

Московский Государственный Университет
имени М.В.Ломоносова
Х и м и ч е с к и й ф а к у л ь т е т

Кафедра высокомолекулярных соединений

А.В.Ермолина, В.И.Герасимов

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ
К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО
СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ

М о с к в а - 1 9 7 7

Московский Государственный Университет
имени М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра высокомолекулярных соединений

Утверждено
учебно-методической комиссией
кафедры высокомолекулярных соединений

А.В.Бромолина, В.И.Герасимов

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
ПО СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ

Под редакцией
профессора Н.Ф.Бакеева

Москва - 1977

"Методические разработки и практическим работам по структуре полимеров" состоит из теоретической части и пяти задач.

В теоретическую часть введены материалы, необходимый для понимания сущности выполняемых студентами задач. В ней дан материал по основам термодинамики и кинетики процесса кристаллизации полимеров, а также изложены современные представления о структуре полимеров.

Выбор задач в экспериментальной части разработок сделан с таким расчетом, чтобы, выполняя их, студенты имели возможность на практике ознакомиться с основными особенностями структуры полимеров, отличающих их от низкомолекулярных веществ.

Оглавление

	Стр.
Теоретическая часть	5
Условия кристаллизации	6
Термодинамика кристаллизации	8
Кинетика кристаллизации	11
Упаковка макромолекул полимеров	15
Надмолекулярные структуры полимеров	21
Экспериментальная часть	
Задача 1. Определение фазового перехода в полимерах	30
Задача 2. Рентгенографическое изучение распределения ориентаций осей макромолекул в ориентированном состоянии	44
Задача 3. Определение оптического знака дублечепреломления офролитов полипропилена	51
Задача 4. Кинетика кристаллизации полимеров из расплава	57
Задача 5. Изучение связи между структурой и физико-механическими свойствами полимеров	59
Литература	64

"Методические разработки к практическим работам по структуре полимеров" состоит из теоретической части и пяти задач.

В теоретическую часть введен материал, необходимый для понимания условий выполнения студентами задач. В ней дан материал по основам термодинамики и кинетики процесса кристаллизации полимеров, а также изложены современные представления о структуре полимеров.

Выбор задач в экспериментальной части разработок сделан с такими расчетами, чтобы, выполняя их, студенты имели возможность на практике ознакомиться с основными особенностями структуры полимеров, отличающих их от низкомолекулярных веществ.

Оглавление

	Стр.
Теоретическая часть	5
Условия кристаллизации	6
Термодинамика кристаллизации	8
Кинетика кристаллизации	11
Упакровка макромолекул полимеров	15
Надмолекулярные структуры полимеров	21
Экспериментальная часть	
Задача 1. Определение фазового перехода в полимерах	30
Задача 2. Рентгенографическое изучение распределения ориентаций осей макромолекул в ориентированном состоянии	44
Задача 3. Определение оптического знака двулучепреломления сферолитов полипропилена	51
Задача 4. Кинетика кристаллизации полимеров из расплава	57
Задача 5. Изучение связи между структурой и физико-механическими свойствами полимеров	59
Литература	64

Высокомолекулярные соединения, подобно низкомолекулярным веществам, в зависимости от строения молекул и условий могут находиться в аморфном (жидком) и кристаллическом фазовых состояниях.

Фазовый переход высокомолекулярных соединений (плавление, кристаллизация, переход из одной кристаллической формы в другую), как и низкомолекулярных, сопровождается изменением взаимного расположения структурных элементов и термодинамических свойств вещества.

Особенностью высокомолекулярных тел является то, что первичный структурный элемент - цепная макромолекула - содержит кинетически самостоятельные отрезки цепи - сегменты, определяющие сегментальную подвижность макромолекулы. Дальний порядок при кристаллизации может установиться как относительно целых цепных молекул, так и относительно отдельных ее частей.

Поэтому понятие о ближнем и дальнем порядке полимера, в отличие от низкомолекулярных тел, должно содержать указание о том, к каким структурным элементам оно относится: к макромолекулам в целом или к отдельным ее частям.

Поскольку при фазовых превращениях происходят изменения структурных и термодинамических свойств, то для определения фазового состояния полимеров и используют два критерия - термодинамический и структурный.

Термодинамический критерий фазового перехода характеризуется скачкообразным изменением всех термодинамических экстенсивных (пропорциональных массе) величин, таких как объем, энтропия, внутренняя энергия и др.

Абсолютно резкое изменение этих свойств от температуры возможно при условии, что система обладает вполне совершенным внутренним порядком кристаллической решетки. Для низкомолекулярных кристаллических веществ наблюдается сравнительно резкий скачок термодинамических свойств при плавлении (кристаллизации). Для высокомолекулярных соединений эти изменения происходят не резко, а в некотором интервале температур, поэтому использование этого критерия для установления фазового состояния полимеров затруднительно.

Ширина этого интервала зависит от совершенства порядка в кристаллической фазе и размера кристаллов.

В экспериментальной практике изучение изменений термодинамических свойств проводят с помощью методов dilatометрии, калориметрии и дифференциального термического анализа.

Использование структурного критерия основано на том, что при кристаллизации (плавлении) происходит изменение взаимного расположения структурных единиц (атомов, ионов и молекул для случая низкомолекулярных веществ, молекул или отдельных их частей для полимерных веществ).

Дифракционные методы исследования структуры веществ (рентгенография, электронграфия) позволяют установить порядок в расположении элементов. Так, наличие дальнего порядка в строении вещества сопровождается появлением на картинах рассеяния рентгеновых лучей большого количества четких и интенсивных рефлексов.

Дифракционные картины от закристаллизованных полимерных веществ отличаются от рентгенограмм обычных кристаллов тем, что наряду с острыми рефлексами почти всегда присутствует диффузное кольцо (гало). Оно обусловлено значительной дефектностью кристаллической решетки полимера и тем, что какая-то часть вещества в нем не закристаллизовалась и находится в аморфном состоянии.

Условия кристаллизации

Для осуществления процесса кристаллизации в полимерах необходимо соблюдение некоторых условий, каждое из которых является необходимым, но недостаточным.

1. Во-первых, для построения правильной кристаллической решетки необходимо, чтобы молекулы полимера были построены регулярно, т.е. обладали линейным строением цепи с определенным чередованием звеньев и определенным их расположением в пространстве относительно цепи главных валентностей. Так, стереорегулярный полипропилен является высокопрочным кристаллическим полимером с температурой плавления 170°C , в то время как атактичес-

кий полипропилен не кристаллизуется и является эластомером с температурой текучести около 100° .

Полимеры, строение которых только частично удовлетворяет первому условию, иногда также могут кристаллизоваться, если нарушение регулярности невелико. В этом случае нерегулярная часть цепи может либо входить в кристаллическую решетку, создавая в ней дефекты, либо оставаться в аморфных областях.

Кристаллизуется полиэтилен как линейного, так и разветвленного строения, но структура и свойства этих представителей одного полимера различны.

2. Второе условие кристаллизации - осуществление принципа плотной упаковки. Полимерные вещества, как и низкомолекулярные, подчиняются этому принципу.

В момент фазового превращения при взаимной укладке цепей или отдельных звеньев должна быть реализована наиболее плотная упаковка.

Коэффициенты упаковки (отношение собственного объема молекул к объему реально занимаемому молекулами) у большинства закристаллизованных полимеров лежат в пределах 0,62-0,67 и близки к коэффициентам упаковки обычных твердых тел. Для осуществления принципа плотной упаковки конфигурация цепей должна быть таковой, чтобы при их сближении не создавались стерические затруднения. Так, стереорегулярный полистирол является кристаллическим полимером, а поли-*n*-подстирол, имеющие более объемные заместители, не кристаллизуется.

3. Третье условие, необходимое для протекания фазовых превращений в полимерах - кинетическое. Для осуществления кристаллизации молекулы полимера должны обладать определенной подвижностью, чтобы цепи могли перемещаться и укладываться в кристаллическую решетку. Практически она может осуществляться в области температур выше температуры стеклования и ниже температуры плавления. Если температура стеклования полимера ниже комнатной, при обычных температурах малой полимер существует в кристаллическом состоянии (полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен). Если же полимер застекловывается при сравнительно высоких температурах, то для получения кристал-

лического состояния его следует нагреть выше температуры стеклования (полиэтилентерефталат, поликарбонат). У полимеров с очень жесткими цепями температуры стеклования лежат в области высоких температур, часто выше температуры их химического разложения (палладоза). Такие полимеры не кристаллизуются даже при длительном отстое. Но если введением в полимер низкомолекулярных пластификаторов удается понизить температуру стеклования, то при соблюдении 1 и 2 условий полимер может закристаллизоваться. Если не соблюдается хотя бы одно из этих условий кристаллизации, полимерное вещество будет находиться в аморфном состоянии.

Аморфное состояние характеризуется наличием ближнего порядка в расположении молекул полимера или отдельных звеньев.

Хорошо известно, что даже в низкомолекулярных жидкостях наблюдаются области с правильным расположением небольшого числа молекул друг относительно друга. Упорядоченные группы малых молекул носят флуктуационный характер и имеют ограниченные размеры. В большей мере упорядоченность наблюдается в жидкостях с молекулами вытянутой формы. Тенденция располагаться упорядоченно проявляется в наибольшей степени у молекул полимерных веществ, отличающихся особенно большой анизотропией формы. Благодаря замедленности релаксационных процессов агрегаты больших молекул, получившие название "пачек", в стеклообразном состоянии остаются неизменными.

Высокий порядок в расположении молекулярных цепей сохраняется в полимерах в определенных условиях даже в растворенном и расплавленном состоянии. При определенных условиях большинство из синтетически полученных высокомолекулярных соединений и их способно к фазовым превращениям.

Термодинамика кристаллизации

Как известно, после достижения определенной температуры процесс кристаллизации в системе начинает протекать самопроизвольно, т.е. $\Delta F_{кр.} < \Delta F_{распл.}$, $\Delta F_{кр.}$ и $\Delta F_{распл.}$ — изобарно-изотермический потенциал, соответственно, кристаллической фазы и

расплава. Переход расплав-кристалл осуществляется самопроизвольно в застывающей области (рис. 1). Кристаллизация полимеров

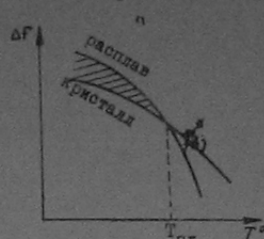


Рис. 1

сопровождается выделением теплоты плавления ($\Delta H_{пл}$), которая представляет собой разность энтальпий полимера в расплавленном и кристаллическом состоянии. Теплота плавления экспериментально определяется по тепловому эффекту фазового превращения и она связана с $\Delta S_{пл}$ соотношением

$$T_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta S_{пл}}$$

$\Delta S_{пл}$ — энтропия плавления — это разность между величинами энтропии расплавленного и закристаллизованного полимера. Фазовый переход веществ, состоящих из больших и малых молекул, имеет общую термодинамическую природу. Однако, изменение структуры и термодинамических свойств при фазовых превращениях полимеров происходит в некотором интервале температур. Расширение температурного интервала плавления полимерных кристаллов объясняется сложностью и неоднородностью строения кристаллических областей и их малыми размерами.

Существование морфологического спектра структур с различной степенью упорядоченности приводит к тому, что изобарно-изотермический потенциал системы зависит не только от температуры и давления, как в случае низкомолекулярных кристаллов, но также и от степени совершенства и размеров кристаллических областей. Поэтому температуре плавления ($T_{пл.}$) в уравнении

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

будет отвечать не одно строгое значение, а некоторый температурный интервал. Температура, при которой будет плавиться полимер, связана с кинетическими условиями кристаллизации структур, а также со скоростью достижения $T_{пл.}$. Поэтому образцы, закристаллизованные при разных температурах и быстро нагретые, также

растворяется при разных температурах. Например, натуральный каучук, закристаллизованный при разных температурах, плавится в температурном интервале от 0° до 30°. Естественно, эти температуры плавления ($T_{пл}$) не отвечают минимуму изменения свободной энергии в уравнении (1).

В принципе возможна и реализация равновесной температуры плавления ($T_{пл}^0$). Если образцы исторически отлитые в течение длительного времени и после кристаллизации нагревать очень медленно, то они расплавятся при температурах, близких к $T_{пл}^0$. Вопрос, в какой мере можно приблизиться к идеальному кристаллическому состоянию, можно решить экспериментально по узости температурного интервала плавления и воспроизводимости результатов по определению температуры плавления.

Помимо степени совершенства структур на значение температуры плавления влияют, как уже отмечалось, размеры кристаллических областей. В реальных полимерных системах длина кристаллита, отвечающая минимуму свободной энергии, трудно достижима и поэтому существует определенное распределение кристаллитов по их размерам. Это приводит к появлению избыточной свободной энергии концов кристаллита, вносящей свой вклад в полную свободную энергию плавления и к снижению устойчивости, а также и к понижению температуры плавления системы.

$$T_{пл} = T_{пл}^0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H L} \right) \quad (2)$$

$T_{пл}$ - экспериментально наблюдаемая температура плавления кристаллитов длины L ;

$T_{пл}^0$ - равновесная температура плавления, отвечающая $\Delta F = 0$;

σ - вклад свободной энергии на моль звеньев, образующих концы кристаллита;

ΔH - теплота плавления на мономерное звено цепи;

ρ - плотность кристаллической фазы.

