

Задачи практикума по химии полимеров

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ (3 работы)

Работа 1: Определение знака двулучепреломления сферолитов полимеров

- Цель работы:** Определение оптического знака двулучепреломления и направления ориентации осей макромолекул в сферолитах полипропилена.
- Образцы:** Полипропилен изотактический (порошок и высокоориентированная пленка).
- Приборы и посуда:** Микроскоп поляризационный МИН-8 с пробной пластинкой, нагревательная печь, лабораторный автотрансформатор, электронный потенциометр ЭПВ-2, предметное и покровное стекла.

Большинство кристаллов обладают анизотропией свойств – оптических, упругих, электрических, механических и др., – т.е. эти свойства различны в разных направлениях. Оптическая анизотропия связана со скоростью распространения света в веществе. Любая среда оказывает сопротивление прохождению света, которое оценивается величиной показателя преломления: $n = v/v_1$, где v , v_1 – скорость света, соответственно, в воздухе и в среде. Колебания световой волны совершаются перпендикулярно направлению ее распространения. В случае естественного света они беспорядочны и быстро меняются, в поляризованном свете – происходят в одном определенном направлении. В изотропной среде колебания возможны в любых направлениях в плоскости, перпендикулярной лучу, и свет распространяется во все стороны с одинаковой скоростью. В анизотропной – возможны только определенные колебания и сопротивление им зависит от направления колебаний. Это приводит к явлению **двулучепреломления**, т.е. в анизотропной среде луч света разбивается на два, различающиеся направлением колебаний (поляризацией) и скоростью распространения. Из-за разной скорости лучей в кристалле на выходе из него между лучами возникает разность хода (Δ), пропорциональная толщине кристалла (d) и разнице показателей преломления (n_1-n_2): $\Delta = d \cdot (n_1-n_2)$.

В простейшем случае одноосного кристалла световая волна разделяется на две: одна называется **обыкновенной**, если скорость ее (v_o) одинакова во всех направлениях и волновая поверхность – шар, другая называется **необыкновенной**, если скорость ее (v_e) в разных направлениях различна и волновая поверхность – эллипсоид вращения. Суммарная

волновая поверхность света в кристалле – комбинация шара и эллипсоида (Рис. 1). При этом ось вращения эллипсоида совпадает с диаметром шара и является оптической осью кристалла, так как в этом направлении скорости обыкновенной и необыкновенной волн одинаковы и, следовательно, луч не испытывает двупреломления. Когда луч идет перпендикулярно оптической оси, разница в скоростях обыкновенного и необыкновенного лучей максимальна.

Рис. 1. Волновые поверхности одноосных кристаллов

Кристаллы называют оптически **положительными**, если волновая поверхность света, идущего через кристалл, – эллипсоид вращения, вписанный в шар, т. е. обыкновенная волна является более быстрой ($v_o > v_e$) во всех направлениях, кроме оптической оси. И кристаллы называют оптически **отрицательными**, если волновая поверхность – эллипсоид, описанный около шара, т.е. обыкновенная волна является более медленной ($v_o < v_e$) во всех направлениях, кроме оптической оси.

Различие в скоростях распространения световых волн означает различие в показателях преломления кристалла в разных направлениях. Для описания анизотропии оптических свойств используют особую вспомогательную поверхность, называемую оптической **индикатрисой**. Для одноосных кристаллов индикатриса представляет эллипсоид вращения, каждый радиус-вектор которого в определенном масштабе есть показатель преломления кристалла для тех волн, колебания которых совершаются в направлении этого вектора. Главная ось эллипсоида – ось вращения – является оптической осью кристалла.

Рис. 2. Оптические индикатрисы одноосных кристаллов

Показатель преломления одноосных кристаллов имеет два главных значения: меньшее обозначается n_p , большее – n_g (Рис. 2). Одно из них (n_e), соответствующее оси вращения, относится к необыкновенной волне, колебания которой совершаются в плоскости главного сечения кристалла, проходящей через оптическую ось и направление распространения света. Другое (n_o), соответствующее диаметру кругового сечения, характеризует распространение обыкновенной волны, колебания которой перпендикулярны плоскости главного сечения кристалла. Индикатриса положительного кристалла – вытянутый эллипсоид вращения ($n_e > n_o$), оптическая ось совпадает с n_g . Индикатриса отрицательного кристалла – сплюснутый эллипсоид вращения ($n_e < n_o$), оптической осью является n_p . Каждому направлению луча света соответствует свое сечение индикатрисы. Все сечения, проведенные через центр индикатрисы, кроме одного – перпендикулярного оси вращения, имеют форму эллипса, оси которого являются направлениями колебаний двух волн, распространяющихся перпендикулярно данному сечению. Для луча, идущего в направлении оптической оси кристалла, сечение индикатрисы – круг, т.е. двупреломления не происходит. При этом скорость света в направлении оптической оси максимальна в положительных кристаллах (диаметр кругового сечения $2n_p$) и минимальна в отрицательных (диаметр кругового сечения $2n_g$).

