

УДК 541.64 : 539.107

СВЕТОРАССЕЯНИЕ ОТ БОЛЬШИХ ЕДИЧНЫХ СТРУКТУР
ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНДИАЦЕТАТА С ДОБАВКАМИ
И БЕЗ ДОБАВОК

*E. Недков, М. Михайлов, М. Крышевски,
П. Милчарек, А. Галенски*

В последние годы широко развиваются исследования структуры полимеров методом малоуглового рассеяния поляризованного света [1]. Однако в литературе отсутствуют данные о рассеянии света эдритами и овоидными структурами. Эти образования, так же как и сферолиты поликсиметилендикацетата (ПОМДА), достаточно хорошо изучены другими методами [2].

Условия получения сферолитов, эдритов и овоидов из расплавленного ПОМДА в присутствии небольших количеств различных веществ найдены ранее [3, 4]. Были также проведены первые коноскопические исследования этих структур [5].

В данной работе описываются результаты исследования светорассеяния эдритов, овоидов, сферолитов и сферолитоидов, содержащихся в пленках ПОМДА толщиной 20—50 мк.

Методика исследования

Овоиды получали кристаллизацией ПОМДА без каких-либо добавок, эдриты и сферолиты — кристаллизацией ПОМДА с 1% ВКФ [4]; сферолитоиды — из смеси ПОМДА с 1% ВКФ и 1% формамида [3]. Перечисленные структурные образования имели размеры порядка миллиметра.

Пленки получали следующим образом: концентрированный раствор смеси в диметилформамиде (160°) наносили на предметное стекло и растворитель испаряли при 135° . После медленного нагревания до 195° и выдерживания при этой температуре в течение получаса расплав медленно охлаждали до установленной температуры изотермической кристаллизации. Овоиды кристаллизовали при 160 , эдриты — при 163° . Сферолитоиды росли при 163° после структурирования расплава в течение 2,5 час. при 168° . Сферолиты получали при неизотермической кристаллизации.

Для получения картин рассеяния использовали оригинальную установку с лазером в качестве источника света. Установка позволяла проводить одновременные наблюдения и фотoreгистрацию как изображения пленки, так и дифракции от нее. Пленки облучали параллельным пучком красного света сечением около 2 м.м.

Результаты и их обсуждение

Перечисленные структуры давали H_{ν} -дифрактограммы, интенсивность которых сильно и скачкообразно уменьшалась при увеличении радиального угла рассеяния θ . Сравнение фотографий, сделанных при различных экспозициях, показало, что каждую дифрактограмму можно считать состоящей из четырех наложенных друг на друга карт рассеяния. Последние имеют общий центр и располагаются в различающихся по размерам концентрических кругах. Эти элементарные карты рассеяния в дальнейшем мы будем условно называть слоями дифрактограммы. На одной фотографии можно получить до трех слоев; их разделение возможно благодаря

разнице в интегральной интенсивности и различному распределению по азимутальному углу μ .

Распределения интенсивности по θ и μ в отдельных концентрических слоях и общие картины рассеяния изученных структур схематически представлены на рис. 1.

Рассеяние неизотермически кристаллизованных сферолитов характеризуется следующими особенностями. В первых трех слоях (считая по порядку возрастания размеров) наблюдается крестообразное распределение

