

Колебания при отсчетах n (точность определения) составляли примерно $5-10 \cdot 10^{-6}$. Исходя из этой величины и значений dn/dc , чувствительность метода составляет $5-10 \cdot 10^{-3}\%$. Так как dn/dt обычно $4-6 \cdot 10^{-4}$ [1], то для обеспечения указанных воспроизводимости и чувствительности достаточно термостатирование с точностью $\pm 0,01-0,02^\circ$.

Несколько уступая по чувствительности дилатометрии, предложенный метод предусматривает использование серийного прибора и позволяет обходиться очень малыми количествами мономера, мономер-полимерная смесь не соприкасается со ртутью или иными запирающими жидкостями и легко доступна для последующего исследования, ячейка легко разбирается и моется. Рациональной областью применения этого метода может, очевидно, быть быстрое определение с общепринятой точностью основных кинетических параметров полимеризации вплоть до элементарных констант для новых мало доступных или плохо изученных мономеров [8].

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Иоффе, Руководство по рефрактометрии для химиков, Изд-во ЛГУ, 1956.
2. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970, стр. 192.
3. К. Доерфель, Статистика в аналитической химии, «Мир», 1969, стр. 175.
4. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964, стр. 103.
5. Polymer Handbook, ed. I. Brandrup, E. H. Immergut, New York—London—Sydney, 1966, II—57, II—67.
6. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 97.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 113.
8. Я. А. Левин, А. А. Бреус, Г. Б. Фридман, Б. Е. Иванов, Сборник по некоторым проблемам органической и физической химии, Изд-во ИОФХ, Казань, 1972, стр. 109.

УДК 541.64:535.8

ТЕМНОПОЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ

Б. М. Гинзбург, Т. И. Волков, В. Г. Баранов,
Ю. В. Бресткин

Рассмотрена возможность использования темнопольной оптической микроскопии для анализа образцов полимера, имеющих сложную надмолекулярную организацию.

Современный оптический микроскоп представляет собой весьма прецизионный прибор, позволяющий определять размеры, форму и оптические характеристики микрообъектов с размерами от долей микрометра до десятков и сотен микрометров. Поляризационный микроскоп можно использовать в качестве малоуглового поляризационного дифрактометра, что существенно расширяет возможности микроскопии, особенно при исследовании достаточно толстых объектов, содержащих мелкие, плотно упакованные микроЭлементы [1, 2]. Однако довольно часто дифракционные картины могут быть осложнены наложением нескольких картин друг на друга или появлением на них рефлексов, не поддающихся количественной интерпретации. Так, например, в ряде случаев на чисто «сферолитной» H_0 картире рассеяния [3, 4] можно наблюдать интенсивный «центральный» рефлекс, не предсказываемый теорией рассеяния поляризованного света на оптически анизотропных шарах или дисках. Для его интерпретации были привлечены представления о межсферолитной интерференции и надсферолитной организации, для наблюдения последней впервые использованы [5, 6] принципы темнопольной оптической микроскопии, описание возможностей которой и посвящена данная работа.

Прежде всего рассмотрим схему формирования увеличенного изображения в оптическом микроскопе [7]. Верхняя часть A (рис. 1) представляет собой ход лучей при создании увеличенного изображения рамки S , содержащей элемент i , а в нижней части B приведены распределения интенсивности света в соответствующих плоскостях, нормальных к направлению начального излучения. Не вдаваясь в подробное описание схемы, которое было приведено ранее [8], укажем, что в плоскости Z наблюдается дифракционная картина микрообъекта i (или набора микрообъектов), которая, попадая далее на экран W , вместе с прошедшим излучением формирует увеличенное изображение I . Минералогические микроскопы типа МИН-8 имеют вмонтированную в тубус микроскопа специальную линзу (линза Бертрана), которая по-

зывает наблюдать слегка увеличенное изображение плоскости Z [9], что и дает возможность использовать микроскоп в качестве дифрактометра. Представим себе далее, что наблюдаемый нами объект S состоит из нескольких, отличающихся друг от друга типов элементов i ($i=1, 2, 3\dots$), которые дают в плоскости Z набор существенно отличных дифракционных картин. Эти картины в плоскости наблюдения W дают увеличенные изображения элементов, наложенные друг на друга, что затрудняет идентификацию каждого из элементов в отдельности. Для разделения их изо-

