

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XII

1970

№ 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6:678.742:535.22.36

НАБЛЮДЕНИЕ НОВЫХ ТИПОВ СФЕРОЛИТОВ И НАДСФЕРОЛИТНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ В ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВЫХ ПЛЕНКАХ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Л. Н. Распопов, И. Ф. Долгова, В. Н. Покровский

В применении к полимерным материалам малоугловое рассеяние света является источником информации о размерах, форме и строении тех неоднородностей материала, которые имеют размеры порядка длины световой волны [1]. Неориентированные и недеформированные пленки при скрещенных поляроидах обычно [1] дают картину рассеяния на плоском экране в виде характерного креста, лепестки которого расположены под углом 45° по отношению к направлениям гашения поляроидов. Наблюдаемые картины рассеяния интерпретируются как рассеяние от совокупности независимых радиальных [2, 3] кольцевых [2, 4] или фибрillлярных [5] сферолитов.

На пленках политетрафторэтилена [6] и полизилентерефталата [7] наблюдали аномальную картину рассеяния в виде креста, лепестки которого в отличие от обычного совпадают с направлениями гашения поляроидов. Эта картина рассеяния интерпретируется [6—8] как картина рассеяния от сферы или цилиндра с локальной анизотропией, причем оптическая ось составляет 45° по отношению к радиусу. Если же оптическая ось направлена под углом β к радиусу, то теория [8] предсказывает, что лепестки креста располагаются под углом β — 45° по отношению к направлениям гашения; однако такие явления не наблюдались.

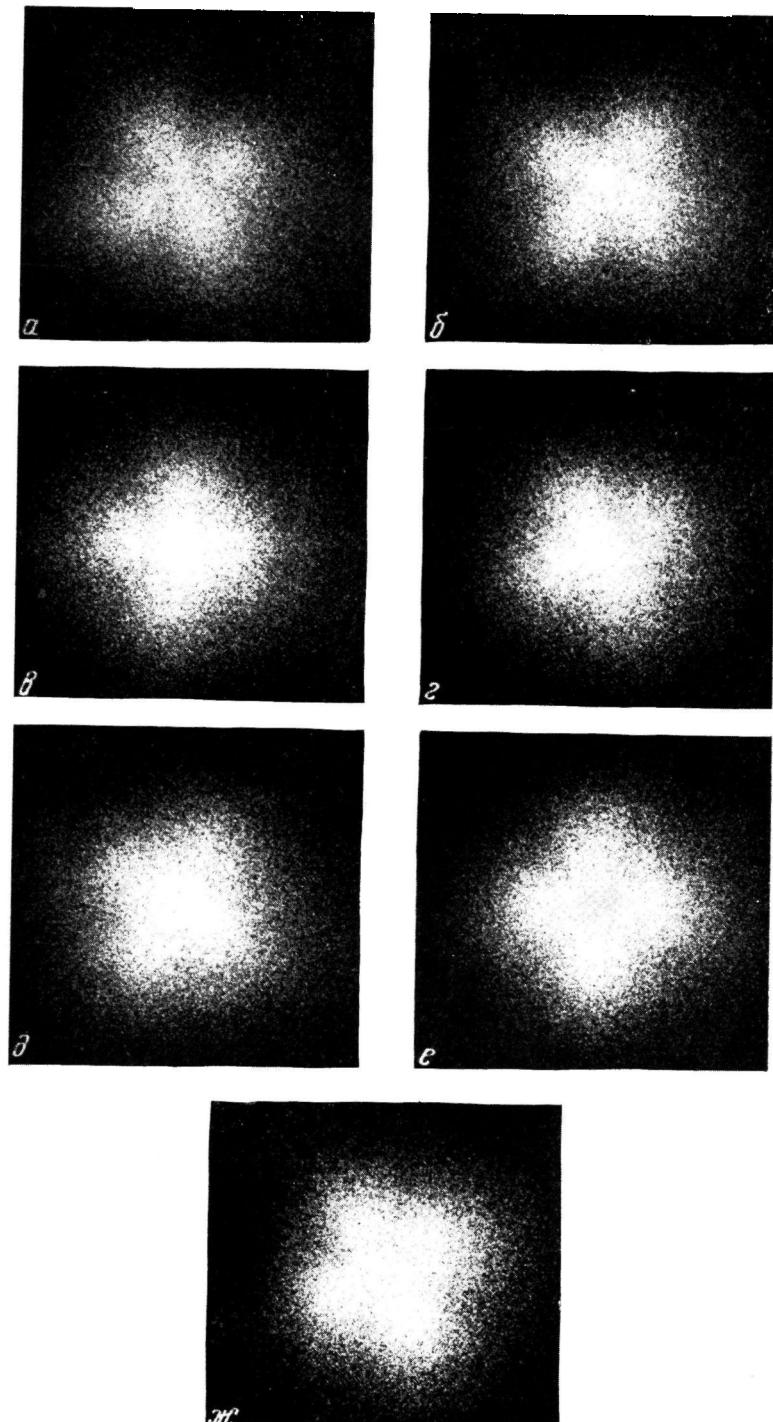
Во всех перечисленных случаях картины рассеяния не меняются при вращении образца и, следовательно, все наблюдаемые до сих пор сферолиты имели сферическую или цилиндрическую симметрию с осью симметрии вдоль луча.

