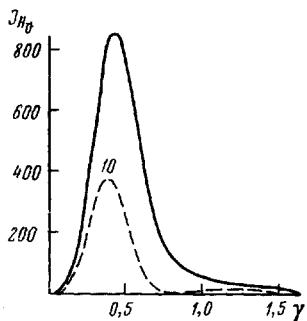


Рис. 3. Теоретическое распределение интенсивности рассеяния света дисковидными сферолитами (объяснение кривых — см. рис. 2)

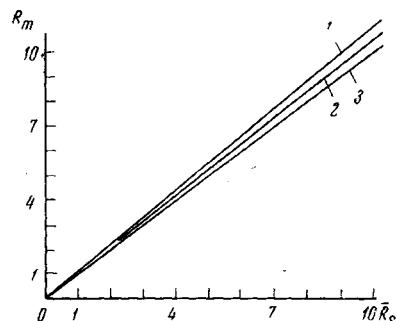


Рис. 4. Зависимость среднедифракционного радиуса (\bar{R}_s) от максимального (R_m):

1 — диски; 2 — сферы; 3 — $R_m = \bar{R}_s$

ции $[F_1 + AF_2]$, а его величина — объемом, оптическими свойствами сферолитов и их числом, т. е. множителем $NV_0^2(a_t - a_R)^2$.

Так, если весь рассеивающий объем v полностью заполнен монодисперсными сферолитами, то $N \sim v/V_0$ и $NV_0^2 \sim V_0$. Это означает, что для монодисперсной сферолитной системы такого типа с одинаковыми оптическими свойствами отдельных сферолитов $J^{Hv} \sim R^2$ для плоских и $J_{H_\theta} \sim R^3$ для объемных рассеивающих элементов. На рис. 1 приведены теоретические распределения интенсивности рассеяния по γ в направлении $\mu = 45^\circ$ для некоторых систем, отличающихся друг от друга формой и размерами сферолитов. В том случае, когда система полидисперсна, и распределение сферолитов по размерам задается некоторой численной функцией $q_n(R)$, для получения распределения интенсивности рассеяния по γ необходимо вычислить следующий интеграл:

$$I(\gamma) = K' \int_0^\infty I_{H_\theta}(R\gamma) q_n(R) dR. \quad (4)$$

Даже для самых простых значений $q_n(R)$ решение этого интеграла в аналитической форме невозможно из-за сложности функций F_1 и F_2 (см. (1)). Поэтому нами был проведен его численный расчет для частного, простого, но вполне реального случая, когда параметры G и v кристаллизующейся системы постоянны и сравнимы по величине. Как уже указывалось, при этом возникает полидисперсная система, в которой число сферолитов данного радиуса постоянно. Из-за конечности кристаллизующегося объема интегрирование необходимо вести не до ∞ , а до некоторого значения R_m , величина которого определяется отношением G/v и характером образования сферолитов. Примеры такого расчета приведены для дисков и

шаров на рис. 2. На рис. 2 сплошными линиями проведены суммарные распределения интенсивности рассеяния по γ для полидисперсных систем, содержащих n сферолитов с радиусом в 1 усл. ед. (произвольную), такое же количество с $R = 2$ усл. ед. и т. д. до 6 усл. ед.; пунктирные линии соответствуют вкладам в рассеяние сферолитов определенного радиуса, величины которых в усл. ед. приведены у кривых. Аналогичные расчеты были проведены для систем, радиусы сферолитов в которых изменялись от 0 до 10 усл. ед. (на рис. 3 показано распределение интенсивности рассеяния по γ для дисков с указанным набором сферолитов и вклад от сферолитов радиуса 10 усл. ед.). Из рис. 3 видно, что во всех этих случаях положение γ_m всегда в основном определяется величиной максимального радиуса — R_m .

Средний радиус, определяемый по картинам рассеяния при помощи соотношений (2) и (3) (в дальнейшем мы будем называть его среднедифракционным и обозначать \bar{R}_s), будет, следовательно, мало отличаться от R_m . Графически отличие R_m от \bar{R}_s для анализируемой системы представлено на рис. 4:

$$\text{для дисков } R_m = 1,08 \bar{R}_s, \quad (5)$$

$$\text{для шаров } R_m = 1,04 \bar{R}_s. \quad (6)$$

Видно, что для такого типа систем максимальный радиус сферолита больше среднедифракционного всего на 4% для шаров и на 8% для дисков.

