

Контрольные вопросы:

1. Как изменятся кинетические параметры кристаллизации (в уравнении Колмогорова-Авраами) при изменении температуры кристаллизации?
2. Как повлияет на кинетику кристаллизации время и температура предварительного прогрева образца выше температуры плавления?
3. Можно ли по параметру n сделать вывод о типе образующихся в системе надмолекулярных кристаллических структур? Если да, то назовите их и объясните ответ.

2. Определение знака двулучепреломления сферолитов

Целью работы является определения знака двулучепреломления и ориентации цепей изотактического полипропилена в образцах, закристаллизованных при различных температурах, с использованием поляризационной микроскопии. Поскольку кристаллизация осуществляется из расплава, в изотермических условиях при больших степенях и резком переохлаждении, то преобладающим типом надмолекулярной структуры, наблюдаемой в оптический микроскоп, являются сферолиты.

Полимерные кристаллиты являются оптически анизотропными, то есть результат взаимодействия света с ними зависит от взаимного расположения кристалла и луча света, а также его плоскости поляризации. Электромагнитная волна является поперечной, то есть вектор напряжённости поля в каждый момент времени перпендикулярен направлению распространения волны. В то же время в трёхмерном пространстве у колеблющегося вектора напряжённости электрического поля есть ещё одна степень свободы – ориентация в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны. В общем случае вектор напряжённости описывает в этой плоскости эллипс, то есть одновременно меняется и величина и направление колеблющегося вектора. При этом, естественно, существуют варианты левого и правого вращения. В крайних случаях один из этих двух параметров не меняется. Если меняется только направление, то свет называют циркулярно-поляризованным, если только величина, а направление остаётся постоянным – плоскополяризованным. Существуют кристаллы (*поляризаторы, николи*), преобразующие свет в плоскополяризованный. Поляризационная оптическая микроскопия основана на наблюдении тел при прохождении через них плоскополяризованного света. Окуляр такого микроскопа

снабжён также поляризатором, перпендикулярным направлению распространения света. Это поляризатор называют *анализатором* и наблюдаемая в микроскоп картина зависит от взаимной ориентации поляризаторов – угла между их плоскостями поляризации.

На границе двух сред (воздуха и изучаемого тела) электромагнитная волна претерпевает довольно сложные изменения. Остановимся на случае, когда изучаемое тело оптически более плотно (показатель преломления его больше, а скорость распространения волны, соответственно, меньше), а его оптические свойства неодинаковы по геометрическим осям тела (то есть оно анизотропно). Оптическая анизотропия приводит к явлению *двулучепреломления* – при преломлении через поверхность луч разделяется на два, различающиеся плоскостью поляризации и скоростью распространения. Один из этих двух лучей, называемый, обыкновенным, продолжает распространяться в том же направлении и с той же скоростью, что и падающий луч. Второй – необыкновенный – поляризован и отклоняется от первоначального направления. *Оптической осью* кристалла называют такое направление падения луча, при котором отклонение необыкновенного луча не происходит. Скорость распространения необыкновенного луча может быть как больше, так и меньше скорости обыкновенного луча. В кристаллах с положительным оптическим знаком необыкновенный луч медленнее обыкновенного, в случае отрицательного оптического знака наоборот, необыкновенный луч быстрее обыкновенного. Отметим, что здесь рассмотрен только простой случай одноосных кристаллов. Анизотропия оптических свойств кристаллов выражается поверхностью, расстояние от каждой точки которой до начала координат соответствует показателю преломления в том или ином направлении. Эта вспомогательная поверхность называется оптической индикатрисой. Она представляет собой эллипсоид. В случае одноосных кристаллов две из трёх осей эллипсоида равны между собой, то есть индикатриса является эллипсоидом вращения. Меньшая ось обозначается n_p (фр. *petit*), большая - n_g (фр. *grand*). Ось вращения совпадает с оптической осью кристалла. Нетрудно заметить, что для кристаллов с положительным оптическим знаком осью вращения является большая ось, для отрицательных кристаллов – меньшая.

Вышедшие из кристалла лучи не могут интерферировать, поскольку их плоскости поляризации перпендикулярны, прохождение лучей через анализатор «отбирает» одну из плоскостей поляризации и позволяет наблюдать

интерференцию. Характер интерференции зависит от разности хода этих лучей в кристалле и взаимного расположения плоскостей поляризации поляризатора и анализатора. В случае параллельности этих плоскостей гашение происходит при разности хода, равной нечётному числу длин полуволн, усиление – при их чётном числе. В случае скрещенных поляризатора и анализатора картина обратная – гашение происходит при чётном числе длин полуволн. При использовании белого, немонахроматического, света для излучения каждой из длин волн критерий гашения выполняется по-своему и интерференционная картина оказывается окрашенной.