Из этой формулы видно, что кристаллы, имеющие больший размер, плавятся при более высокой температуре.

Кинетика кристаллизации

Механизм кристаллизации полимеров аналогичен этому процессу, протекающему в низкомолекулярных средах. Он включает две стадии: образование новой кристаллической фазы и дальнейший рост кристаллов. Для полимерных систем иногда наблюдается так называемая вторичная кристаллизация, состоящая в совершенствовании образовавшихся структур.

Общая теория зародышеобразования основывается на предположении, что тепловые флуктуации в жидкости (расплаве или растворе) приводят к непрерывному образованию и исчезновению "кристаллических" роств молекул. При любой температуре, выше или ниже температуры кристаллизации, существует статистическое распределение этих роств по размерам. В результате теплового движения некоторые из них разрушаются, другие могут увеличиваться и стать зародышами кристаллизации. Наибольшую возможность играть центром кристаллизации имеют более крупные по размерам роств. При понижении температуры тепловые колебания становятся менее эффективными в преодолении сил межмолекулярного взаимодействия и роств любых размеров существуют продолжительное время, средний размер роств также увеличивается. Свободная энергия образования кристаллического роств, т.е. изменение свободной энергии системы при образовании такого роств, будет зависеть от количества молекул в роств, от площади поверхности и ее поверхностного натяжения, а также от химического потенциала данного вещества в жидком и твердом состояниях.

$$\Delta F = \sum_i n_i \alpha_i \sigma_i + \frac{n}{N} (\mu_s - \mu_l), \quad (3)$$

где сумма берется по всем поверхностям роств,

n_i - число молекул на поверхности;

α_i - площадь поперечного сечения молекул на i -той поверхности;

$n_i \alpha_i$ - площадь i -той поверхности;

σ_i - поверхностное натяжение на i -той поверхности;

n - общее число молекул в роств;

N_A - число Авогадро;

μ_2 - химический потенциал вещества в твердом состоянии;
 μ_1 - химический потенциал вещества в жидком состоянии
 (расплав, раствор).

Из формулы (3) видно, что когда $\mu_2 - \mu_1 > 0$, то и рой любого размера исчезнет в результате тепловых флуктуаций. Если $\mu_2 - \mu_1 < 0$, то ΔF положительно для малых n , отрицательно для больших n и равно нулю для $n = n^*$. Таким образом, при определенном n , которое мы обозначим n^* , ΔF проходит через максимум (ΔF^*). Если n больше, чем n^* , то свободная энергия будет уменьшаться с присоединением к нему новых молекул. Рой, состоящий из n^* молекул, называют ядром (зародышем) и говорят, что он имеет критические размеры (r^*). Свободная энергия роя, меньшего критического размера, увеличивается с присоединением новых молекул (3). Следовательно, такой рост термодинамически невыгоден и, в среднем, тепловые флуктуации приведут к исчезновению зародыша. Некоторые рой, однако, дорастают до критических размеров. Для $n = n^*$ и даже несколько больших, ΔF еще выше нуля, и таким образом, ядро еще остается неустойчивым. Однако, вероятность роста теперь больше, чем вероятность растворения, и с увеличением размеров ΔF вскоре становится отрицательным, а свободная энергия системы уменьшается. Затем рост будет продолжаться до тех пор, пока не исчерпается запас молекул или система не достигнет минимума свободной энергии. Таким образом, из сказанного видно, что зависимость изменения свободной энергии ΔF от размера зародыша n (или числа молекул n) проходит через максимум (рис. 2). Критические размеры зародыша уменьшаются с падением температуры, а скорость зародышеобразования быстро увеличивается с ростом переохлаждения. Зависимости скоростей зародышеобразования (N) и роста овалов зародышей (G) имеют такой вид (рис. 3). Скорости зародышеобразования и роста зародышей идентично меняются

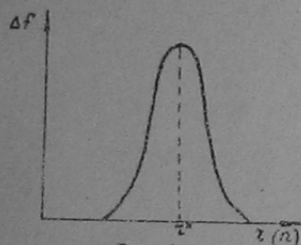


Рис. 2

зародыша уменьшаются с падением температуры, а скорость зародышеобразования быстро увеличивается с ростом переохлаждения. Зависимости скоростей зародышеобразования (N) и роста овалов зародышей (G) имеют такой вид (рис. 3). Скорости зародышеобразования и роста зародышей идентично меняются

от температуры, лишь максимумы смещены друг относительно друга по шкале температур. Таким образом, механизм кристаллизации полимеров из расплавов и растворов принципиально тот же самый, что и для низкомолекулярных соединений, но имеет свои особенности, связанные с большой длиной молекул. Процесс зародышеобразования и дальнейший рост кристаллов может происходить либо путем присоединения повторяющихся звеньев или целых молекул в поперечном и продольном направлениях к уже объединенным и выпрямленным макромолекулам, либо путем складывания цепей и последующего их подстраивания.

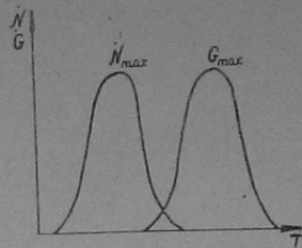


Рис. 3

Большая длина макромолекул сказывается и на кинетике процесса кристаллизации, которая в этом случае носит явно выраженный релаксационный характер. Механизм зародышеобразования, описанный выше, называют гомогенным. В отличие от него при гетерогенном процессе образования зародышей центры кристаллизации появляются практически мгновенно, как только устанавливается заданная температура кристаллизации. В качестве гетерогенных зародышей могут выступать примеси, частицы нерасплавленного полимера, специально введенные агенты зародышеобразования. Кинетика кристаллизации высокомолекулярных веществ описывается уравнением Колмогорова-Аврами, выведенным для низкомолекулярных веществ из предположения, что процесс кристаллизации является двухстадийным процессом, т.е. включает стадию зародышеобразования и роста. В аналитическом виде уравнение изотермы кристаллизации записывается так:

$$\theta = e^{-Kt^n} \quad (4)$$

где θ - доля незакристаллизованного вещества ко времени t ;
 K - суммарная константа скорости кристаллизации;

n - параметр, зависящий от природы зародышей и механизма их роста.

В таблице представлены значения параметра " n " в уравнении изостерии (4) для двух различных механизмов образования зародышей (гомогенный и гетерогенный) и рассмотрены три случая роста.

Таблица I

Характер роста	Механизм возникновения зародышей	
	Гомогенный	Гетерогенный
Трёхмерный (сферы)	$n = 4$	$3 \leq n \leq 4$
Двумерный (диски)	$n = 3$	$2 \leq n \leq 3$
Одномерный (стержки)	$n = 2$	$1 \leq n \leq 2$

Как видно из таблицы, исходя из полученного значения " n ", нельзя сделать конкретного вывода о механизме зародышеобразования, т.к. одно и то же численное значение " n " соответствует гомогенному и гетерогенному процессам образования зародышей, но с разным характером роста. Константа суммарной скорости кристаллизации " K " характеризует скорость превращения расплава-кристалла. В широком интервале температур кристаллизации " K " изменяется по кривой вида, изображенного на рис. 4. Кроме того,

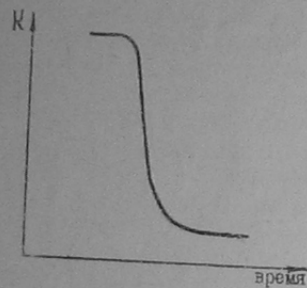


Рис. 4

установлено, что при малых степенях переохлаждения (т.е. вблизи температуры плавления) " K " имеет высокий отрицательный температурный коэффициент. При изменении температуры кристаллизации на несколько градусов ($5-10^{\circ}\text{C}$) скорость кристаллизации меняется на несколько (4-5) порядков. Указанные особенности кристаллизации полимерных

веществ связаны с тем, что " K " зависит от двух процессов: скорости зародышеобразования (N) и скорости роста кристаллов (\dot{c}).

$$K \approx N\dot{c}$$

Для описания процесса кристаллизации из расплавов необходимо измерить временную зависимость какого-либо свойства, чувствительного к изменению степени кристалличности. Полученные зависимости, обработанные по уравнению (4) дадут значения скорости кристаллизации " K " и параметра " n ".

Упаковка макромолекулы полимеров.

Кристаллизация полимеров, как и низкомолекулярных веществ, сопровождается возникновением дальнего порядка в расположении звеньев молекулярных цепей в трех измерениях, т.е. образованием кристаллической решетки. Пространственная решетка полимерного вещества аналогична решетке низкомолекулярных соединений и отличается лишь тем, что отдельные идентичные группы атомов, входящие в кристалл, соединены между собой в полимерные цепи с помощью ковалентных связей. Решетку нетрудно себе представить для случая полимера, если учесть, что отдельная изолированная макромолекула представляет собой одномерную последовательность атомов или радикалов, к которой могут быть присоединены и боковые группы. Совокупность таких молекул при правильной их укладке может дать идеальную кристаллическую решетку. В действительности при упаковке макромолекул кристаллизующихся полимеров друг относительно друга в объеме случае выдерживается трехмерный порядок, но кристаллическая решетка полимерных веществ далеко не идеальная. Отклонение от совершенной укладки (сдвиги, изгибы макромолекул) приводят к различного рода нарушениям кристаллической решетки.

Так как периоды повторяемости кристаллической решетки полимерных веществ одного порядка с длиной волны рентгеновского излучения, то они являются, как и в случае низкомолекулярных кристаллов, естественной дифракционной решеткой для этого вида излучения. Интерференционная картина, возникающая при взаимодей-

отных рентгеновских лучей с решеткой кристалла, отражает его внутреннее строение. Рентгенографическое исследование полимеров основывается на работах Лауэ, Вульфа и Брэггов, относящихся к изучению низкомолекулярных кристаллов.

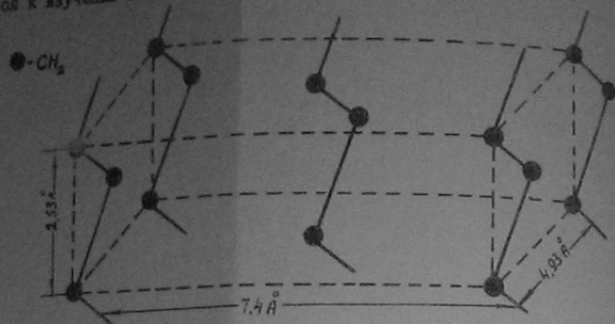


Рис. 5. Элементарная ячейка полиэтилена

Элементарные ячейки полимеров (рис. 5) имеют размеры от нескольких ангстрем до нескольких десятков ангстрем. Размеры макромолекул значительно больше и в кристалле одна цепь проходит через большое число элементарных ячеек.

Наиболее простой структурой цепи обладает полиэтилен. Углеродные атомы его макромолекулы образуют плоский зиг-заг. Период идентичности вдоль цепи, равный длине одного мономерного звена и совпадающий с параметром "с" элементарной ячейки, равен $2,53 \text{ \AA}$. Такая же конформация у молекул нормальных парафинов. При упаковке макромолекул полиэтилена в кристаллите чаще всего реализуется ромбическая элементарная ячейка, реже моноклинная и триклинная, причем в особых условиях одна из них может переходить в другую. Кроме полиэтилена полиморфизм наблюдается также и для других полимеров (полипропилен, капрон, поливинилпирролидон и др.).

Закристаллизованные полимеры являются поликристаллическими телами и поэтому к ним применим метод съемки рентгенограмм

Дебая. Сравнение рентгенограмм полимерных и низкомолекулярных веществ показывает, что число рефлексов даже на рентгенограмме высококристаллического полимера, в несколько раз меньше, чем у обычного кристалла. Шириня рефлексов на рентгенограммах кристаллических полимеров обычно значительно больше, чем на рентгенограммах низкомолекулярных кристаллов. Это объясняется тем, что кристаллические области в полимерах значительно меньше по размерам и менее упорядочены, чем в низкомолекулярных веществах. Из ширины рефлекса можно определить размеры кристаллических областей

$$B = \frac{\lambda}{h \cos \theta}, \quad (5)$$

где h - размер кристаллической области;
 λ - длина волны используемого излучения;
 B - ширина рефлекса на полувысоте максимума;
 θ - угол рассеяния, соответствующий данному рефлексу.

Величина "h" для полимеров меняется обычно от 100 \AA до 1000 \AA . Кристаллизация при температурах, близких к температуре стеклования, приводит к образованию небольших малоупорядоченных кристаллитов. Отжиг или кристаллизация при температурах, близких к температурам плавления, обычно увеличивает размеры кристаллитов и степень их упорядоченности.

Значительная дефектность кристаллической решетки полимеров также приводит к некоторому размытию рефлексов на их рентгенограммах.