В качестве примера более сложного распределения по размерам сферолитов рассмотрим случай, когда в кристаллизующейся системе происходит вначале быстрая гетерогенная нуклеация небольшого числа сферолитов и затем, через некоторое время, начинается гомогенное зарождение сферолитов. Такая система будет состоять из относительно малого числа больших сферолитов и большого числа малых. На рис. 5 приведено распределение интенсивности рассеяния по γ для системы, содержащей n плоских сферолитов с $R = 6$ усл. ед., $10 n$ сферолитов с $R = 1$ усл. ед. и $10 n$ с $R = 2$ усл. ед.; пунктирная линия — это вклад в рассеяние от n сферолитов. $R = 6$ усл. ед. И в этом примере мы видим, что значение γ_m , определяемое на опыте и позволяющее по соотношению (2) или (3) найти \bar{R}_s , в основном зависит от относительно малого количества сферолитов максимального размера R_m .

Эти факты легко объясняются, если вспомнить, что множитель, стоящий перед квадратными скобками в соотношении (1), включает объем рассеивающего элемента во второй степени, а это означает, что вклад в рассеяние от сферолитов радиуса R для плоских систем пропорционален R^4 , а для объемных — R^6 .

Влияние достаточно большого количества сферолитов малого радиуса не сводится, однако, лишь к сдвигу γ_m в сторону больших γ . Как видно из рис. 2, 3 и особенно 5, наличие в полидисперсной системе мелких сферолитов приводит также к появлению в области $\gamma > \gamma_m$ либо слабого фона, либо второго, более слабого, чем при γ_m , максимума интенсивности рассеяния. Ранее [2] одним из авторов был предложен метод определения формы монодисперсных рассеивающих элементов по H_ν дифрактограммам, основанный на том, что картины рассеяния от дисков, в отличие от шаров, имеют второй, более слабый, (слабее первого приблизительно в 30 раз) максимум при $\gamma \approx 3\gamma_m$. Из проведенного выше анализа следует, что к

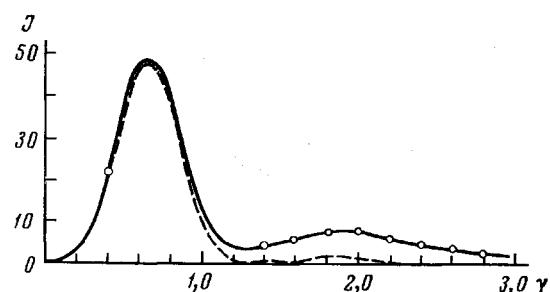


Рис. 5. Теоретическое распределение интенсивности рассеяния света плоскими сферолитами

оценке формы по указанному методу следует, в случае полидисперсных систем, относиться с большой осторожностью, так как наличие в системе малых сферолитов может и для объемных рассеивающих элементов дать аналогичный эффект.

В случае, когда возможно исследование кинетики роста сферолитов методом малоуглового рассеяния поляризованного света, можно предложить еще один метод оценки формы рассеивающих элементов. Для этого необходимо построить зависимость I от R в двойном логарифмическом масштабе; тангенс угла наклона такой прямой для плоских сферолитов должен быть

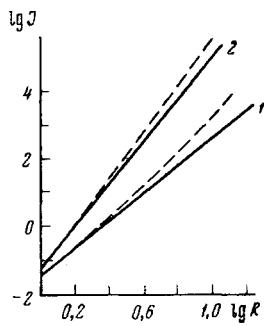


Рис. 6

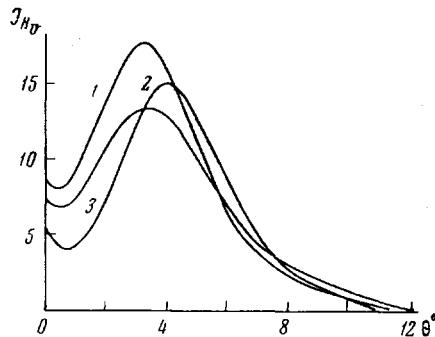


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость $\lg J_{Hv}$ от $\lg R$:

1 — диски; 2 — сферы

Рис. 7. Распределение интенсивности рассеяния света от пленок полиэтилена, содержащих сферолиты

Значения \bar{R}_s (мк): 1 — $4 \pm 0,1$; 2 — $3,4 \pm 0,1$; 3 — $3,7 \pm 0,2$

равен 4, а для объемных — 6 (см. рис. 6). Сплошными линиями на этом рисунке проведены зависимости $\lg I$ от $\lg R$ для монодисперсных, одновременно возникших сферолитов, а пунктирными — для случая, обсужденного выше, когда G сравнимо по величине с v .