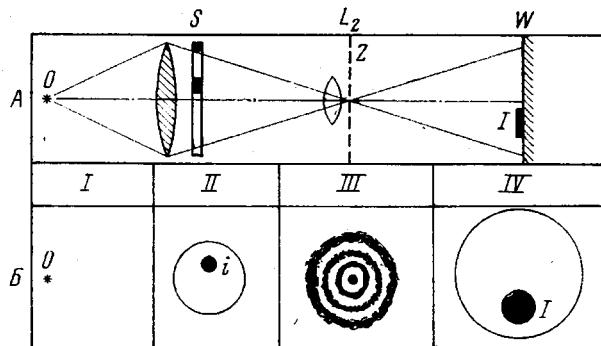


Рис. 1. Схема формирования увеличенного изображения. Пояснения в тексте

бражений можно в плоскости Z перекрыть диафрагмой все дифракционные картины, кроме интересующей нас, и сформировать увеличенное изображение именно этого элемента; вместо остальных будет наблюдаться лишь темное поле. Именно так поступили авторы работы [6], убрав «сферолитные» рефлексы и сформировав изображение при помощи одного лишь «центрального» рефлекса. Некоторую техническую сложность представляет установка диафрагмы; для этого необходимо разобрать объектив и в указанной на рис. 2, А плоскости поместить нужный экран. При правиль-

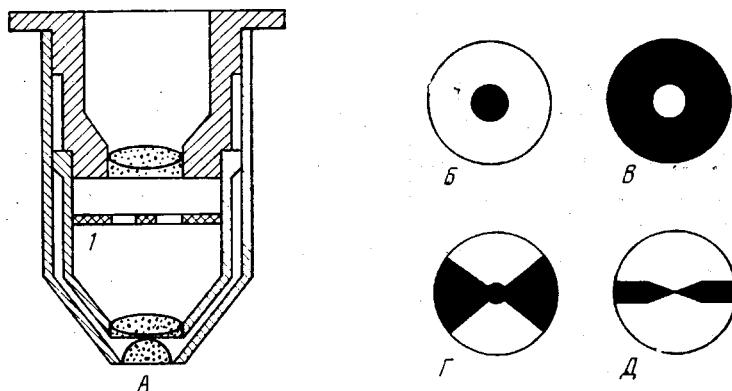


Рис. 2. Размещение диафрагмы 1 в объективе (А) и варианты диафрагмы (Б–Д) — для ограничения по θ и (Г, Д) — по μ

ной установке диафрагмы ее четкое изображение должно наблюдаться при введенной линзе Бертрана. На рис. 2, Б–Д показаны рекомендуемые для полимерных систем типы диафрагм, которые позволяют выделить как определенные угловые (по θ), так и азимутальные (по μ) части или детали наиболее часто встречающихся дифракционных картин.

В качестве примера использования метода темнопольной оптической микроскопии на рис. 3 приведены картины рассеяния (сверху) и микроскопические изображения пленки поли- ω -ундеканамида, растянутой при 80° в три раза. Этот объект представляет интерес в связи с тем, что в процессе его вытяжки наряду с изменением H ,

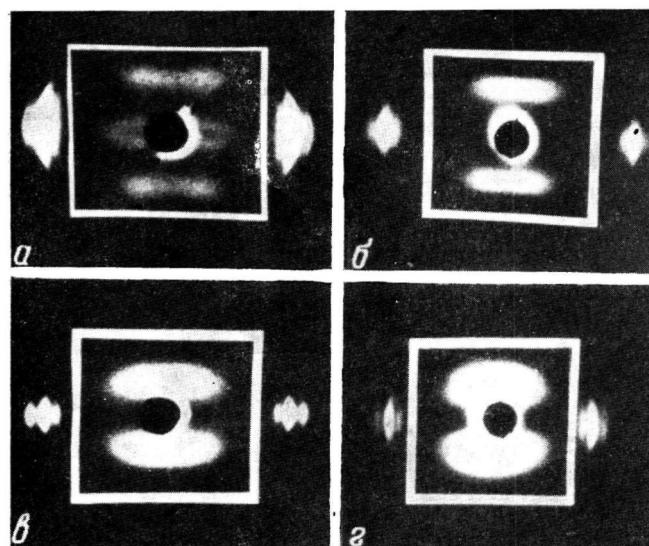


Рис. 3. Малоугловые и большеугловые рентгенограммы образцов, вытянутых до предразрывного состояния при $T_k=105^\circ$ и $T_p=20$ (а), 60 (б), 85 (в) и 105° (г)