Дифракционные картины полимерных веществ отличаются еще и тем, что на фоне четких рефлексов от упорядоченной части полимера всегда присутствует диффузное кольцо (гало). Оно обусловлено не только значительной дефектностью кристаллической решетки, но и тем, что полностью полимер никогда не бывает закристаллизован и какая-то часть его находится в аморфном состоянии. Для характеристики этой особенности полимеров используют понятие степени кристалличности, которая показывает, какая часть полимера закристаллизована и входит в состав кристаллических областей. Рентгенографически эту величину находят как отношение интегральной интенсивности кристаллических рефлексов к интег-

ности аморфного гало. Для этой цели можно использовать и другие методы (инфракрасная спектроскопия, плотность и др.). В зависимости от условий кристаллизации и строения макромолекул степень кристалличности может колебаться от 20% до 80%.

Если полимер представляет собой изотропное тело и в нем нет преимущественных направлений в расположении макромолекул, то возникает симметричная по отношению к первичному пучку рентгенограмма.

В зависимости от характера упорядоченности макромолекул в полимере возникает различного типа рентгенограмма.

Для полимеров можно выделить три основных типа рентгенограмм.

При наименее совершенном порядке в расположении молекул на рентгенограмме видны два или три размытых кольца. В этом случае можно считать, что полимер находится в аморфном состоянии. Однако, аморфное состояние полимерных тел имеет свои особенности. Во-первых, в случае полимеров наблюдается сравнительно высокий порядок между отдельными цепями или их звеньями при отсутствии его между атомами или атомными группировками, принадлежащими различным молекулам. При таком расположении цепей отсутствует двумерная решетка в расположении центров цепей (рис. 6).

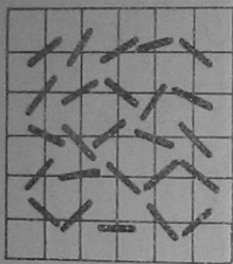


Рис. 6

Во-вторых, своеобразное строение длинной молекулы, состоящей из более или менее регулярно чередующихся атомов, также приводит к появлению дополнительного порядка полимерной системы в пределах аморфного состояния. Поэтому, если рентгенограммы низкомолекулярных аморфных тел имеют одно диффузное кольцо, то картины рассеяния незакристаллизованных полимеров и их расплавов характеризуются обычно двумя или тремя кольцами. В рентгенограммах второго типа имеется одно или два резких кольца. Такая рентгенограмма характерна для полимеров, в

которых сохраняется только двумерный или одномерный порядок в расположении цепей и звеньев. Наиболее характерен случай, когда оси параллельны одна другой, но повороты отдельных макромолекул относительно осей хаотичны. При этом центры цепей в плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы, образуют двумерную гексагональную решетку (рис. 7). Структурой такого типа (тезокристаллической) обладают атактический полиакрилонитрил, поликарбонат и полипропилен после быстрой закалки. Такова же структура политетрафторэтилена и полиакрамоида при высоких температурах.

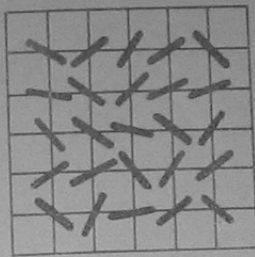


Рис. 7

Наконец, третий тип рентгенограмм характерен для кристаллических полимеров. Если на рентгенограмме полимера находится значительное количество резких колец, это значит, что не только оси цепей образуют правильную решетку, но повороты и сдвиги цепей вполне упорядочены (рис. 8). Однако, на рентгенограммах закристаллизованных полимеров всегда присутствует размытое гало, свидетельствующее о том, что в нем присутствует какая-то часть вещества в аморфном состоянии. Кроме того, сама кристаллическая решетка полимера весьма дефектна.

Большое количество полимеров для практического использования получают в ориентированном состоянии (волокна, пленки).

Ориентированное состояние полимеров различается по фазовому состоянию и оно может быть как кристаллическим так и аморфным.

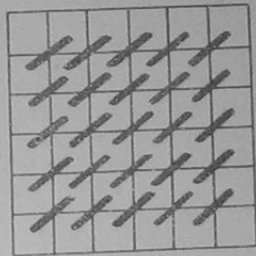


Рис. 8

При растяжении аморфных полимеров происходит ориентация цепей, которые могут уложиться в кристаллическую решетку, если создаются условия, необходимые для кристаллизации. В противном случае произойдет только взаимная ориентация цепей друг относительно друга, повороты же осей молекул и сдвиги молекул друг относительно друга будут оставаться произвольными. Признаком процесса ориентации, преобладающим в образце, является постепенное превращение сплошных колец на рентгенограмме в отдельные узелки или рефлексы (рис. 9). Признаками процессов кристаллизации при растяжении образца, проявляющимися на рентгенограмме, являются уменьшение ширины существующих рефлексов и увеличение общего их числа, связанное с появлением нового трехмерного порядка в системе. Ориентированное состояние кристаллических полимеров характеризуется тем, что кристаллиты расположены не беспорядочно, а ориентированы по определенным направлениям. В этом случае говорят, что образец обладает текстурой.

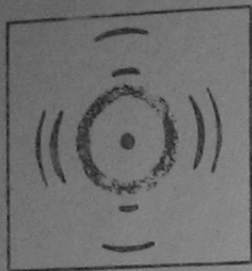


Рис. 9

Для полимеров наибольший интерес представляет случай, когда одна и та же ось у всех кристаллитов ориентирована по определенному направлению, а повороты вокруг этой оси произвольны. Такой тип ориентации называется аксиальной текстурой. В большинстве случаев у полимеров ось текстуры совпадает с осью макромолекула. При высоких степенях ориентации все же не удается обеспечить строгую параллельность осей всех молекул. Всегда имеется определенный разброс в ориентации цепей и кристаллитов.

Более редко встречается другой тип текстуры, когда у всех кристаллитов совпадают направления двух различных осей (двухосная или плоскостная текстура). Плоскостная текстура образу-

ется, в частности, при двухосной ориентации или прокатке материала и встречается, в основном, в полимерных пленках.

Тип текстуры и дисперсия ориентаций кристаллитов могут быть определены методом рентгенографии. Труднее оценить ориентацию макромолекул в аморфных областях кристаллического ориентированного полимера. Для этой цели чаще всего применяют различные оптические методы.

Фазовые превращения при ориентации можно осуществить при более высоких температурах, при которых в изотропном состоянии самопроизвольная кристаллизация невозможна. Если аморфный образец предварительно ориентировать, т.е. снизить энтропию системы, то температура кристаллизации может значительно возрасти. Это относится к тому случаю, когда изменение энтальпии при ориентации и кристаллизации не компенсируется энтропийным членом.

Итак, из всего сказанного можно сделать вывод, что высокомолекулярные соединения благодаря цепной природе макромолекул в аморфном фазовом состоянии характеризуются высокой степенью порядка в расположении макромолекул, кристаллическое же состояние полимеров является весьма дефектным.

Надмолекулярные структуры полимеров

Следует отметить, что процессы упорядочения в полимерах не заканчиваются правильной организацией макромолекул, а идут значительно дальше с образованием структур порядка выше молекулярного, так называемого, надмолекулярного. Под надмолекулярными структурами полимеров следует понимать совокупность разнообразных по форме, размерам и внутреннему строению обособленных образований, состоящих из многих цепных молекул полимерного вещества. Любой кристаллизующийся полимер в зависимости от условий может быть получен в различных морфологических формах. Из всего многообразия структур полимеров в качестве основных типов можно выделить монокристаллы, дендриты, фибриллярные образования и сферолиты.

Монокристаллы полимеров — одиночные кристаллы, обладающие строгой геометрической формой, имеющие единую кристаллическую

решетку и характеризующиеся фиксированными углами. Это наиболее совершенная форма кристаллизации полимеров. Они могут быть получены выделением новой фазы из очень разбавленных растворов при их медленном охлаждении или изотермической выдержке ниже равновесной температуры растворения. Монокристаллы полимеров обычно представляют собой плоские пластинки (ламели) толщиной около 100 \AA , стороны которой могут достигать нескольких микрон. Пластинки полиэтилена, например, имеют форму ромба, в плоскости которого оси "a" и "b" элементарной ячейки расположены, соответственно, вдоль длинной и короткой диагоналей. Оси макромолекул направлены перпендикулярно пластинке. Поскольку толщина пластины (100 \AA) значительно меньше длины макромолекул ($\sim 10^5 \text{ \AA}$), то они должны иметь складчатую конформацию (рис. 10). На

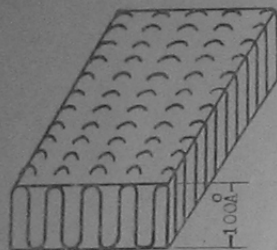


Рис. 10

рентгенограммах, снятых под малыми углами, также обнаруживается большой период порядка 1000 \AA . Так, если у полиэтилена толщина пластины 120 \AA , а молекулярный вес 10^5 , то это означает, что макромолекула складывается приблизительно 70 раз через каждые 100 атомов углерода. В местах изгиба макромолекул, куда входит 3-4 мономерных звена, на широких гранях кристалла (поверхностях складывания) возникают нарушения, приводящие к отклонению от кристаллического строения. Кроме того, цепи могут возвращаться в пластину не рядом с местом, из которого они вышли, а в некотором удалении или вообще не возвращаться, так что при многократном вхождении одной и той же цепи в пластину образуются петли, концы цепей и другие дефектные участки. Цепи, не возвратившиеся в свою пластину, могут участвовать в образовании соседнего монокристалла. Такие, так называемые переходные цепи играют большую роль в формировании механических

свойств полимерных тел. Толщина пластины и размер складок не постоянны, они увеличиваются при возрастании температуры кристаллизации или отжига (рис. 11). С приближением температуры кристаллизации к температуре плавления полимера происходит резкое увеличение толщины пластины, так что, например, для полиэтилена могут наблюдаться величины большого периода 300 - 4000 \AA и более. При отжиге увеличение толщины пластины сопровождается образованием в них большого числа пор. Следует заметить, что увеличение большого периода при отжиге носит необратимый характер, т.е. при охлаждении образца уменьшение размеров больших периодов не происходит.

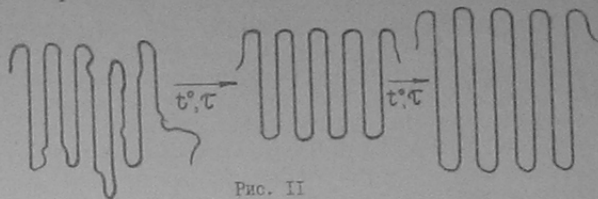


Рис. 11

В реальных условиях кристаллизации из разбавленных растворов образование новой кристаллической фазы происходит путем наслаивания ламелей с формированием многослойных пластин, причем рост кристаллов осуществляется по дислокационному механизму (рис. 12). Получающиеся при этом террасообразного или пирамидального типа кристаллы обладают большим числом различного рода дефектов. Форма кристаллов зависит также и от природы полимера. Например, кристаллы полиэтиленоксида имеют квадратную форму, полипропилена - прямоугольную, гекагональные кристаллы получены для тетрафторэтилена, полиметиленаоксида и т.д. В строгом смысле эти



Рис. 12

структуры не являются монокристаллами, а представляют собой более сложную форму надмолекулярной организации кристаллических полимеров. Такие многоосные образования могут иметь размеры, разрываемые методами оптической микроскопии (десятки микрон). Кристаллизация высокомолекулярных соединений путем складывания макромолекулы на себя является наиболее распространенным, хотя и не единственным возможным способом надмолекулярной организации полимерных кристаллов, и присуща практически всем полимерам. Таким образом, развитие кристаллической структуры происходит путем параллельной укладки сложенных макромолекул в плоские образования, пластины или ламели. Они и являются тем первичным элементом, дальнейшая укладка которых приводит к образованию всего многообразия надмолекулярных структур в полимере.

Фибриллярные кристаллы занимают промежуточное положение между монокристаллами и сферолитами. По внешнему виду они напоминают плоские ленты и характеризуются большой величиной отношения длины к толщине. Образованию структур такого типа способствует большая скорость охлаждения расплава или очень высокая скорость испарения растворителя из относительно концентрированного раствора, повышенная жесткость полимерной цепи и т.д.

Полагают, что фибриллярные кристаллы являются вырожденной формой пластинчатого монокристалла, развивающегося в условиях, способствующих преимущественному росту одной из его граней. Молекулярные цепи в фибриллярных кристаллах ориентированы перпендикулярно длинной оси фибрилл, что является прямым следствием факта складывания цепей в ламелях (рис. 13). Если пластинчатые кристаллы являются основной структурной составляющей фибриллярных кристаллов, то последние, в свою очередь, являются тем основным структурным элементом, из которых построены сферолиты. В целом можно представить себе следующую схему: образование пластинчатых кристаллов из сложенных цепей, агрегирование пластинок в вискоупорядоченные образования (монокристаллы) или образование пирамид, дендритов вплоть до фибриллярных кристаллов и, наконец, агрегирование фибриллярных кристаллов в сферолиты.

Помимо пластинчатых и фибриллярных кристаллов встречается еще один тип кристаллических образований - дендриты (рис. 14).

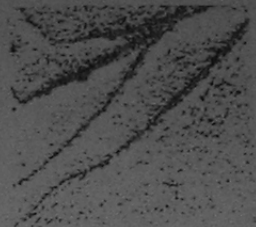


Рис. 13.