Напомним, что анализ влияния полидисперсности размеров сферолитов на H_v картины рассеяния проводили в предположении, что оптические свойства одинаковы для сферолитов любого радиуса, т. е. $(a_t - a_R)^2 = \text{const}$. Величина $(a_t - a_R)^2$, определяемая степенью упорядоченности кристаллитов внутри сферолита и суммарной степенью кристалличности образца, может быть различной для различных образцов [5], а также может несколько изменяться в процессе кристаллизации [6]. Однако, особенно при изотермической кристаллизации, эти изменения и различия для многих полимеров должны быть невелики. И хотя влияние на малоугловое рассеяние поляризованного света полидисперсности оптических свойств сферолитов значительно меньше влияния полидисперсности их размеров ($I_{Hv} \sim (a_t - a_R)^2$ и $I_{Hv} \sim R^4$ или $I_{Hv} \sim R^6$), во всех случаях необходимы дополнительный тщательный анализ и учет возможности появления различий в оптической анизотропии отдельных сферолитов.

Сопоставление с экспериментом

Было определено распределение интенсивности рассеяния поляризованного света под малыми углами для тонких пленок полиэтилена (Хостален GC 61-66). Пленки приготавливали плавлением гранул полимера между покровными стеклами под прессом при 180° с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. На рис. 7 приведены распределения интенсивности рассеяния по θ при H_v поляризации в направлении $\mu = 45^\circ$ для пленки с $\bar{R}_s = (4,0 \pm 0,1)$ мк (кривая 1), с $\bar{R}_s = (3,4 \pm 0,1)$ мк (кривая 2) и для двух этих пленок сложенных вместе (кривая 3).

Толщина первой пленки равна 60 мк , второй — 25 мк , следовательно, вероятнее всего, в исследуемых системах сферолиты имеют шаровидную форму. Простое сравнение кривых, приведенных на рис. 7, показывает, в соответствии с теоретическим рассмотрением, что при добавлении в систему сферолитов большого размера максимум кривой распределения сильно сдвигается в сторону меньших углов. В нашем случае \bar{R}_s смешанной системы (кривая 3) практически совпадает со среднедифракционным радиусом первой системы и равен $(3,9 \pm 0,2) \text{ мк}$.

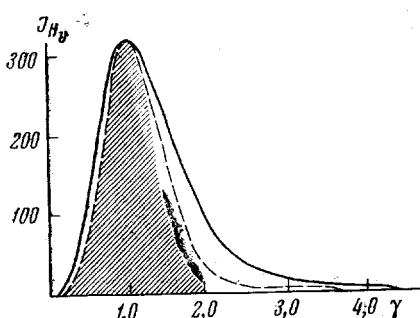


Рис. 8. Сравнение теоретического и экспериментального распределения интенсивности рассеяния света

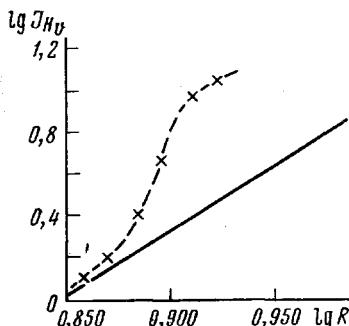


Рис. 9. Зависимость $\lg J_{Hv}$ от $\lg R$ для сферолитов кристаллизуемого раствора полипропилена (см. текст)

Проведем теперь более детальный анализ каждой кривой. Прежде всего необходимо учесть вклад в суммарную кривую интенсивности центрального пучка, который возникает, вероятно, из-за наличия в системе двулучепреломляющих агрегатов, отличных от сферолитов. Для этого была определена форма кривой распределения интенсивности при неполноте скрещенных поляроидах в отсутствие образца, которую затем вычитали из общей кривой рассеяния. В качестве примера на рис. 8 приведено распределение интенсивности рассеяния по γ для системы с $\bar{R}_s = (4,0 \pm 0,1) \text{ мк}$ без центрального пучка. Заштрихованная область на рис. 8 представляет собой теоретическое распределение интенсивности рассеяния от системы монодисперсных сферолитов с $R = \bar{R}_s$, а пунктирная линия соответствует обсужденному в предыдущем разделе случаю, когда G и v постоянны и сравнимы по величине. Видно, что экспериментальная кривая значительно отличается как от распределения для монодисперской системы, так и от кривой для рассмотренного выше простого случая полидисперсной системы сферолитов. Вероятнее всего, причина этого отклонения состоит в наличии полидисперсности с широкой и достаточно сложной функцией распределения по размерам. В настоящее время по поводу этой функции можно сказать лишь то, что в системе имеется очень большое количество сферолитов с $R < \bar{R}_s$ и относительно мало сферолитов с $R > \bar{R}_s$. К сожалению, микрография этого образца также не позволяет определить число и размеры сферолитов для построения такой функции. Что касается других систем (рис. 7, кривые 2, 3), то можно видеть, что функция распределения по размерам для образца с $\bar{R}_s = (3,4 \pm 0,1) \text{ мк}$ весьма сходна с соответствующей функцией для системы, рассмотренной на рис. 8, а распределение по размерам для смешанной системы значительно от нее отличается. Анализ кривой 3, рис. 7 показывает, что в этой системе существует гораздо больше, чем в двух других, сферолитов как с $R < \bar{R}_s$, так и $R > \bar{R}_s$. Эти выводы вполне естественны, так как обе пленки были получены в очень сходных условиях, а в смешанной системе создана дополнительная искусственная полидисперсность при совмещении двух систем с отличными \bar{R}_s .