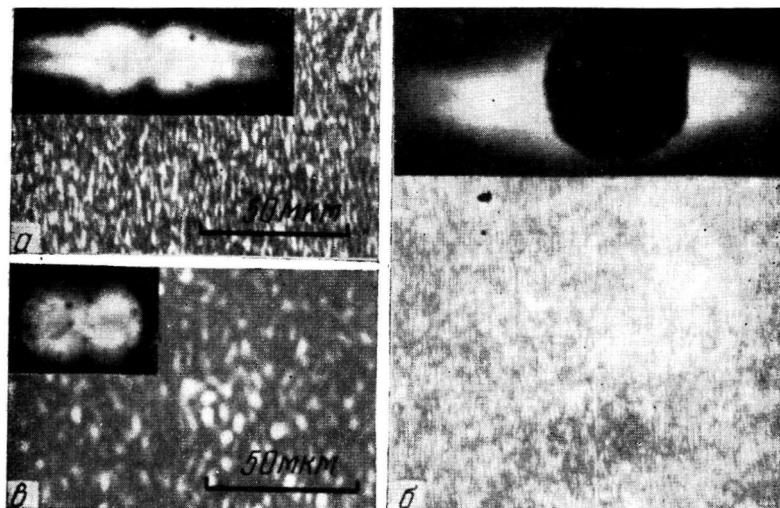


Рис. 3. Картинки рассеяния (Z) (сверху), наблюдаемые в плоскости III, и микроснимка (W) в плоскости IV (см. рис. 1) для поли- ω -ундеканамида, деформированного на 200% без диафрагмы (а) с диафрагмой типа Б (б) и В (в) (см. рис. 2)

картины рассеяния от обычной четырехлепестковой «сферолитной» картины рассеяния [3, 4] к «слоевым» линиям [10, 11] при удлинениях $\sim 1,8$ вблизи центра картины появляется интенсивное рассеяние «сферолитного» типа, также состоящее из четырех симметричных лепестков. Из рис. 3, на котором дано полное увеличенное изображение (рис. 3, а) и изображения, сформированные из центральной части картины рассеяния (рис. 3, б) и из «слоевых» линий (рис. 3, в), следует, что причиной появления этих новых рефлексов является развитие двулучепреломления матрицы, в которую вкраплены макрофибриллы [12] (ср. рис. 3, а, б и в, см. вклейку и стр. 2281).

Метод темнопольной оптической микроскопии найдет, вероятно, широкое применение для определения распределений по размерам и форме элементов, для выяснения вопросов, связанных с деталями структурных перестроек сферолитов при деформации, а также для выбора и уточнения моделей рассеивающих элементов при интерпретации картин рассеяния поляризованного света.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Moore, C. Gieniewski, J. Polymer Sci., C13, 95, 1966.
2. Т. И. Волков, Высокомолек. соед., А9, 2734, 1967.
3. Р. Стейн, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966, стр. 131.
4. Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 7.
5. И. Т. Монева, Диссертация, 1970.
6. Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, И. Т. Монева, Высокомолек. соед., А14, 2222, 1972.
7. Р. В. Поль, Оптика, Физматгиз, 1962.
8. Т. И. Волков, Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 108, 1969.
9. Н. М. Меланхолин, Методы исследования оптических свойств кристаллитов, «Наука», 1970.
10. В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, Р. С. Зурабян, Э. С. Эдильян, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 1247, 1969.
11. В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1015, 1970.
12. В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Т. И. Волков, К. А. Гаспарян, Физика твердого тела, 11, 1220, 1969.

УДК 541.64:543.422.8

О РЕНТГЕНОИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕЙ

А. А. Мартirosyan, Ю. А. Рапян, П. А. Бевизргян

Предложен новый рентгеноинтерферометрический метод определения плотности полимеров. Этот метод отличается простотой и точностью результатов. По этому методу рассчитана средняя плотность изотактического полистирола.

Известно, что одной из важных характеристик полимерных веществ является плотность, знание которой дает определенное представление о структуре полимеров, что в значительной степени определяет их физические свойства. Для определения плотности вообще существует множество методов, из которых для полимерных веществ используются пикнометрический, дилатометрический, метод градиентных труб [1], рентгеновские методы (по определению трансляций ячейки и по полному внешнему отражению) [2, 3].

Если не требуется большой точности эксперимента, можно ограничиться результатами пикнометрического метода или метода градиентных труб (точность оценки плотности по этим методам не превышает $\pm 0,1\%$, даже при очень строгом соблюдении чистоты эксперимента). Однако для более точных измерений плотности эти два названных выше метода совершенно непригодны. В таких случаях лучше обратиться к рентгеновским методам.

Следует сказать, что рентгеновский метод полного внешнего отражения не может успешно использоваться для высокомолекулярных веществ. Его применение предполагает наличие зеркальной поверхности исследуемого образца [3], чего невозможно добиться для полимерных веществ; точность этого метода не превышает 1%. Второй упомянутый рентгеновский метод определения плотности кристаллической фазы полимеров связан с нахождением трансляций кристаллографической ячейки данного полимера [3]. Этот метод дает высокую точность результатов (точность 0,05%), одна-