Рис. 14.

Дендриты - плоские кристаллы с многоосной симметрией, имеющие древовидную форму. Рост дендрита начинается с образования ствола под определенными кристаллографическими углами, к которому присоединяются первичные и вторичные ветви. Дендритные кристаллы растут по механизму, отличающемуся от роста пластинчатых кристаллов, т.е. их развитие не сопровождается наложением пластин. Дендриты получаются в результате последовательного присоединения элементарных боковых фибрилл и последующего агрегирования их в ленты, которые, в свою очередь, могут стать стволами нового дендритного ветвления. Следует отметить, что процесс структурообразования состоит не из последовательно развивающегося механического складывания простейших надмолекулярных структур в более сложные, а из параллельно происходящих процессов одновременного формирования всех уровней надмолекулярного строения.

Сферолиты - наиболее распространенная форма кристаллизации полимеров, они реализуются практически для всех классов кристаллизующихся полимеров. Под сферолитом понимают трехмерное поликристаллическое образование, обладающее сферической симметрией относительно центра. Иногда реализуются двумерные сферолиты, имеющие круговую симметрию относительно центра, но их можно рассматривать как слой, как бы вырезанный из трехмерного сферолита. Размеры сферолитов могут быть от нескольких микрон до нескольких сантиметров. Необходимым условием образования сферолитных структур является рост кристаллов в высоковязкой среде и большая

пересыщенности системы, в которой происходит кристаллизация. Эти условия наиболее полно реализуются при кристаллизации полимеров из расплавов или концентрированных растворов. При кристаллизации из расплавов одновременно образуется большое количество центров. При свободном росте из многих центров сферолиты встречаются друг с другом и в дальнейшем принимают форму сплошных многогранников. В процессе образования отдельных сферолитов удается различить три простых этапа (рис. 15).

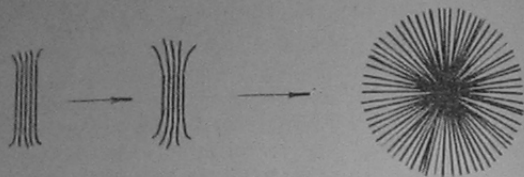


Рис. 15

Образование сферолита начинается с появления зародыша кристаллизации. Как правило, им является единственный кристалл, который вначале растет в форме палочки, а затем начинает расщепляться на концах с образованием все более и более разветвленных структур типа "снопа". Затем начинается радиальный рост дискретных фибриллярных кристаллических структур. И, наконец, происходит дальнейшая кристаллизация расплава, оставшегося между фибриллами. Однако, часть материала остается аморфной, т.е. не входит в кристаллическую решетку. Этот материал, наряду с сегментами макромолекул на поверхностях складывания в пластинах обуславливает наличие аморфных областей в закристаллизованном полимере. Роль этих аморфных областей в механических свойствах полимеров велика. Сферолиты построены из множества фибриллярных или пластинчатых элементов, расходящихся по радиусу из одного центра.

В зависимости от строения фибриллы различают радиальные и кольцевые сферолиты (рис. 16, 18). В сферолитах радиального типа все кристаллы, расходящиеся из центра, имеют одинаковую ориентацию и характеризуются периодическим расщеплением или разветвлением растущих фибрилл на определенных расстояниях по длине фибриллы под определенными небольшими углами. В таких сферолитах цепи макромолекул ориентированы в основном более или менее перпендикулярно к направлению радиуса.

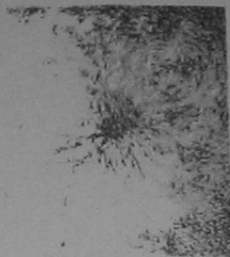


Рис. 16

При исследовании сферолитов радиального типа в скрещенных николях наблюдается темный крест, ветви которого, расширяющиеся от центра к периферии, параллельны главным сечениям николей. Это так называемый мальтийский крест (рис. 17). Сферолиты кольцевого типа состоят также из фибрилл, расходящихся из единого центра. Отличие от радиальных сферолитов состоит в том, что фибриллы в процессе роста самопроизвольно скручиваются, образуя право или левовращающиеся спирали, если смотреть вдоль радиуса сферолита. В поляризованном свете такие сферолиты помимо мальтийского креста дают систему концентрических колец, расположенных на равных расстояниях, соответствующих шагу спирали (рис. 18). Опять и тот же полимер, в зависимости от ус-



Рис. 17

локой кристаллизации может образовывать сферолиты различного вида. Таким образом, между всеми кристаллическими формами полимеров существует тесная связь. Все кристаллические формы одного полимера (монокристаллы, фибриллы, сферолиты) характеризуются одной и той же кристаллографической решеткой, т.е. одним типом упаковки макромолекул в кристалле. Отличие между формами заключается в различной упаковке элементарных структурных образований (пластин и фибрилл) относительно друг друга и основного направления роста данной структуры.



Рис. 18

Особенностью строения аморфных полимеров, как уже отмечалось, заключается в том, что в них осуществляется довольно высокий порядок в расположении цепей или отдельных звеньев при отсутствии его между отдельными атомами или атомными группировками, принадлежащими разным молекулам. Процессы упорядочения в аморфных полимерах, как и в кристаллических, не заканчиваются сравнительно правильной организацией молекул, а идут значительно дальше.

До последнего времени представления о структуре аморфных полимеров базировались на том, что длинные полимерные цепи при взаимной укладке располагаются более или менее параллельно, давая простейшие структурные единицы (пачки), из которых возникает все последующие типы структур. Но некоторые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что эта схема не универсальна. Она справедлива для жесткоцепных полимеров, не обнаруживая высокой упорядоченности и точности. Для большинства же нежестких полимеров очевидно, характерно такое же складывание цепей, которое наблюдается и для кристаллизующихся полимеров. Например, имеются данные по малому углу рентгенографии, свидетельствующие о том, что в аморфных полимерах обнаруживаются упоря-

доченные области (домены) протяженностью около 80-100 Å. Учитывая это обстоятельство и некоторые экспериментальные данные по физико-механическим исследованиям, можно представить структуру аморфного полимера следующим образом. Основной морфологической единицей также является анізотропная фибрилла (пачка), состоящая из доменов со складчатыми цепями (рис.19). Участки цепей между складками уложены, в основном, параллельно относительно друг друга, но дальний азимутальный порядок, характерный для кристаллических полимеров, отсутствует. Каждая цепь может принадлежать одновременно нескольким доменам и, таким образом, домены могут быть соединены проходными цепями. Плотность проходных цепей в междоменных областях значительно ниже, чем складок внутри домена. Участки проходных цепей, находящихся между доменами, могут иметь различную длину и различные конформации; кроме того, в междоменных областях могут находиться концы некоторых цепей, не вошедшие внутрь доменов. Концы цепей могут также размещаться и внутри областей упорядоченности. Не исключено, что в междоменных областях иногда целиком помещаются отдельные макромолекулы, не вошедшие в домены (особенно низкомолекулярная фракция). Некоторые из доменов (особенно высокомолекулярная фракция) могут соединяться проходными цепями с доменами соседних фибрилл, число таких цепей значительно меньше, чем между доменами, принадлежащими одной и той же фибрилле (рис.20).

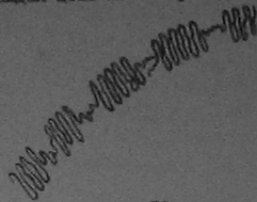


Рис. 19

Перемещение доменов друг относительно друга и их повороты связаны лишь с изменением конформаций отдельных проходных цепей и витиванием некоторых из них из доменов. Они не требуют одновременного согласованного вращения большого числа звеньев относительно плотно упакованных макромолекул вокруг оденарных

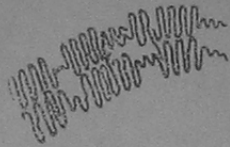


Рис. 20

связей. Плотная укладка фибрилл может привести к более высокой организации (супердомениной), в общем весьма сходной с надмолекулярной организацией кристаллических полимеров.

Доменно-фибрилярная модель позволяет объяснить роль надмолекулярных структур и возможность проявления молекулярных характеристик отдельных цепей в комплексе механических свойств аморфных полимеров во всех физических состояниях. Таким образом, все разнообразие надмолекулярных структур как кристаллических, так и аморфных полимеров строится, по всей видимости, из морфологически однородных элементарных единиц — анизотропных фибрилл (пачек), имеющих либо складчатую природу, либо состоящих из выпрямленных цепей. Отличие их состоит в наличии дальнего порядка в случае кристаллического фазового состояния и в отсутствии такового в аморфных полимерах. Дальнейший генезис структур для данного полимера протекает в зависимости от внешних условий (температура, скорость охлаждения, вязкость среды и др.).

Задача I. Определяние фазового перехода в полимерах

Целью работы является рентгенографическое изучение фазового превращения при изотермической кристаллизации и при ориентации полимеров, находящихся в аморфном состоянии.

Наиболее распространенным методом исследования фазового превращения является рентгенографический метод, который дает возможность оценить изменение порядка в системе по интерференционной картине рассеяния рентгеновских лучей или каких-либо других электромагнитных излучений (поток электронов, нейтронов и др.). Основным критерием наличия кристаллической структуры является дальний порядок, носителем которого на картинах дифракции является большое количество острых и интенсивных рефлексов.

Условия возникновения рентгеновских дифракционных максимумов получают из рассмотрения условий отражения рентгеновских лучей от системы параллельных плоскостей. Пространственную решетку полимера можно представить себе, как совокупность параллельных плоскостей, образованных идентичными группами атомов,

связанных в цепь. Каждое семейство параллельных плоскостей характеризуется своим значением межплоскостного расстояния " d ".

Пусть на какое-то семейство плоскостей падает пучок монохроматических рентгеновских лучей, образуя угол θ (тета) (рис. 2I). Луч S_1 , попадая на плоскость P_1 , отразится от нее в направлении S . Второй луч S_2 , пройдя первую атомную плоскость, отразится от плоскости P_2 и также выйдет в направлении S и т.д. Отраженные параллельными плоскостями лучи будут интерферировать между собой и в зависимости от их фазового соотношения усиливать или ослаблять друг друга. Отсюда следует, что в направлении S интенсивность рентгеновских лучей будет максимальной, когда лучи, отраженные отдельными атомными плоскостями, будут находиться в одной фазе, т.е. когда разность их хода будет кратна длине волны. Фазовые соотношения отраженных лучей будут зависеть от длины волны " λ ", межплоскостного расстояния " d " и угла скольжения θ . Эту зависимость можно выразить математически. В точках В и С лучи S_1 и S_2 находятся в одной фазе, поскольку $S_1 - S_2$ — фронт плоской волны. После отражения луча S_1 в точке А и луча S_2 в точке С оба они пойдут в одном направлении CA . Луч S_2 пройдет путь, больший, чем луч S_1 , на величину $AC - AB$, называемую разностью хода. Отражение рентгеновских лучей в направлении CA будет наблюдаться при разности хода кратной длине волны, т.е. при условии, что $AC - AB = n\lambda$; n — ряд целых чисел, т.е.

Рис. 2I

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

Это соотношение, называемое уравнением Вульфа-Бретта, является основным расчетным уравнением рентгеноструктурного анализа. При помощи этой формулы, зная длину волны рентгеновского излучения,

и, зная угол скольжения, можно вычислить межплоскостные расстояния. Эти данные в дальнейшем используются для определения параметров элементарной ячейки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) пространственной решетки кристалла, которые необходимы для нахождения координат атомов в молекуле или кристалле. В случае исследования и полимера с помощью координат атомов можно описать конфигурацию макромолекулы, что и является конечной целью рентгеноструктурного анализа.

В зависимости от того, монокристалл или поликристаллическое вещество подвергается рентгенографическому исследованию, выполняются соответствующие условия съемки рентгенограммы. В случае исследования монокристалла съемку ведут по методу Лауэ, заключающемуся в том, что на монокристалл действует полихроматическое излучение. Тогда для многих межплоскостных расстояний находится длина волны, при которой выполняется уравнение Вульфа-Брегга. В результате на рентгенограмме возникает большое число дифрагированных лучей. Полученный при таком методе съемки снимок называется лауэграммой (рис. 22).

Если объектом исследования является не монокристалл, а поликристаллическое вещество (например, в порошке или блоке) условия съемки иные. В этом случае для дифракции используется монохроматический пучок лучей. В поликристаллическом веществе кристаллики расположены хаотически, поэтому всегда найдется хоть один кристаллик, плоскости которого с направлением падающих лучей составят угол, удовлетворяющий уравнению Вульфа-Брегга. В результате дифракции от одного кристаллика на рентгенограмме появится рефлекс в виде точки.

Если кристаллик во время съемки вращать вокруг оси, совпадающей с направлением первичного пучка лучей, то дифрагированный луч от данной плоскости опишет в пространстве конус (рис. 23).