В одной из предыдущих работ нашей лаборатории [7] была исследована кинетика кристаллизации концентрированных растворов полипропилена в

декалине. На основании данных этой работы мы построили график зависимости $\lg I_{H_v}$ от $\lg \bar{R}_s$ для 10%-ного раствора (пунктирная линия рис. 9). Сплошная линия представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным 6; видно, что начало и конец процесса кристаллизации приблизительно следуют этой прямой. Так как процесс кристаллизации протекал в плоскокоралльной кювете с зазором в 1 мм и, следовательно, сферолиты имели шаровидную форму, то, в соответствии с рис. 6 (кривая 2), эти два этапа кристаллизации протекают без или почти без дополнительной нуклеации новых сферолитов. Напротив, сильное отклонение от прямой на промежуточной стадии свидетельствует о крайней высокой частоте нуклеации сферолитов. Для объяснения такого хода зависимости $\lg I_{H_v}$ от $\lg \bar{R}_s$ можно предположить, что в начале процесса имеет место гетерогенная нуклеация с $v < G$, а затем начинается бурная гомогенная нуклеация с $v > G$, а в конце процесса частота нуклеации снова резко падает; предполагается, что $G = \text{const}$.

Рассмотренные примеры использования результатов теоретического анализа показывают, что в реальных системах процессы роста сферолитов протекают весьма сложно, а итоговые системы существенно полидисперсны. Так, например, даже грубая оценка (графическим построением вкладов в суммарную кривую рассеяния от групп с монодисперсными сферолитами) для системы с $\bar{R}_s = (4,0 + 0,1) \text{ мк}$ дает, что приблизительно 90% сферолитов в ней имеют размеры $1 \div 2 \text{ мк}$ и лишь остальные 10% — $3 \div 5 \text{ мк}$. Этот вывод вполне согласуется с результатами анализа кривой, приведенной на рис. 5.

Авторы благодарны С. Я. Френкелю за помощь при выполнении данной работы.

Выводы

- Проведен анализ причин, приводящих при кристаллизации полимеров к появлению полидисперсности размеров сферолитов.

- На некоторых простых модельных функциях распределения по размерам рассмотрено влияние сферолитов различного размера на функцию распределения интенсивности малоуглового рассеяния по углам θ при H_v поляризации. Продемонстрировано крайне сильное влияние сферолитов большого размера на распределение интенсивности ($I_{H_v} \sim R^6$ для шаровидных и $I_{H_v} \sim R^4$ для плоских сферолитов).

- Предложен метод, позволяющий по исследованию рассеяния света в ходе роста сферолитов определять их форму, а также оценивать частоту нуклеации и скорость радиального роста.

- Сопоставление результатов теоретического анализа с экспериментом приводит к заключению, что в реальных полимерных системах процессы роста сферолитов протекают довольно сложным образом, а результирующие системы существенно полидисперсны.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- S. Clough, J. J. van Aarsten, R. S. Stein, J. Appl. Phys., **36**, 3072, 1965.
- В. Г. Баранов, Высокомолек. соед., **8**, 2117, 1966.
- Л. Манделькири, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
- R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., **31**, 1873, 1960.
- F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., **30**, 1479, 1959.
- Р. Стейн, В. кн. Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966.
- В. Г. Баранов, Би Жу-Чан, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **8**, 957, 1966.

EFFECT OF POLYDISPERSITY OF THE SPHERALITES ON LOW ANGLE SCATTERING OF POLARIZED LIGHT

V. G. Baranov, T. I. Volkov, A. A. Shepelevskii

Summary

Spherulites are polydisperse on their dimentions due to the change of nucleation rate in course of crystallization. The polydispersity considerably effects intensity distribution at low angle scattering of polarized light, because $I_{H\alpha} \sim R^6$ for spherical and $I_{H\beta} \sim R^4$ for flat spherulites. The average spherulite radius as determined on experimental data noticeably exceeds arithmetic average value and close to the maximum radius in the sample. Analysis on some simple model distribution functions confirms this hypothesis. The analysis has enabled to propose the method to estimate the shape of spherulites, nucleation rate and the rate of radial growth on ligh scattering in course of spherulites growth. Comparison of theoretical analysis with experiment leads to the conclusion that in real polymeric systems the growth processes are rather complex and the resulted systems are considerably polydisperse.