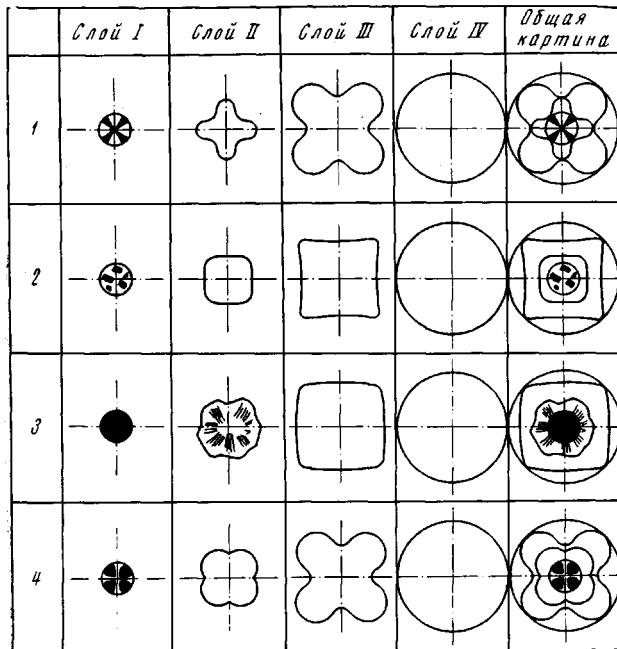


Рис. 1. Схемы слоистого строения H_{ϕ} -дифрактограмм для сферолитов (1), эдритов (2), овоидов (3) и сферолитоидов (4)

интенсивности по μ . В первом и третьем слоях плечи креста ориентированы под углом 45° к осям поляроидов и совпадают с ними во втором слое. Элементарные картины рассеяния и соответствующие крестообразные фигуры хорошо очерчены (рис. 2, 1a).

Центральная часть картины рассеяния пленки, содержащей эдриты, специфична для каждой пленки. Картины рассеяния во втором и третьем концентрических слоях подобны квадратам, диагонали которых направлены под углом 45° к осям поляроидов (рис. 2, 1б).

Для дифрактограмм овоидов характерно почти гомогенное по интенсивности центральное пятно. Распределение интенсивности во втором слое не симметрично относительно осей поляроидов. В третьем слое наблюдаются фигуры, имеющие квадратичную или почти круглую форму (рис. 2, 1в).

Картину рассеяния сферолитоидами отличаются от картины рассеяния сферолитами распределением интенсивности во втором слое: в случае сферолитоидов плечи крестообразной фигуры ориентированы под углом 45° к осям поляроидов (рис. 2, 1г).

Для всех изученных структур характерно, что в четвертом слое их дифрактограмм отсутствует зависимость интенсивности от азимутального угла. Картина рассеяния в этом слое имеет характер гало (рис. 2, 1д).

Появление крестообразных фигур на дифрактограммах связано с упорядоченным расположением структурных элементов в направлении радиу-

са исследованных надмолекулярных образований. В качестве критериев степени радиальной упорядоченности могут быть использованы отношения интенсивностей

$$K = I_{\mu=45^\circ} / I_{\mu=90^\circ}, \quad K' = I_{\mu=225^\circ} / I_{\mu=270^\circ}$$

и зависимости этих отношений от θ .

На рис. 3 эти зависимости (определенные с помощью фотометра) даны для различных структур. Видно, что функции $K(\theta)$ и $K'(\theta)$ имеют экстремальный характер; высота максимумов для сферолитов и сферолитоидов $\approx 2,5$, для эдритов и овоидов $\approx 1,6$. Максимумы отношений K и K' для картин рассеяния от эдритов имеют место при $\theta \approx 8^\circ$; для картин рассеяния от сферолитов, сферолитоидов и овоидов — при $\theta \approx 13^\circ$. Несовпадение графиков K и K' сильно выражено для эдритов и овоидов; это указывает на отсутствие центрально-круговой симметрии расположения рассеивающих элементов в этих структурах.

К настоящему времени количественная теория рассеяния света эдритами, овоидами и сферолитоидами все еще не создана, поэтому мы можем дать лишь качественную интерпретацию полученных дифрактограмм.

Микроскопически, электронно-микроскопически и рентгенографически установлено, что эдритные структуры по морфологии и внутреннему строению занимают промежуточное положение между единичными кристаллами и сферолитами [2]. Типичные эдриты ближе к единичным кристаллам. С помощью указанных выше методов найдено, что эдриты состоят из большого числа наслойенных друг на друга ламелей, ориентированных параллельно или почти параллельно подложке. Между скрещенными поляроидами эдриты выглядят темными.

В отличие от эдритов, для овоидов характерны значительные отклонения части ламелей от параллельного положения относительно подложки [2]. В результате этого отдельные области овоидов имеют фибрillлярный рельеф, которые светятся между скрещенными поляроидами. В этом отношении овоиды близки к сферолитам.