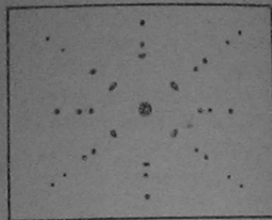


Рис. 22

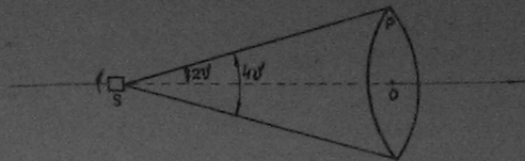


Рис. 23

Ось этого конуса является первичный пучок, а угол при вершине будет равен 2θ . Другое семейство плоскостей этого же кристалла дает такой же конус, но с иным углом при вершине. Если на пути отраженных лучей, перпендикулярно первичному пучку, поставить рентгеновскую пленку, то на ней зафиксируется ряд концентрических колец по числу семейства атомных плоскостей, участвующих в дифракции.

Аналогичная интерференционная картина получится в результате дифракции от статистически изотропного поликристаллического вещества. Здесь в силу беспорядочного расположения отдельных кристаллов всегда найдутся такие кристаллики, у которых рассматриваемое семейство плоскостей, удовлетворяя уравнению Вульфа-Брегга, вместе с тем будет занимать все положения, проходящие естественным кристаллом при вращении его вокруг первичного пучка. В поликристаллическом веществе это будет справедливо для любого семейства атомных плоскостей, удовлетворяющих уравнению Вульфа-Брегга.

Метод расчета межплоскостных расстояний по рефлексам рентгенограммы поликристалла, снятой на камере с плоской кассетой, понятен из рис. 23.

SO — направление первичного пучка;

SP — направление дифрагированного луча;

$\angle OSP$ — половина центрального угла и равна 2θ

Расстояние SO в мм определяется из условий съемки (от образца до пленки). Расстояние OP определяется из рентгенограммы как радиус кольца в мм (r).

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{r}{OS}$$

(*)

Отсюда находят угол рассеяния, соответствующий данному кольцу. По известному углу рассеяния из уравнения Вульфа-Брэгга рассчитывают межплоскостное расстояние "d" в Å (λ всегда известно и определяется как длина волны наиболее интенсивного характеристического излучения материала анода рентгеновской трубки). Для получения рентгенограмм полимера в изотропном состоянии применение плоской рентгеновской пленки нецелесообразно, т.к. при больших углах кюдом не оставят на ней следа. Поэтому съемку рентгенограмм производят на рентгеновской пленке, уложенной по окружности, в центре которой находится исследуемое вещество. Такая рентгенограмма называется дебаевграммой, а метод съемки Дебая-Шерера (рис. 24).

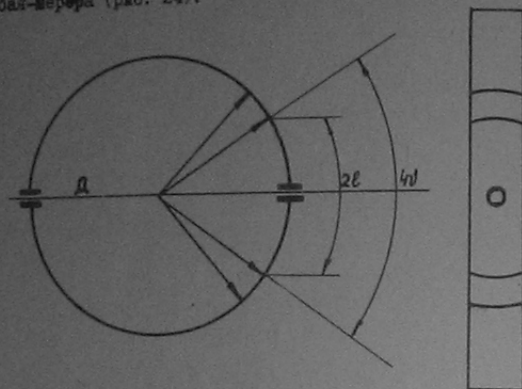


Рис. 24

Из этого рисунка ясен метод расчета межплоскостных расстояний рентгенограммы, снятой на дебаевской камере. Расстояние 2ℓ между двумя симметричными интерференционными соответствует центральному углу 4ψ и зависит от расстояния пленки до исследуемого вещества. Если диаметр цилиндрической камеры равен "D" мм, то центральному углу в 360° будет соответствовать дуга длиной πD (полная окружность), а углу в 1° - дуга длиной $\frac{\pi D}{360}$. Если длина дуги равна 2ℓ , то центральный угол, ей соответствующий,

будет равен $(2\ell \cdot \frac{360}{\pi D})$. В этом угле заключаются 4 угла ψ . Поэтому

$$\psi = \frac{1}{4} (2\ell \cdot \frac{360}{\pi D}) = \frac{90}{\pi D} \cdot \ell \quad (8)$$

Это основная расчетная формула в рентгеноструктурном анализе порошков по методу Дебая.

Для облегчения расчетов обычно рентгеновские камеры изготавливаются с таким диаметром, что произведение πD было равно 180° или кратно ему. Если $\pi D = 180^\circ$, то ψ в градусах = ℓ в мм. Рассчитав ψ в градусах, теперь по формуле Вульфа-Брэгга легко найти значение межплоскостных расстояний в Å.

При съемке рентгенограмм ориентированных полимеров картина дифракции в зависимости от степени вытяжки будет состоять либо из concentрических колец с неодинаковым затенением по кольцу, либо из совокупности отдельных огуждений интенсивности (рис. 25). Такие картины называются текстур-рентгенограммами. На них различают экваториальные и меридианальные линии. Меридианом является воображаемая линия, проходящая через центр рентгенограммы, параллельно направлению ориентации в образце. Экватором является линия, перпендикулярная меридиану и проходящая через центр текстур-рентгенограммы (рис. 25).

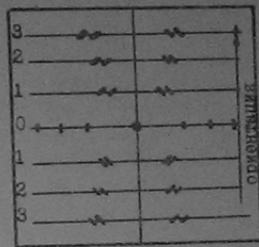


Рис. 25

При съемке рентгенограмм высокоориентированных полимерных образцов иногда можно наблюдать, что рефлексы располагаются по линиям, параллельным экватору рентгенограммы. Этот случай соответствует рассеянию рентгеновских лучей от вытянутых макромолекул с четко выраженным периодом повторяемости по цепи. Линии, мысленно проведенные через рефлексы, и находящиеся на одном и том же расстоянии от экватора, называют слоевыми. Нулевой слоевой линией является экватор. Если перпендикулярный пучок лучей перпендикулярен оси текстуры, то рефлексы на текстур-рент-

рентнограммы расположены симметрично как относительно экватора, так и относительно меридиана рентнограммы. Поскольку по оси текстуры образцы ориентированы ось макромолекулы, то, определив величину периода, можно непосредственно рассчитать длину повторяющегося звена макромолекулы. Период повторяемости вдоль оси текстуры определяется из расстояния между слоевыми линиями. Если период повторяемости по оси макромолекулы обозначить через "С", расстояние на пленке слоевой линией с номером "N" к нулевой слоевой линией обозначить как L_N , расстояние от образца до пленки - a , то

$$c = \frac{NA}{\sin \mu_N} \quad (9)$$

где $\sin \mu_N$ определяется из условия $tg \mu_N = \frac{L_N}{a}$. Сравнение величины периода повторяющегося звена, полученного из рентнограммы, со значением длины повторяющегося звена, рассчитанного теоретически из радиусов атомов и валентных углов между атомами макромолекулы, дает возможность сделать заключение о конфигурации цепи. Так, если экспериментальное и теоретическое значения периода повторяемости совпадают, цепь будет представлять собой плоский зиг-заг. Если величина экспериментально найденной длины повторяющегося звена превышает теоретическое значение, цепь может представлять собой спираль или иметь иную конформацию и т.д.

Теоретическая величина периода повторяемости может быть рассчитана из данных таблицы радиусов атомов.

Таблица II

АТОМ	Ковалентные связи	
	одинарная	двойная
H	0,30-35	-
C	0,77	0,66
N	0,70	0,60
O	0,66	0,55
P	1,1	1,0
S	1,04	0,94

Целью работы является рентгенографическое изучение фазового превращения при изотермической кристаллизации и при ориентации полимеров, находящегося в аморфном состоянии.

Аппаратура: рентгеновский аппарат УРС-55а;
рентгеновские камеры РКД и РКСО;
рамки для растяжения образцов;
термостат.

Образцы: полиэтилентерефталат, каучук, полиизобутилен.

Рентгеновский аппарат УРС-55а

Аппарат УРС-55а (рис.26) состоит из двух основных частей: высоковольтного трансформатора (1) и пульта управления (2). На крышке высоковольтного трансформатора укреплен защитный кожух для помещения рентгеновской трубки (3). К кожуху крепятся столики для камер рентгеноструктурного анализа (4). Пульт управления состоит из пускорегулирующей аппаратуры, связанной с генераторным устройством (трансформатором 1) и с питающей сетью. Система сигнальных ламп (5) указывает на правильность включения аппарата. Постоянство анодного тока рентгеновской трубки поддерживается при помощи феррорезонансного стабилизатора в цепи накала рентгеновской трубки. Охлаждение анода рентгеновской трубки и высоковольтного трансформатора производится проточной водой от водопровода.

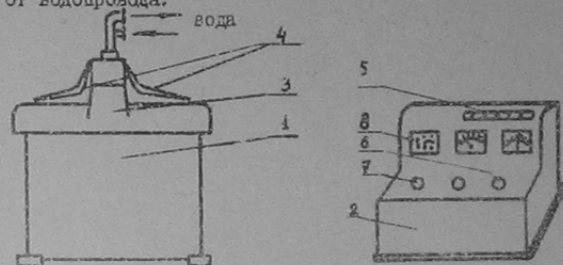


Рис. 26

Регулировка напряжения на рентгеновской трубке осуществляется при помощи коммутатора напряжений на 8 ступеней (6). Каждая ступень соответствует напряжению в 5 кв., регулировка начинается с 25 кв. Для установки номинального напряжения имеется сетевой корректор на 6 ступеней напряжения (7). При установке сетевого корректора в первое положение рентгеновский аппарат выключается. Аппарат снабжен системой блокировок: а) не допускающей работу аппарата при отсутствии охлаждающей воды; б) не допускающей работу аппарата при снятии крышки высоковольтного трансформатора; в) позволяющей включить высокое напряжение только при установке коммутатора напряжения на первую ступень (нижнее положение).

Рентгеновская трубка ВСЕ-2 Си с водяным охлаждением, рассчитанная на одновременную работу 2-х камер, имеет медное зеркало анода (длина волны $\lambda_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\beta} = 1,39 \text{ \AA}$). Для получения пучка монохроматических лучей β - излучение как менее интенсивное, отфильтровывают. Материалом фильтра является металл, стоящий на клетку раньше в таблице Менделеева, чем материал анода. Для медного излучения фильтром является никелевая фольга толщиной $\sim 18 \mu$. Включение и выключение аппарата производится только под наблюдением преподавателя согласно инструкции, помещенной на стене над аппаратами.

Камера цилиндрическая типа РКЦ (Дебая)

Цилиндрическая камера Дебая используется для получения рентгенограмм от изотропных поликристаллических веществ (рис. 27). Устройство ее таково: цилиндрический корпус камеры (1) укреплен на подставке (2) с тремя установочными винтами (3). Рентгеновские лучи попадают в камеру через диафрагму (4), закрытую колпачком (5), в который вставляется никелевый фильтр при съемке на Cu -лучах. В противоположном конце камеры установлена лобушка рентгеновских лучей (6), в которую смонтирован флюоресцирующий экран (7). Во время установки образца экран заменяется на увеличительную линзу. В дне корпуса камеры помещается центрирующее устройство (8) с магнитным столиком. К

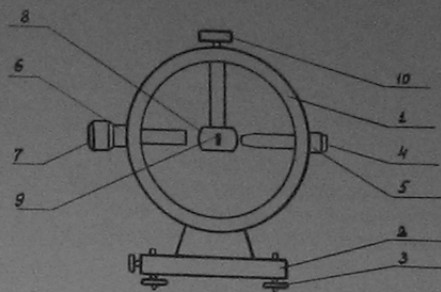


Рис. 27

тому с помощью пластилина крепится образец исследуемого вещества (9). Столик вместе с исследуемым веществом имеет возможность перемещаться в центрирующем устройстве в плоскости, перпендикулярной оси камеры, с помощью центрирующего винта (10). Ось вращения центрирующего устройства совпадает с осью камеры. Юстировка образца в камере состоит в том, чтобы добиться положения образца в направлении оси камеры. Это производится с помощью винта (10) и перемещением вручную магнитного столика. При рассмотрении образца с помощью лупы он должен быть расположен симметрично относительно отверстия диафрагмы и при этом находиться в неподвижном положении и при вращении относительно оси камеры.

Рентгеновскую пленку в виде полоски с отверстием закладывают по внутренней поверхности камеры после установки образца. Заряжать камеру с образцом рентгеновской пленкой следует в фотокювете при свете фонаря с неактивными фильтрами на расстоянии не менее 50 см от него. Полоску пленки отверстием надевают на лобушку, предварительно несколько выдвинув ее, чтобы не обить образец. Концы пленки должны сходиться у диафрагмы. Убедившись, что лобушка на месте, накладывают на камеру крышку и вращают ее по часовой стрелке до упора находки положения, при котором она крепится к корпусу камеры тремя винтами.

После этого необходимо проверить, закрыты ли колпачками ловушка с экраном и входное отверстие камеры. Затем камеру устанавливают на соответствующую подставку структурного стола рентгеновского аппарата. С окна рентгеновской трубки снимают защитную заслонку, а на ее место устанавливают свинцовый аппарат. Только после этого допустимо включать рентгеновский аппарат. Длительность экспозиции зависит от типа образца, его толщины и конструкции камеры. Все камеры заранее отъюстированы. Во время экспозиции камеру перемещать недопустимо.

Камера с плоской кассетой (РКСО)

Камеру с плоской кассетой используют для получения рентгенограмм монокристаллов и поликристаллических веществ в изотропном и ориентированном состояниях (рис. 28).