Поскольку разность хода для полимерного образца обычно невелика, дополнительно используется так называемый пробный кристалл – анизотропный кристалл кварца с разностью хода 550 нм. Этот кристалл кварца имеет отрицательный оптический знак, направления его осей обозначены на оправе. В скрещенных поляризаторах пробный кристалл имеет фиолетовую окраску. Если исследуемый кристалл также имеет отрицательный знак, разность хода вместе с ним увеличивается и окраска смещается в синюю сторону. В случае положительного кристалла разность хода сокращается и смещение окраски происходит в жёлтую сторону.

Сферолиты – это надмолекулярные образования сферической формы, образующиеся в результате роста множества кристаллов из одного центра. Это наиболее распространённая надмолекулярная структура кристаллизующихся полимеров. Размеры сферолитов таковы, что их легко наблюдать в оптический микроскоп. В скрещенных поляризаторах на любом сферолите виден тёмный *мальтийский крест*. Его появление связано с радиальным расположением образующих сферолит анизотропных кристаллитов (ламелей или фибрилл). На экваторе и меридиане направления колебаний в кристаллитах и поляризаторах совпадают. В этих направлениях свет не проходит, так как кристалл не двупреломляет, а луч, пропущенный поляризатором, не пропускается анализатором. В присутствии пробной кварцевой пластинки видно окрашивание плеч креста. При этом окрашивание квадрантов в направлении малой оси кварца и в направлении большей оси кварца различное. Оптический знак сферолита определяют по окрашиванию вдоль малой оси кварца. Если в скрещенных поляризаторах происходит жёлтое смещение, то сферолит положителен, если синее, то отрицателен.

Разделяют кольцевые и радиальные сферолиты. Для кольцевых сферолитов дополнительно наблюдаются тёмные концентрические окружности. Это связано с дополнительным подкручиванием образующих сферолит радиальных фибрилл. Периодическое, согласованное изменение ориентации ламелей вызывает изменение оптической индикатрисы, что приводит к появлению периодических колец гашения вдоль радиуса. Период гашения равен половине шага спирали.

В данной работе вам предстоит изготовить 3 образца сферолитов и с помощью поляризационного микроскопа определить их оптический знак и оценить соотношение размеров образцов, закристаллизованных при различных температурах.

Используемые материалы и оборудование

Изотактический полипропилен, порошок

Ориентированный изотактический полипропилен, закреплённый на предметном стекле так, что ось ориентации совпадает с длинной стороной стеклянной пластинки.

Микроскоп поляризационный МИН-8 с пробной пластинкой, нагревательные печи, лабораторный автотрансформатор, электронный потенциометр ЭПВ-2, предметное и покровное стёкла, шпатель, палочка для надавливания.

Экспериментальная часть

1. Подготовьте 4 щелевых печи с температурами - 120°C, 130°C, 160°C и 200°C. Последнюю используйте для плавления порошкообразного образца, остальные – для кристаллизации.
2. Возьмите чистое предметное стекло и поместите на него немного порошкообразного полипропилена с помощью шпателя, равномерно распределите его на краю пластинки, накройте покровным стеклом. Образца полипропилена должно быть немного так чтобы система равномерно и быстро прогревалась и в итоге образовался тонкий кристаллический образец.
3. Поместите пластинку внутрь щелевой печки на 200°C так, чтобы покровное стекло оказалось напротив центрального отверстия.
4. Дождитесь плавления образца (как вы определите что образец расплавился?).

5. Аккуратно нажмите на покрывное стекло сверху чтобы дать расплаву растечься между стёклами.
6. Подержите образец в этой печи ещё 10 минут.
7. Переставьте образец в печь для изотермической кристаллизации на 160°C.
8. Аналогичным образом поставьте кристаллизоваться образцы при 120°C и 130°C.
9. Кристаллизуйте образцы в течение часа как минимум.
10. Выньте образцы из печей и дайте остыть до комнатной температуры.
11. Ознакомьтесь с устройством поляризационного микроскопа. Включите его.
12. Поставьте на предметный столик ориентированный образец полипропилена так чтобы его ось ориентации была параллельна малой оси пробной пластинки.
13. Наблюдайте окраску нитей полипропилена при параллельных и скрещенных поляризаторах.
14. Поверните предметный столик вместе с образцом ориентированного полипропилена на 90°. Наблюдайте изменение окраски.
15. Зарисуйте наблюдающиеся картины и выясните какая окраска соответствует какой ориентации макромолекул полипропилена относительно пластинки кварца при параллельных и скрещенных поляризаторах.
16. Наблюдайте с помощью поляризационного микроскопа полученные вами образцы сферолитов, изменяя положение предметного столика относительно пробной пластинки, образца на предметном столике. Отметьте форму надмолекулярных образований, их размер. Определите знак и наличие признаков кольцевых сферолитов.
17. Предположите возможную ориентацию макромолекул в сферолитах на основании проведённых наблюдений.

3. Определение структурного типа и параметров структуры натурального каучука методом рентгенографии

Цель работы – Знакомство с устройством рентгеновского аппарата, основами получения рентгенограмм; определение по рентгенограммам изотропного и ориентированного полиизопрена фазового состояния образцов; расчёт