Картинны, наблюдаемые в первом слое дифрактограмм (центральном пятне), имеют размеры падающего светового пучка, границы его всегда хорошо очерчены. Наблюдаемые внутри слоя картины с подробностями повторяют структуру рассеивающего объекта, видимую между скрещенными поляроидами. Если объект облучается параллельным пучком света, отношение размеров объекта и его изображения в центральном пятне $1 : 1$.

Интенсивность центрального пятна обычно на порядок больше интенсивности следующего слоя и равна интенсивности света, проходящего через объект без рассеяния. Согласно нашим наблюдениям, увеличение числа структур, имеющих микроскопически видимую фибрillлярную форму, приводит к гомогенизации центрального пятна по интенсивности (рис. 2, 1e).

Картинны, наблюдаемые во втором слое дифрактограмм, обусловлены малоугловым рассеянием света на фибрillах и границах ламелей.

Появление фибрill в эдритах свидетельствует о дефектности структуры, однако при больших размерах изученных образований их дефектность неудивительна. Тем не менее, по сравнению с другими структурами содержание фибрill в эдритах низкое. Обычно фибрillы расположены на поверхности эдритов и ориентированы преимущественно радиально. При наблюдениях между скрещенными поляроидами эдриты не очерчивают мальтийский крест, что объясняется различной ориентацией ламелей, составляющих фибрillы. Картинны рассеяния эдритами во втором слое (рис. 2, 1б) удовлетворительно интерпретируются, если учесть радиальную ориентацию фибрill и возможные отклонения их оптических осей от геометрических.

Овоиды целиком составлены из фибрill. Из-за особого механизма роста фибрillы могут закручиваться и изгибаться, в результате этого они