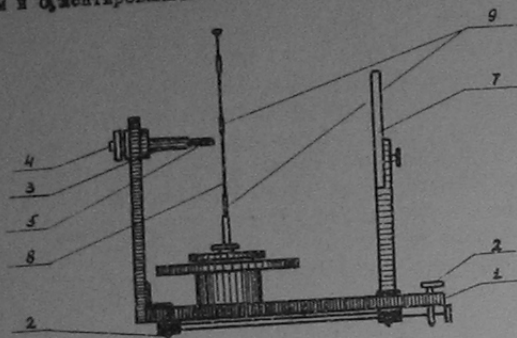


Рис. 28

Основанием камеры является плита (1), устанавливаемая на столешке рентгеновского аппарата с помощью 3-х винтов (2). Когда камера установлена у трубки, закрепляются установочные винты и камера может переноситься и снова устанавливаться у трубки без нарушения юстировки. Камера заранее отъюстирована, установочные винты трогать не следует. К основанию камеры прикреплено

на передняя стойка, в которой имеется отверстие для коллиматора (3). Для вырезания узкого периферического пучка рентгеновских лучей в коллиматор вставляется первая (4) и вторая (5) диафрагмы.

В основании камеры имеется устройство для установки образца (6), которое дает возможность перемещать образец как по вертикали, так и вращать его относительно вертикальной оси. Это необходимо для установления образца в плоскости, перпендикулярной направлению луча во время съемки. Изотропные образцы закрепляются в зажимах (9) рамки (8), которая позволяет их растягивать вращением винта (11). Образцы, изотропные или растянутые, устанавливаются и снимаются в рентгеновской камере непосредственно в этих рамках. В задней части камеры крепится кассета с рентгеновской пленкой (7). Камера рассчитана на то, что в фотокомнату уносится только кассета, а не вся камера.

Рентгеновская пленка, помещенная в двойной конверт из черной бумаги, вкладывается в кассету и закрывается крышкой.

Фотообработка экспонированной пленки

Заключив съемку, аппарат выключают, окно рентгеновской трубки закрывают свинцовой шторой. Камеру снимают со столика и переносят в фотокомнату. Проявление и фиксирование проводят при свете фонаря с неактивным фильтром в кюветках. Кюветки размещены в следующем порядке (слева-направо): проявитель - вода - фиксаж. Длительность проявления и фиксирования указывается преподавателем.

Опасайтесь попадания фиксажа в проявитель! Отфиксированную пленку промывают в проточной воде в течение 10 мин. и затем сушат.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

А. Фазовые превращения при изотермической кристаллизации

Образец - аморфный полиметилтерефталат.
Камера - цилиндрическая дебаевская (РКД).

Один образец аморфного полиэтилентерефталата толщиной 0,5–0,6 мм в виде полоски шириной 1,5–2 мм и длиной около 20 мм помещается в термостат при температуре 160° на 1 час для изотермической кристаллизации. Другой такой же аморфный образец устанавливается в камере РКД, выстирывается в ней, как описано выше, и затем в фотокомнате производится зарядка камеры с образцом рентгеновской пленкой. Убедившись, что колпачки диафрагм и ловушки установлены на соответствующих местах камеры, можно ее вывести из фотокомнаты и установить на предназначенное для нее место рентгеновской установки. Камеры и столики, на которых они устанавливаются, помечены одной и той же римской цифрой. После выстировки необходимо заметить по шкале лимба камеры положение образца, при котором его плоскость перпендикулярна направлению первичного пучка. При установке камеры на столик аппарата для съемки необходимо следить за тем, чтобы это положение образца в течение всего времени экспозиции, которая составляет 15–30 мин., сохранилось.

По истечении часа кристаллизации первый образец извлекается из термостата и устанавливается в камере РКД для съемки. После фотообработки и сушки рентгенограмм проводится их сравнение. С помощью компаратора проводится промер рефлексов на каждой из них. Диаметр (2ℓ) следует измерять в миллиметрах с десятичными долями, взятыми "на глаз". Широкие и размытые линии измеряют по серединам их толщины. Промер производят по экваториальной линии онемка.

Угол скольжения определяют по формуле (8, стр. 34). Эту формулу можно переписать так: $\vartheta = 2 K \ell$, где $K = \frac{90}{\lambda}$. Величина "K" называется коэффициентом камеры. В камерах РКД диаметр кассеты $D = 57,3$ мм и поэтому коэффициент $K = 0,5$.

В этом случае значения угла скольжения в градусах будут равны цифровым значениям половины диаметра кольца 2ℓ в мм. Данные измерений и расчете обоих образцов заносят в таблицу.

Таблица межплоскостных расстояний

N линии	2ℓ	ℓ	ϑ°	$\sin \vartheta$	$2\ell \sin \vartheta$	$d^{\text{э}}$
1						
2						
3						
4						

*) В формуле $n\lambda = 2d \sin \vartheta$
 $n = 1$ для любого кольца;
 $(n - \text{порядок отражения}).$

Б. Фазовые превращения при ориентации

Образец – натуральный каучук (полиизопрен).

Камера – с плоской кассетой (РКСО), рамки для растяжения.

Один образец изотропного каучука толщиной 0,6–0,7 мм в виде шнура длиной 15 мм закрепляется в зажимах рамки. Рамка устанавливается на соответствующее место камеры. При помощи устройства для установки образцов добиваются такого положения, чтобы плоскость образца была перпендикулярна направлению пучка. При снятой первой диафрагме визуально добиваются симметричного расположения образца относительно второй диафрагмы. После выстировки образца и установления заряженной кассеты в камеру можно начинать съемку первого образца в изотропном состоянии.

Второй такой же образец закрепляется в рамке для растяжения симметрично относительно зажимов. Замеряется длина образца между зажимами. Вращением винта рамки постепенно растягивают образец.

Каучук следует растягивать не менее, чем на 700%.

Далее растянутый образец в рамке устанавливается и выстирывается в камере.

Экспозиция съемки рентгенограмм составляет 75 мин. После фотообработки и сушки сопоставляют рентгенограммы изотропного и ориентированного полимера. Затем производится промер рефлексов

на каждой из них. На рентгенограмме ориентированного полимера определяются линии меридиана, экватора и слоевые линии.

Данные измерений и расчета по формулам (6) и (9) сводятся в таблицу.

Таблица межслоевых расстояний

№ п/п	0 слоевая линия						I слоевая линия						И Т.Д.				
	2l	l	lg2d	2d	d	sinθ	2sinθ	d ²	2l	l	lg2d	2d		d	sinθ	2sinθ	d ²
1																	
2																	
3																	
4																	
5																	

* В формуле $n\lambda = 2d \sin \theta$ $n = 1$ для любого кольца.

Расстояние от образца до пленки составляет 38 мм. Затем по рентгенограмме ориентированного полимера находят период повторяемости вдоль оси текстур по формуле (9) и сравнивают его с длиной повторяющегося звена полимера, рассчитанного по длинам валентных связей. Сделать заключение о конформации цепи.

Задача 2

Рентгенографическое изучение распределения ориентаций осей макромолекул в ориентированном состоянии

Цель работы. Расчет кривой распределения макромолекулярных осей по углам ориентации.

Полимерные материалы часто используются в ориентированном состоянии. Наиболее распространенным типом ориентации в полимерах является аксиальная текстура, которая обычно образуется, если при деформации все макромолекулы или кристаллиты в образце располагаются параллельно друг другу.

В большинстве случаев ориентация молекулярных осей редко бывает идеальной. Всегда существует некоторый интервал значе-

ний углов, внутри которого распределены направления осей макромолекул. В общем случае под степенью ориентации подразумевается относительное число молекулярных цепей, оси которых лежат в некотором интервале значений углов. Среднюю степень ориентации можно определить оптическим методом. Рентгенографически можно определить не только среднюю степень ориентации, но и отклонение направления молекулярных цепей от оси ориентации. Известно, что появление избирательного направления в расположении осей макромолекул вызывает перераспределение интенсивностей почернения колец рентгенограммы. Интерференционная картина ориентированного полимера представляет собой совокупность дуг, протяженность которых находится в определенной зависимости от распределением ориентированных областей.

Согласно принципу Вейсберга интенсивность дифракционных дуг при некотором угле к экватору рентгенограммы пропорциональна числу молекулярных цепей, расположенных под тем же углом к оси растяжения образца. Таким образом, задача определения степени ориентации сводится к измерению интенсивностей интерференций рентгенограммы по азимуту. Для этой цели на экваторе текстур-рентгенограммы выбирается дуга средней интенсивности, расположенная возможно ближе к первичному лучу. С помощью микрофотометра измеряется изменение степени почернения вдоль дуги. Затем строится кривая распределения интенсивности по кругу, которая и характеризует разброс осей молекул относительно оси текстур.

При определении степени ориентации полимера в кристаллическом фазовом состоянии учитывается только когерентное рассеяние, возникающее при упорядоченном расположении рассеивающих единиц. Поэтому необходимо определить почернение собственно дифракционного пятна (E_n), исключив фон. Почернение пересчитывается из интенсивностей рефлексов таким образом

$$E_n = l g \frac{J_{\varphi}}{J_p + J_{\varphi}}$$

где E_n - почернение в любой точке рефлекса;
 J_{φ} - интенсивность света, прошедшего через фотометрируемую пленку в месте, где почернение вызвано только фоном;

$J_{p+\varphi}$ - интенсивность света, прошедшего через рефлек рентгенограммы, включая фон.

Азимутальный угол φ , отсчитываемый от точки наибольшего почернения, которая падает на экваторе, характеризует угол отклонения цели от направления ориентации. Значения $J_{p+\varphi}$ отсчитываются от темновой метки до фотометрической кривой. Темновая метка соответствует интенсивности, прошедшей через непрозрачную пленку и практически равна нулю. Фотометрирование по кругу и меридиану обязательно производится при одинаковой чувствительности прибора.

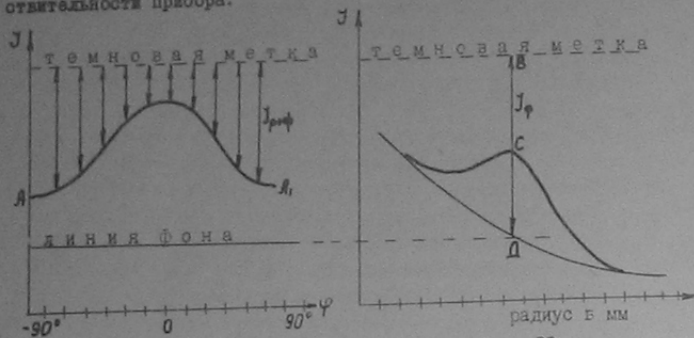


Рис. 28

Рис. 29

На рис. 28 изображена фотометрическая кривая по полуокружности. Значения ординат от темновой точки до кривой представляют собой величины $J_{p+\varphi}$ для каждого угла φ . На рис. 29 представлена кривая фотометрирования по меридиану. По условию фотометрирования точка "С" рис. 29 соответствует минимуму кривой в точках А и А₁ рис. 28. Для нахождения J_{φ} под кривой фотометрирования проводят плавную линию, которая соответствует линии фона. Отрезок СД отвечает интенсивности рассеяния рентгеновых лучей, а ВД - интенсивности фона $-J_{\varphi}$. Зная $J_{p+\varphi}$ и J_{φ} , теперь можно рассчитать E_n и построить кривую зависимости почернения рефлекса от угла φ (рис. 30).

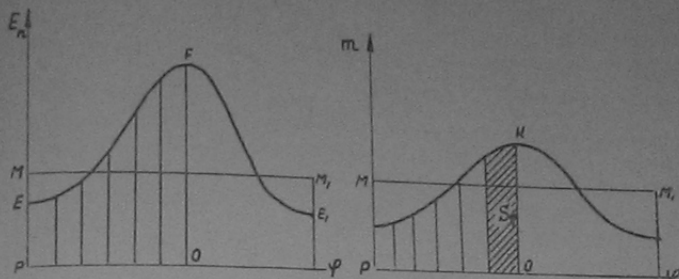


Рис. 30

Рис. 31

Площадь, ограниченная этой кривой, представляет собой интегральное почернение, обусловленное рассеянием ориентированного материала. Для расчета функции распределения осей макромолекул кривую почернения необходимо нормировать путем приведения площади под кривой к одному значению - площади прямоугольника с высотой, равной единице. Для этого значения E_n лентна рентгенограммы относят к средней высоте \bar{E} , которую находят путем деления площади под кривой почернения на основании ОР: $\bar{E} = \frac{S_{PEFO} (mm^2)}{OP (mm)}$.

Площадь S_{PEFO} измеряется планиметром. Теперь значения E_n необходимо выразить в единицах почернения путем деления на \bar{E} . Кривые в координатах $m = \frac{E_n}{\bar{E}}$ и φ , т.е. нормированные кривые почернения, позволяют судить об ориентации материала. Линия нормирования MM' отсекает прямоугольник, равноудаленный площади под кривой фотометрирования. Он отвечает изотропной структуре, когда цели или их сегменты расположены равномерно во всем угле. Количественное распределение целей по углам выражается участками площадей (S_{φ}), образуемыми кривой, ординатами и абсциссами выбранного интервала углов, а отношение площадей этих участков к общей площади (S) дает процент частиц, расположенных в этом угловом интервале. На основании этих данных

можно построить кривую распределения доли материала ω в % по углам ориентации.