Объектами исследования в настоящей работе являлись полимеры α -олефинов: полистилен (ПЭ), этиленпропиленовый (СЭП) и этилен- α -бутиловый (СЭБ) сополимеры, полученные на растворимой каталитической системе [9, 10] (таблица).

Характеристика поли- α -олефинов, обнаруживших аномальную картину малоуглового рассеяния света

Полимер	[η], дл/g декалин, 135°	Разветвленность CH_3 -групп на 1000 C	Количество сомномера, мол. %
ПЭ	1,0—8,0	< 0,5	0
СЭП	1,5—4,4	3—17	0,6—3,4
СЭБ	1,0—5,1	1—12	0,2—2,4

Пленки полимеров толщиной 0,1—0,4 мм приготавливали прессованием при 150—160°, давлении 50 кГ/см² и охлаждали со скоростью 1,2 град/мин. Отжиг пленок осуществляли в течение 4—16 час. при различной температуре, поддерживаемой с точностью ±0,5°, и охлаждали с той же скоростью.



Картина рассеяния от пленки СЭП в зависимости от угла поворота образца ϕ :

$\alpha = \phi = 0^\circ$, $\beta = 15^\circ$, $\psi = 30^\circ$, $\varrho = 45^\circ$, $\delta = 60^\circ$, $\varepsilon = 75^\circ$, $\chi = 90^\circ$. Электрический вектор падающего первичного луча перпендикулярен нижней стороне рисунка.
Вращение образца по часовой стрелке

Светорассеяние пленочных образцов полимеров исследовали на установке, описанной в [1]. В качестве источника света использовали газовый лазер ЛГ-36 с $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ и постоянной поляризацией луча. Образцы помещали в центр столика, вращающегося в плоскости, перпендикулярной падающему лучу, таким образом, что ось падающего луча совпадала с осью вращения образца.

Пленки ПЭ, СЭП и СЭБ при скрещенных поляроидах дают типичную сферолитную картину рассеяния — малтийский крест, причем, в некоторых случаях лепестки креста могут располагаться не только под углом в 45° , а под любым углом к направлениям гашения. При повороте образца на некоторый угол φ в плоскости, перпендикулярной падающему лучу, картина рассеяния поворачивается в том же направлении на угол 2φ (рисунок, см. вклейку к стр. 405), причем при повороте на угол, кратный 45° , она совпадает с первоначальной, т. е. в данном случае образец обладает осью симметрии восьмого порядка, которую в предположении о независимости рассеяния отдельными частицами можно отнести к сферолитам. За начальное положение образца ($\varphi = 0^\circ$) принимали положение с минимумом интенсивности центрального пятна.

В целом образец обладал оптической анизотропией, причем оптические оси отдельных участков пленки повернуты относительно друг друга. Если исходить из представления о независимо рассеивающих сферолитах, то приходится принять, что сферолиты с симметрией восьмого порядка определенным образом ориентированы относительно оптической оси.

Для выяснения стабильности наблюдаемого явления пленки ПЭ, СЭП и СЭБ с отмеченными «вращающими» местами отжигали при различных температурах. У образцов, отожженных при температурах ниже 136° в течение 3,5—5,0 час., сохранялась анизотропия пленки и симметрия сферолитов, резко уменьшалась интенсивность рассеяния и происходил поворот креста на несколько градусов от первоначального положения, однако размеры рассеивающих частиц оставались приблизительно постоянными. У образцов, отожженных при 136° в течение 3,5 часа, углы поворота образца и картины рассеяния совпадают, причем при повороте на угол, кратный 90° , картина рассеяния совпадает с первоначальной, т. е. наблюдается симметрия четвертого порядка. Еще более снижается интенсивность рассеяния, однако размеры рассеивающих частиц сохраняются. Наконец, отжиг при 138° и выше в течение 3,5 часа или при 136° в течение 16 час. приводит к исчезновению сферолитной картины рассеяния и появлению картины изотропного рассеяния.