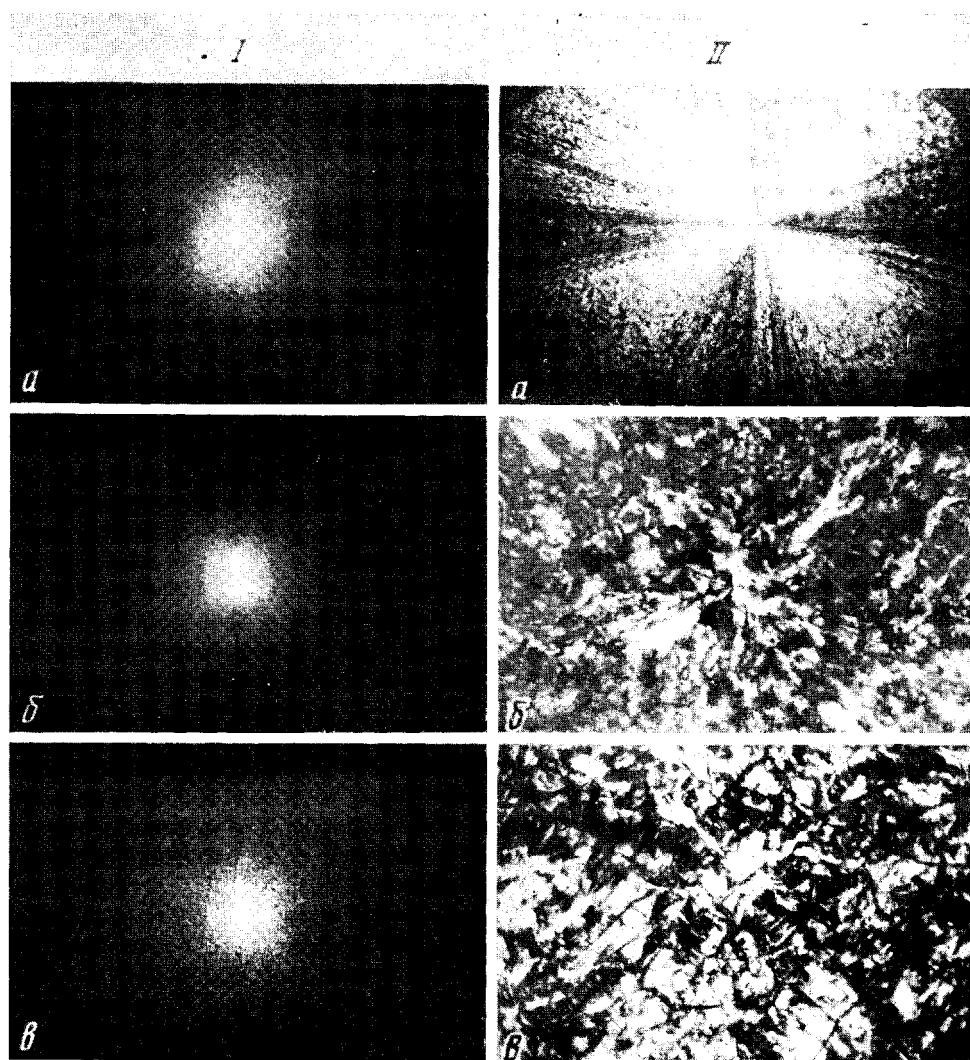
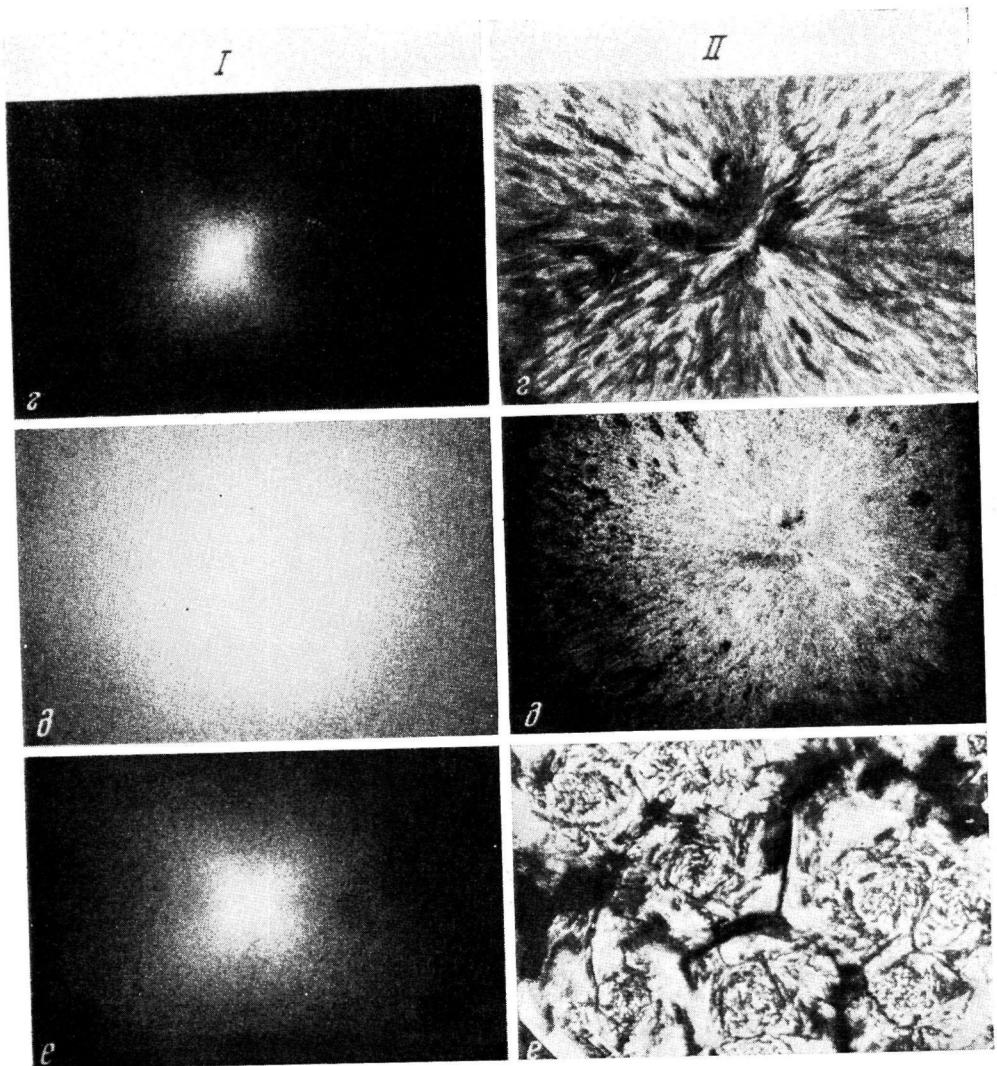