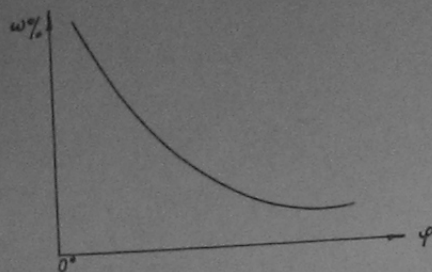


Рис. 32

Экспериментальная часть

Целью работы является получение рентгенограммы ориентированного полимера и расчет кривой распределения ориентаций осей макромолекул.

Прежде, чем приступить к работе, необходимо ознакомиться с устройством прибора.

Прежде, чем приступить к работе, необходимо ознакомиться с устройством прибора. Назначается для измерения и регистрации интенсивности света, прошедшего через рентгеновскую пленку.

Принцип работы прибора состоит в следующем. Пучок света, проходя через фотометрируемый участок пленки, попадает на светочувствительный слой элемента, возбуждая в нем фототок. Ток от фотозлемента поступает в гальванометр и вызывает в нем поворот рамки с зеркалом, при этом на отсчетный экран проектируются различные участки шкалы. Величина отклонения зеркала пропорциональна фототоку, возникающему в фотозлемента; этот ток, в свою очередь, пропорционален световому потоку, падающему на фотозлемента, а величина светового потока зависит от оптической плотности фотометрируемого участка фотопленки. Таким об-

разом, с изменением плотности пленки изменяются показания шкалы. На основании полученных отсчетов можно судить об оптической плотности различных участков рентгенограммы.

Фотометрируемая пленка помещается на специальную приставку (см. на прибор) предназначенную для фотометрирования по кольцу рентгенограммы. С помощью рукоятки (2) осуществляется вращение рентгенограммы по кругу. Рентгеновскую пленку устанавливают для фотометрирования с помощью выкатов (4,7), которые обеспечивают перемещение по плоскости в двух взаимно-перпендикулярных направлениях; более плавное перемещение пленки вдоль каретки микрофотометра обеспечивается микровинтом (3). После установки рентгеновской пленки на приставке она фиксируется зажимами. Показания пропускания пленки в различных ее местах фиксируется визуально с помощью шкалы (5).

Выключение прибора производится включением штепсельной вилки в сеть и тумблером.

Микрофотометр воструется техником и вращать не указанные в данной инструкции рукоятки и винты строго воспрещается!

Аппаратура: рамка для растяжения образца;
рентгеновская камера с плоской кассетой;
рентгеновский аппарат УРС-55;
микрофотометр МЭ-4.

Образцы: политетрафторэтилен.

Порядок работы

Образец полимера вырезается в виде полоски 3x20 мм и закрепляется в зажимах рамки. Вращением винта рамки достигается растяжение образца на 300-500%. Съемка рентгенограммы образца производится так, как описано в методике к задаче № I (стр.39).

После сушки экспонированной и проявленной пленки производят ее фотометрирование. Порядок работы таков.

I. Вначале необходимо точно найти центр рентгенограммы. Это можно сделать, измерив диаметры колец с помощью линейки. Центр отметить точкой. На концах рентгенограммы пометить линии экватора. Начести на экваторе вправо и влево от рефлекса на рас-

стоянии 5-6 мм точки. Накосить линии экватора и точки на одном рефлексе рентгенограммы необходимо.

2. Накосить рентгенограмму на иглу стеклянного диска таким образом, чтобы игла была точно в центре рентгенограммы. Обрезать край пленки по форме стекла. Совместить экватор с меткой на приставке для фотометрирования. Рентгенограмму со стеклом закрепить с помощью зажимов на круговой шкале.

3. Установить рентгенограмму со стеклом на приставку микрфотометра (угловой винт).

4. Винтами 4 и 7 добиться положения, когда центр рентгенограммы спроектируется на экран симметрично относительно цели. Винт (7) закрепить в этом положении.

5. Вращением рукоятки (2) совместить метки на рентгенограмме с положением "0" на круговой шкале.

6. Винтом (4) перемещать рентгенограмму до положения, когда на экране спроектируется фотометрируемый рефлекс симметрично относительно цели.

7. Повернуть рентгенограмму на 90° , вращая рукоятку (2) против часовой стрелки. С этого положения рентгенограммы можно начинать фотометрирование. Включить тумблер "открыто".

8. Медленно перемещать рентгенограмму по колесу по часовой стрелке, измеряя показания интенсивности по шкале через каждые 5° .

После окончания фотометрирования рефлекса по кругу, необходимо фотометрировать по радиусу рентгенограмму для нахождения $J_{\text{ср}}$. Для этого -

9. Установить микровинт (3) в нулевое положение.

10. Спроектировать на экран точку, отмеченную на экваторе, расположенную ближе к центру. Вращением микровинта (3) перемещать рентгенограмму по радиусу. Интенсивность измерять через каждые 0,5 мм, что соответствует одному обороту винта.

11. Построить графики в координатах, указанных на рис. 28 и 29.

12. Произвести по этой методике расчет разброса молекулярных осей, относительно оси ориентации.

13. Построить график зависимости относительного количества материала, распределенного по углам ориентации.

Данные фотометрирования и расчета следует свести в таблицу.

Таблица

Угол φ	$J_{\text{р.ф}}$	$J_{\text{ср}}$	$\frac{J_{\text{р.ф}}}{J_{\text{ср}}}$	$E_n = \frac{J_{\text{р.ф}}}{J_{\text{ср}}}$	$m = \frac{E_n}{2}$	$\omega = \frac{d}{S}$

Задача 3

Определение оптического знака двулучепреломления сферолитов полипропилена

Целью работы является установление оптического знака двулучепреломления и определение ориентации осей макромолекул в сферолитах полипропилена.

Для определения оптического знака используется принцип изменения интерференционной окраски при последовательном прохождении световых лучей через сферолит и так называемую пробную пластинку (стандартный кристалл).

Из оптики известно, что световая волна поляризованного света, входящая в кристалл, разбивается на две, имеющие при выходе из кристалла разность хода Δ . Разность хода возникает вследствие различной скорости распространения обеих волн, и она пропорциональна толщине кристалла (d) и разности показателей преломления ($n_1 - n_2$) волн в данном сечении кристалла:

$$\Delta = d(n_1 - n_2)$$

Длины волн белого света имеют всевозможные значения в интервале приблизительно 380-780 мμ. Получающаяся в кристалле разность хода для лучей одной волны будет равна четному, для других - нечетному числу полуволн. Поэтому волны одной длины - одни цвета, входящие в состав белого света, будут при интерференции уничтожаться, другие, наоборот, усиливаться. В результате, отношение интенсивностей различных цветов будет иным,

чем в белом свете и кристалл будет казаться окрашенным. Каждой разности хода соответствует некоторая интерференционная окраска.

Таблица интерференционных цветов при различной разности хода

Разность хода в $\mu\text{м}$	Цвета	Порядки
65 - 220	Серый	I
220 - 270	Белый	I
270 - 490	Желтый	I
490 - 550	Красный	I
550 - 570	Фиолетовый	Граница
570 - 705	Синий	II
705 - 795	Зеленый	II
795 - 935	Желтый	II
935 - 1040	Красный	II
1040 - 1105	Фиолетовый	II

В настоящей задаче в качестве пробной пластинки используется кристалл кварца. В скрещенных николях он имеет краснофиолетовую окраску, что соответствует $\Delta \approx 550 \mu\text{м}$.

Определение знака сферолита основано на наблюдении изменения разности хода (окраски) при последовательном прохождении светового луча через кристалл кварца и сферолит. Для понимания физического явления, происходящего при этом, необходимо ввести понятие об оптической индикатрисе. Любые кристаллы, в том числе и те, о которых шла речь (кварц, фибрилла сферолита), обладают анизотропией физических свойств. Характер оптической анизотропии можно описать с помощью особой вспомогательной поверхности, которая называется оптической индикатрисой. Каждый радиус-вектор индикатрисы, своей величиной выражает показатель преломления кристалла для тех волн, колебания которых совершаются в направлении этого вектора. В общем случае эта поверхность имеет форму эллипсоида. Условившись кристаллы называть положитель-

ными, если индикатриса имеет форму вытянутого эллипсоида (рис. 33) и отрицательными, когда индикатриса сплюснута.

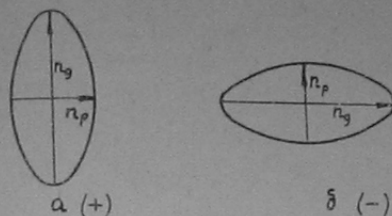


Рис. 33

На этом рисунке больший показатель преломления обозначен n_y , меньший - n_x . Кристалл кварца пробной пластинки, используемой в задаче, имеет отрицательный знак; так, его индикатриса имеет вид, как на рис. 33б. Эту пластинку вставляют в особую прорезь, расположенную в нижней части тубуса микроскопа, непосредственно над объективом, под углом 45° к направлению колебаний в николях. При последовательном прохождении луча через кварц и сферолит наблюдается изменение интерференционной окраски, а по последней можно сделать вывод, какая существует между ними параллельность - прямая или обратная. При прямой параллельности знаков сферолита и пластинки разность хода возрастает и получается один из цветов II порядка; при обратной параллельности происходит уменьшение разности хода и, следовательно, возникает цвет I порядка. Следует указать, что изменение интерференционной окраски сферолита следует сопоставлять с пробной пластинкой во 2 и 4 квадратах, т.е. в том направлении, в котором вставлена пластинка (рис. 34). Определив знак двулучепреломления кристаллических фибрилл сферолита, можно сделать вывод о характере ориентации молекул и их цепей по отношению к радиусу сферолита.

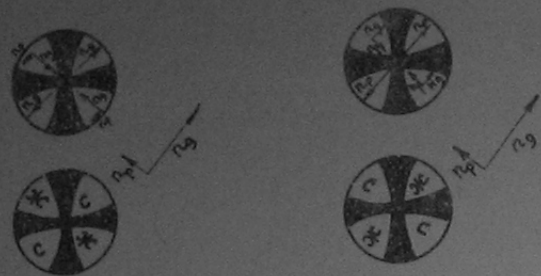


Рис. 34

Экспериментальная часть

Задачей данного исследования является определение оптического знака оферолитов в тонких пленках изотактического полипропилена, полученных при различных температурах кристаллизации.

Аппаратура: поляризационный микроскоп МИН-8, нагревательная печь.

Образцы: полипропилен изотактический.

Устройство поляризационного микроскопа

Для получения поляризованного света в микроскопе используют призмы Николя или поляроиды. В основу конструкции призм положено свойство лучей поляризоваться при прохождении через кристаллы. Но так как луч света, попавший в кристалл, распадается на два луча, поляризованных в двух взаимно перпендикулярных направлениях, то для того, чтобы иметь свет, поляризованный в одной плоскости, надо освободиться от одного из лучей. Это достигается тем, что лучи на своем пути в кристалле встречают расположенную под определенным углом пластинку с показателем преломления, подобранную таким образом, что для одного из лучей

осуществляется полное внутреннее отражение. Этот луч отклоняется в сторону и поглощается оправой николя.

Оптическая схема микроскопа включает два николя, расположенных один над другим. Если расположить их так, чтобы оба они пропускали лучи с колебаниями в одной и той же плоскости, поле зрения будет освещено так же, как в случае прохождения света через один николю. Такое положение можно работать в параллельном или скрещенном положении николей. Для определения оптического знака оферолитов пользуются обычно скрещенным положением николей.

Основными частями поляризационного микроскопа (рис. 35) являются станина (1), тубусодержатель (2), тубус (3), который может перемещаться вдоль тубусодержателя, объективный столик (4) и расположенная под ним осветительная часть.

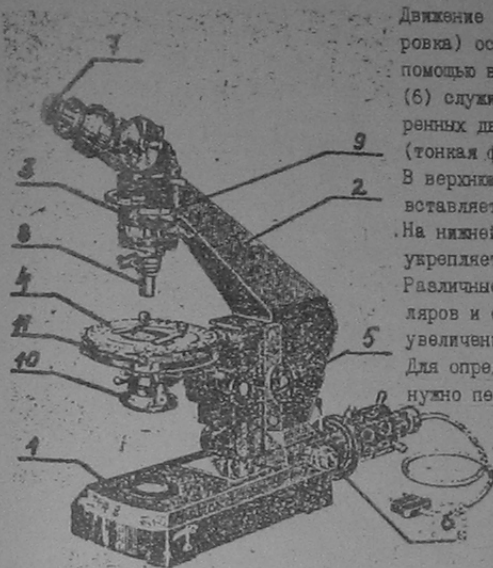


Рис. 35

указанные на объективе и окуляре. В нижней части тубуса располагается верхний николю-поляризатор (9), под предметным столиком укреплен анализатор (10). Объективный столик может вращаться в своей плоскости. Закрепление столика в нужном положении осуществляется с помощью арретирующего винта (11).