Наблюдаемые явления не могут быть объяснены в рамках существующих теорий.

Выводы

1. В пленках полиэтилена и сополимеров этилена с пропиленом (до 2,4 мол. %) и α -бутиленом (до 3,4 мол. %) обнаружен новый тип стабильных сферолитов с осью симметрии восьмого порядка: при повороте образца на произвольный угол φ картина рассеяния поворачивается в том же направлении, оставаясь неизменной, на угол 2φ . В изученных пленках существуют области с линейными размерами порядка нескольких миллиметров, где имеется корреляция между ориентацией сферолитов, так что область в целом дает картину рассеяния, описанную выше.

2. Отжиг образцов в течение нескольких часов при температурах до 130° не приводит к заметному изменению картины рассеяния. Отжиг вблизи температуры плавления (136°) изменяет симметрию сферолитов от восьмого порядка до симметрии четвертого порядка. После отжига выше температуры плавления (138°) наблюдается равномерное изотропное рассеяние.

Филиал
Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Стейн, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966.
2. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., 31, 1873, 1960.
3. Ю. И. Котов, А. С. Новиков, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 726, 1967.
4. Ю. И. Котов, А. А. Сердан, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 984, 1968.
5. К. А. Гаспарян, В. Г. Барапов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А10, 192, 1968.
6. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 62, 84, 1962.
7. В. Г. Барапов, Т. И. Волков, Высокомолек. соед., Б10, 222, 1968.
8. S. Clough, J. J. van Aarsten, R. S. Stein, J. Appl. Phys., 36, 3072, 1965.
9. Н. М. Чирков, Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Л. Н. Распопов, Авт. свид. 146939, 1961.
10. П. Е. Матковский, Г. П. Белов, Л. Н. Руссиян, А. П. Лисицкая, Ю. В. Киссин, Т. И. Соловьева, Хр.-М. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А12, № 6, 1970.

УДК 547.96:541.68:620:17

АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТУДНЕЙ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ

Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогузов, Д. Б. Изюмов

Альгинатные студни обычно получают при действии на растворимые в воде альгинаты натрия, калия или аммония кислотами или солями поливалентных металлов. Альгиновая кислота и некоторые ее соли образуют уже при низких концентрациях прочные студни, которые легко переходят в раствор в избытке щелочей, и затем вновь могут быть переведены в студень под действием какой-либо кислоты или ионов поливалентных металлов.

Тиле [1] показал, что при направленной диффузии катионов некоторых металлов (кальция, кадмия, меди, свинца) в раствор альгината натрия образуются студни с упорядоченной структурой, обладающие оптической анизотропией, которые он назвал «ионотропными». Тиле с сотр. подробно исследовал условия их образования при действии различных катионов, а также некоторые их физические свойства [2].

Альгинатные студни в последнее время нашли широкое применение в пищевой промышленности [3]. Однако, несмотря на большое теоретическое и практическое значение альгинатных студней, механические свойства альгиновой кислоты мало изучены [4, 5], а механические свойства студней альгината кальция практически не изучались.

Нам представлялось интересным исследовать механические свойства студней альгината кальция, полученных при направленной диффузии ионов кальция в раствор альгината натрия. Можно было предположить, что такие студни будут также анизотропны и по механическим свойствам.

Приготовление образцов и методы исследования. Использовали альгинат натрия высокой степени чистоты фирмы British Drug Houses с мол. весом 80 000. Молекулярный вес определяли вискозиметрически. Расчет производили по формуле, предложенной Куком и Смитом [6], $[\eta] = 7,02 \cdot 10^{-5} M$. Раствор альгината натрия требуемой концентрации вливали в стеклянный цилиндр, закрытый снизу полупроницаемой (целлофановой) мембранный. Цилиндр с раствором альгината натрия помензали в раствор уксусно-кислого кальция требуемой концентрации и выдерживали семь суток при комнатной температуре в атмосфере, насыщенной парами воды. Целлофановая мембрана свободно пропускает ионы металлов, но задерживает макроионы альгината. Процесс ионного обмена приводит к образованию студня альгината кальция и заканчивается через 5–6 суток. Образование студня сопровождается значительной контракцией. Из полученных таким образом студней, имевших форму цилиндров с небольшой высотой, вырезали в разных направлениях тонкие (не более 0,2 мм) полоски, которые исследовали при помощи поляризационного микроскопа МИН-8. Для механических испытаний из тех же образцов с помощью сверла для пробок вырезали цилиндры (диаметр 12, высота 12–15 мм), оси которых были либо параллельны,