Рис. 2. Картинки рассеяния (*I*) и изображение рассеивающей структуры (*II*) для неизотермически закристаллизованных сферолитов (*a*) и больших изотермически закристаллизованных эдритов (ПОМДА с 1% ВКФ) (*b*); завихренных овоидов (ПОМДА без добавок) (*в*); изотермически закристаллизованных сферолитоидов (ПОМДА с 1% ВКФ и 1% формамида (*г*); больших эдритов (ПОМДА с 1% ВКФ) (*д*) и множества небольших овоидов (ПОМДА без добавок) (*е*)



Продолжение рис. 2

ориентируются различным образом. Однако овоиды нельзя рассматривать как хаотическое нагромождение фибрилл. Моделью овоидов может быть система элементов, упакованных различными способами: спирально, радиально, пучкообразно или комбинацией этих способов. Эти элементы состоят из преимущественно ориентированных фибрилл и ламеллей. Распределение интенсивности по μ во втором концентрическом слое подтверждает эту модель.

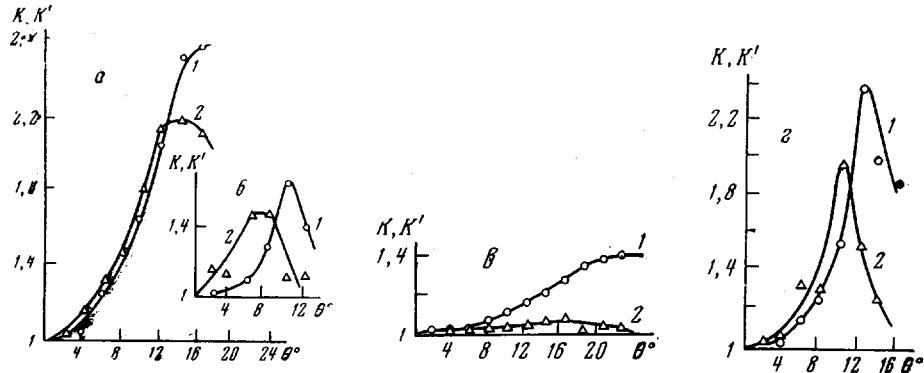


Рис. 3. Функции $K(\theta)$ (1) и $K'(\theta)$ (2); $a - \delta$ обозначение см. рис. 2

Крестообразная картина рассеяния сферолитоидами во втором слое, ориентированная под углом 45° к осям поляроидов, объясняется радиальной ориентацией фибрилл и их оптических осей [6]. Эти структуры показывают слабый малтийский крест и, по сравнению с типичными сферолитами, выглядят темными при наблюдениях между скрещенными поляроидами. При параллельных поляроидах на поверхности сферолитоидов видны спиралевидные, исходящие из центра, складки, кривизна которых зависит от температуры изотермической кристаллизации. Эти складки могут переходить из одного образования в другое [3].

Наиболее интересна картина рассеяния сферолитами. Для ее интерпретации необходимо допустить, что оптические оси рассеивающих элементов отклонены на 45° от осей фибрилл [6, 7].

Так как рассеяние во втором слое простирается до $\theta = 5 - 7^\circ$, размеры фибрилл имеют порядка нескольких микрон. Поскольку толщина ламеллей порядка 100 Å, каждая фибрилла содержит несколько сотен ламеллей.