Методика работ

Исследование сферолитной структуры изотактического полипропилена ($T_{пл} = 165^{\circ}\text{C}$) проводится на образцах в виде пленок толщиной 30–40 м и полученных при охлаждении расплава полимера. Для этой цели полимер в виде порошка помещают между предметным и покровным стеклами и нагревают в печи при температуре 230° в течение 15 мин. Через 7–8 мин., не вынимая образца из печи, надавливают палочкой на верхнее покровное стекло через имеющееся в печи отверстие для получения пленки надлежащей толщины. Затем после получения расплава полимера снижают температуру печи с помощью электронного потенциометра до заданной температуры, при которой проводят изотермическую кристаллизацию полученных пленок. Таким способом готовят образцы пленок при температурах кристаллизации 100° , 120° , 130° , 134° , 138° и времени кристаллизации 60 мин., 120 мин. Полученную картину зарисовывают в цвете.

Прежде, чем приступить к работе с микроскопом, необходимо ознакомиться с его устройством.

На основании полученных данных оптических исследований показать схематически направление n_p и n_g индикатрисы фибрилл сферолитов исследуемых образцов и сделать заключение о возможной ориентации осей молекул в полученных типах сферолитов полипропилена. Собственная индикатриса макромолекулы определяется с помощью стандартного ориентированного образца полипропилена, в котором ось макромолекулы совпадает с направлением вытяжки. Кроме того, указать, к какому морфологическому типу можно отнести сферолиты полипропилена.

Кинетика кристаллизации полимеров из расплава

Целью работы является изучение кинетики кристаллизации полиэтилена из расплавленного состояния. Для этого исследуется зависимость кинетических параметров кристаллизации от температуры кристаллизации и термической предистории расплава (т. е. температуры и времени выдерживания расплава при температуре выше температуры плавления).

Для количественного описания процесса кристаллизации при обработке экспериментально полученных изотерм по уравнению Колмогорова-Аврами (стр. 12) определяют суммарную константу скорости кристаллизации "K" и параметр "n", характеризующий механизм зародышеобразования и роста зародышей.

Для изучения кинетики кристаллизации необходимо регистрировать изменение каких-либо свойств полимера, изменяющихся при фазовых превращениях. Одним из таких свойств является плотность полимера. Поэтому одним из методов изучения кинетики кристаллизации является dilatометрический метод.

Экспериментальная часть

- Аппаратура: 1. Воздушный термостат с терморегулятором для плавления образца (точность термостатирования $\pm 1^{\circ}\text{C}$)
 2. Термостат (с силиконовым маслом) для проведения процесса кристаллизации (точность термостатирования $\pm 0,15^{\circ}\text{C}$).
 3. Стекланный dilatометр, заполненный исследуемым образцом и соединительной жидкостью (ртуть).
 4. Секундомер.

Образец: полиэтилен высокой плотности.

Методика работ

Dilatометр (рис.36), заполненный образцом и ртутью, закрепляют в специальном зажиме и помещают в воздушный термостат, где предварительно была установлена требуемая температура плавления образца.



Рис. 36

Во время опыта температура поддерживается постоянной с помощью электронного потенциометра ЭПВ-2 и ятра. Температура и время плавления задаются преподавателем.

По истечении заданного времени dilatometer быстро переносят в термостат с силиконовым маслом, где предварительно должна быть установлена заданная температура кристаллизации. В ходе изотермической кристаллизации наблюдаются и записываются значения

высоты мениска ртути в dilatometer (h) через каждые 5 мин. (t). Полученные результаты заносят в таблицу, на основании данных которой по окончании эксперимента строится изотерма в координатах $h-t$. На рис. 37 приведена характерная dilatometerическая кривая, из которой видно, что после некоторого индукционного периода τ начинается процесс кристаллизации, кинетика которого описывается S-образной кривой. Быстрое падение высоты в начале опыта относится к термическому изменению объема ртути и в расчетах не учитывается. На рис. 37 h_0 и h_{∞} - высоты менисков ртути в начальный момент и в конце процесса кристаллизации, а h_c - высота мениска ртути в момент времени t .

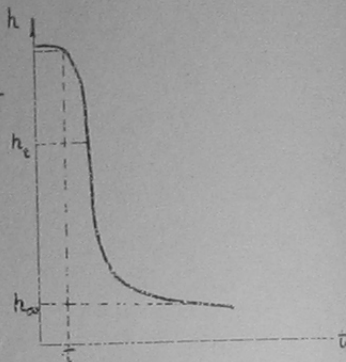


Рис. 37

Восевая доля превращенного в кристалл жидкого полимера $\frac{\omega_x}{\omega_0}$ может быть найдена из уравнения

$$B = \frac{\omega_x}{\omega_0} = \frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}}$$

Обработывая полученные данные по уравнению Колмогорова-Аврами, которое в данном случае можно записать в следующем виде

$$\theta = \frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}} = e^{-kt^n}, \quad (4)$$

можно получить численные значения константы суммарной скорости "К" и параметра "n". В задаче необходимо из изотерм Колмогорова-Аврами (в координатах $\lg[-\lg(\frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}})]$ от $\lg t$) найти "К" и "n". Параметр "n" находят по тангенсу угла наклона полученной прямой. На оси $\lg[-\lg(\frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}})]$ прямая отсекает отрезок, равный $\lg K - \lg 2,3$. Отсюда находят "К".

Таблица

t	lgt	h _t	h _t -h _∞	$\frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}}$	$\lg\left(\frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}}\right)$	$-\lg\left(\frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}}\right)$	$\lg[-\lg\left(\frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}}\right)]$

Сопоставить "К" для двух различных температур кристаллизации или плавления. Объяснить полученные результаты.

Задача 5

Изучение связи между структурой и физико-механическими свойствами полимеров

Ценные свойства полимерных веществ связаны с особенностью их строения. Роль надмолекулярных структур при этом в реальных полимерных системах весьма значительна.

Для каждого типа и размера структур, образовавшихся в полимере, имеются характерные стадии с проявлением определенных физико-механических свойств. Например, на механические свойства

полимеров существенное влияние оказывает размер и тонкое строение сферолитных образований. Размер их может меняться в очень широких пределах от нескольких микрон до нескольких сот микрон. Наиболее оптимальные свойства обеспечиваются однородной по размерам мелко-сферолитной структурой. Рост крупнокристаллических структур неблагоприятно отражается на формировании механических свойств.

Аналогичная зависимость между структурой и свойствами известна и для металлов. Существует определенная отрасль науки — металлография, которая занимается изучением подобных структур, связывая их с механическими свойствами.

Результаты изучения структуры полимеров в блоке позволяют провести аналогию с металлами не только в отношении существования зависимости их свойств от структуры, но и в отношении методов исследования. Для выявления надмолекулярной структуры полимеров используют заимствованный из металлографии метод травления шлифованных срезов с блоков полимера, основанный на различной растворимости аморфной и кристаллической частей. В качестве "травителей" подбирают растворители, способные избирательно действовать на кристаллические и аморфные участки. Метод позволяет отделить кристаллическую часть образца от аморфной и выявлять геометрию элементов и размеры надмолекулярных образований.

Картинки травления поверхностей исследуются обычными металлографическими микроскопами. С помощью полимерографии можно в общих чертах заранее предсказать механические свойства полимеров.

Экспериментальная часть

Целью работы является изучение связи между структурой полимера и его физико-механическими свойствами.

В работе определяется морфологический тип и размер надмолекулярных образований в закаленных и отожженных образцах полиметилметакрилата. Для этих же образцов проводится исследование удельной ударной вязкости и устанавливается взаимосвязь между механическими свойствами и структурой полимерных образцов.

- Аппаратура: 1) металлографический микроскоп МИИ-7;
2) маятниковый копер МК-0,5 - I.

Маятниковый копер

Маятниковый копер дает возможность определить показатель удельной ударной вязкости исследуемых образцов. Испытание заключается в том, что по образцу, имеющему форму бруска, свободно лежащему на двух опорах, производят удар маятником (рис. 38) при его падении.

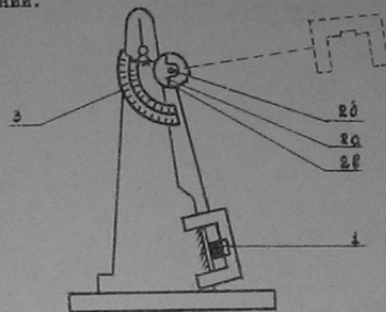


Рис. 38

Перед испытанием маятник устанавливают во взведенном положении и закрепляют специальным устройством (2, а, д, з). Для опускания маятника из этого положения предохранитель (2а) вращают против часовой стрелки, а рукоятку (2б) — по часовой стрелке. Падая на образец, маятник разрушает или изгибает его. Образец перед испытанием устанавливают на опоры симметрично и таким образом, чтобы удар приходился по его широкой стороне. Затраченная на разрушение работа пропорциональна весу маятника G и разности высот центра тяжести маятника до испытания и после испытания $A = G(h - h_1)$. Изменение высоты маятника регистрируется указателем на шкале (3). Шкала прибора градуирована непосредственно в кгс·см и по ней без каких-либо подсчетов можно определить величину работы, затраченной на разрушение образца.

Удельная ударная вязкость (a_n) есть механическая характеристика материала, равная работе, расходуемой на излом образца при ударе и отнесенной к рабочей площади образца.

Удельная вязкость вычисляется по формуле $a_n = \frac{A}{S \cdot h}$,
 где a_n — удельная ударная вязкость в кгс.см/см²;

A — работа, затраченная на излом образца в кгс.см;

S — ширина образца в см. (0,4см);

h — высота образца в см. (0,6см).

Металлографический микроскоп МММ-7

Устройство металлографического микроскопа показано на рис. 39. Для визуального наблюдения образцов обычно используется увеличение $\times 500$. Оно достигается применением объектива с фокусным расстоянием 8,2 ($A = 0,37$) и окуляра $20\times$.

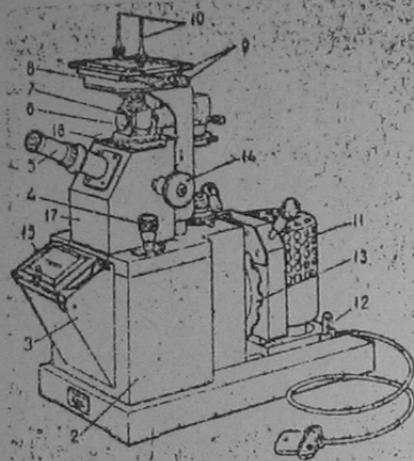


Рис. 39

- 1 — основание микроскопа,
- 2 — корпус,
- 3 — фотокамера,
- 4 — барашек микрометричной подачи объектива,
- 5 — визуальный тубус,
- 6 — рукоятка диафрагмы темного поля,
- 7 — иллюминатор,
- 8 — предметный столик,
- 9 — рукоятки перемещения столика,
- 10 — клеммы,
- 11 — осветитель,
- 12 — рукоятка стопорного устройства осветителя,
- 13 — диск с набором светофильтров,
- 14 — рукоятка грубой подачи столика,
- 15 — матовая пластина,
- 16 — анализатор,
- 17 — корпус центральной части.

Порядок работы

Зависимость физико-механических свойств от структуры полимерных материалов изучается на брусках, изготовленных по различным режимам литьевым способом из полиакрилолуктана. При этом с помощью маятникового копра определяется: разрушается ли образец (хрупкий) или прогибается (эластичный) при падении маятника. Порядок выполнения работы таков. На двух образцах (закаленном и отожженном) проводятся испытания с помощью маятникового копра. Затем на этих же образцах, подвергнутых испытанию, изучается структура.

Для травления выбирается участок, удаленный от места излома или изгиба образца. Поверхность тщательно шлифуется на корундах и полируется сукном вручную. Затем на нее наносится капля водного раствора фенола на 25–30 мин. По истечении этого времени образец промывается струей воды для удаления растворенной части полимера. Фильтровальной бумагой снимается оставшаяся влага и структура объекта исследуется на микроскопе. С помощью металлографического микроскопа определяется морфологический тип и размер структуры.

Размер определяется по следующей методике. На предметный столик микроскопа устанавливается объект — микрометр (цена деления 0,01 мм) и с его помощью определяется цена деления стороны квадрата сетки окуляра. Затем на столик помещается образец, фокусируется и подсчитывается количество структурных образований, уместившихся в поле зрения одного квадрата. При этом выбирается участок образца, имеющий приблизительно квадратную форму. Зная площадь квадрата и число структур, можно определить их размеры. Это определяется для трех различных участков и определяется средний размер из трех измерений. По данным исследования делается вывод о взаимосвязи физико-механических свойств и размеров надмолекулярных образований.

Л и т е р а т у р а

1. А.А.Татер. "Физико-химия полимеров". 1968, главы У, VI.
2. А.Марилев. "Кристаллизация полимеров", М., 1968, стр.54-59.
3. В.А.Карган, Г.И.Слонимский. "Краткие очерки физико-химии полимеров" (глава 4).
4. В.Б.Татароний. "Кристаллооптика и иммерсионный метод", "Недра", 1965.

Зак. № 528 от 24/ХП-76г., тир. 600 экз.
ДФОП. Химический факультет МГУ