Картинами третьего слоя являются результатом рассеяния на ламеллях или небольших по величине группах ламеллей. Различие картин может быть обусловлено различием в способе упорядочения ламеллей или их величине.

В настоящее время неясно, какой должна быть оптическая модель этих структурных образований. При наблюдениях в электронный микроскоп видно, что ламелли ПОМДА имеют форму тонких и плоских шестиугольников. Расчеты рассеяния на оптически анизотропных шестиугольниках пока не опубликованы. Тем не менее, по аналогии с хаотически ориентированными цилиндрами и параллелепипедами [8, 9] можно считать, что дифрактограмма от совокупности ламеллей должна иметь крестообразный вид. Предварительные вычисления Галенского подтверждают этот вывод.

Рассеяние в четвертом слое наблюдается вплоть до $\theta = 30^\circ$; оно проявляется лишь при значительных экспозициях и имсует характер фона. Последнее подтверждается и зависимостью $I_{\mu=45^\circ}/I_{\mu=90^\circ}(\theta)$, которая при увеличении θ приближается к единице.

Если бы изученные объекты состояли только из рассмотренных структурных элементов, рассеяние в четвертом слое было бы очень слабым по-

интенсивности, а крестообразная форма третьего слоя была бы хорошо очерчена. Поскольку это не так, можно допустить существование рассеивающих элементов, имеющих весьма малые размеры.

Известно, что ламелль — основной структурный элемент кристаллизующихся полимеров. Ламелли могут сильно различаться по размерам, однако при кристаллизации в тонком слое полидисперсность ламеллей маловероятна. Согласно Линденмайеру [10], изотермический рост ламеллей сопровождается появлением множества дефектов, из которых развиваются дислокации. Эти дефекты, вероятнее всего, и обусловливают гомогенное по интенсивности рассеяние, наблюдаемое в четвертом слое дифрактограммы.

Сложность картин рассеяния единичными структурами ПОМДА указывает на низкую степень упаковки структурных элементов. Иными словами, вследствие наличия большого числа дефектов, структурные элементы морфологически независимы. Это заключение согласуется с предложенной Линденмайером [11] дефектной моделью структуры кристаллизующихся полимеров.

Выводы

Методом рассеяния поляризованного света под малыми углами изучены эдриты, овоиды, сферолиты и сферолитоиды в тонких пленках полиоксиметилендиацетата. Полученные данные указывают на значительную дефектность указанных структурных образований.

Институт органической химии
София
Институт полимеров
Лодзь

Поступила в редакцию
21 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Волков, В. Г. Барапов, Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 36.
2. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Мир», 1968.
3. М. Михайлов, В. Недков, Изв. БАН, отд. хим. науки, 4, 297, 1971.
4. М. Михайлов, Е. Недков, Изв. БАН, отд. хим. науки, 3, 215, 1970.
5. М. Михайлов, Е. Недков. Высокомолек. соед., Б42, 100, 1970.
6. М. В. Rhodes, Stein R. S., J. Polymer Sci., 7, A-2, 1539, 1969.
7. R. S. Stein, P. Erhardt, J. J van Aartsen, S. Clough, M. Rhodes, J. Polymer Sci., C13, 1, 1966.
8. R. S. Stein, M. B. Rhodes, S. Clough, J. Polymer Sci., C8, 1, 1967.
9. К. А. Гаспарян, В. Г. Барабанов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А10, 192, 1968.
10. P. H. Lindenmeyer, J. Polymer Sci., C1, 5, 1963.
11. P. H. Lindenmeyer, J. Polymer Sci., C15, 109, 1966.

LIGHT SCATTERING BY LARGE UNIT STRUCTURES OF POLYOXYMETHYLENE DIACETATE WITH AND WITHOUT ADDITIONS

*E. Nedkov, M. Mikhailov, M. Kryshevskii,
P. Miloharek, A. Galenski*

Summary

The small-angle polarized light scattering technique has been used for investigation of hedrites, ovoids, spherulites and spherulitoids in thin polyoxymethylene diacetate films. The data obtained point to a considerable number of defects in these structural forms.