Поскольку при двупреломлении световые колебания в кристалле совершаются во взаимно перпендикулярных плоскостях, они не могут интерферировать. Но интерференция становится возможной после сведения этих колебаний в одну плоскость с помощью анализатора. Поэтому двулучепреломление кристаллов изучают на поляризационном микроскопе в поляризованном свете, помещая кристалл между поляризатором и анализатором. И поляризатор, и анализатор представляют собой призмы Николя, называемые просто **николями**, которые служат для получения поляризованного света и пропускают лучи, колеблющиеся только в одном определенном направлении. Взаимное положение николей может быть параллельным, когда колебания, пропускаемые обоими николями, совпадают и луч выходит неослабленным, и скрещенным, при котором луч не выходит из анализатора, так как последний не пропускает колебания, прошедшие через поляризатор. На рис. 3 свет идет перпендикулярно плоскости чертежа, направления колебаний, пропускаемых поляризатором (OP) и анализатором (OA), совпадают. Свет, вышедший из поляризатора с

амплитудой O_p , двупреломляется в кристалле на два луча: O_a и O_b . При разложении света фаза колебаний не меняется.

В параллельных николях.

Рис. 3. Световые колебания в системе поляризатор-кристалл-анализатор

Рис. 4. Интерференция световых волн

Если длины волн с колебаниями O_a [$\lambda(O_a)$] и O_b [$\lambda(O_b)$] укладываются в толщине кристалла целое число раз ($\Delta = n \cdot \lambda$), то они выходят из кристалла в той же фазе, что и вошли в него (Рис. 4а). И после анализатора происходит усиление колебаний ($O_{a1} + O_{b1}$), причем максимальное усиление будет при $\alpha = 45^\circ$, где α – угол между колебаниями в кристалле и в николях. Если $\lambda(O_a)$ укладывается в толщине кристалла целое число раз, а $\lambda(O_b)$ – целое плюс полволны, то луч O_b выйдет из кристалла в противоположной фазе (Рис. 4б, O_b на рис. 3). Разность хода лучей будет равна нечетному числу полуволн: $\Delta = (2n+1) \cdot \lambda/2$ и после анализатора наблюдается ослабление (гашение) света ($O_{a1} - O_{b1}$).

Таким образом, в параллельных николях при $\Delta = n \cdot \lambda$ амплитуды колебаний складываются, а при $\Delta = (2n+1) \cdot \lambda/2$ вычитаются, причем оба эффекта зависят от угла между направлениями колебаний в кристалле и николях.

В скрещенных николях.

На рис. 5 луч падает перпендикулярно плоскости чертежа и колебания, пропускаемые поляризатором (OP) и анализатором (OA), взаимно перпендикулярны. Луч с амплитудой O_p , выйдя из поляризатора, двупреломляется в кристалле на O_a и O_b . Если $\lambda(O_a)$ и $\lambda(O_b)$ укладываются в толщине кристалла целое число раз ($\Delta = n \cdot \lambda$), то они выйдут

из кристалла в той же фазе, что и вошли в него, и после анализатора произойдет гашение колебаний ($Oa_1 - Oв_1$), причем

Рис. 5.

$Oa_1 = Oв_1$ при любом угле α . Если $\lambda(Oa)$ укладывается в толщине кристалла целое число раз, а $\lambda(Oв)$ – целое плюс полволны, то луч $Oв$ выйдет из кристалла в противоположной фазе и после анализатора произойдет усиление колебаний ($Oa_1 + Oв_1'$).

Таким образом, в скрещенных николях при $\Delta = n \cdot \lambda$ происходит гашение колебаний, а при $\Delta = (2n+1) \cdot \lambda / 2$ усиление, т.е. условия интерференции обратны наблюдаемым в параллельных николях, причем эти эффекты не зависят от угла между направлениями колебаний в кристалле и николях. Изотропное тело между скрещенными николями кажется темным. Анизотропное – светлым, но может быть и темным, если направления колебаний в кристалле и николях совпадают, или если свет падает в направлении оптической оси кристалла: в обоих случаях двулучепреломление в кристалле не происходит.

Если на кристалл падает не поляризованный свет, а естественный, в котором колебания очень быстро меняются, то также быстро меняются условия интерференции и в результате виден некоторый средний эффект освещенности. Поэтому наблюдать интерференцию можно только в поляризованном свете. Кроме того, все вышесказанное относится к монохроматическому свету. При использовании белого света картина усложняется.

Как известно, спектр белого, полихроматического света объединяет длины волн в интервале 380 – 780 нм. При прохождении белого света через анизотропный кристалл разность хода для одних длин волн равна четному числу полуволн, для других – нечетному. Поэтому одни цвета из состава белого света будут гаситься, другие усиливаться. В результате отношение разных цветов будет иным, чем в белом свете, и кристалл становится окрашенным. Каждой разности хода соответствует своя суммарная интерференционная окраска.

Разность хода (нм)	Интерференционные цвета в скрещенных николях
0	черный
65 – 220	серый
220 – 270	белый
270 – 490	желтый
490 – 550	красный
550 – 705	синий
705 – 795	зеленый

С увеличением разности хода цвета периодически повторяются. Если толщина кристалла настолько мала, что $\Delta < \lambda$ для всех длин волн белого света, то ни один цвет не будет погашен и свет останется белым. При очень большой толщине кристалла для многих длин волн выполняются условия интерференции, в результате интерференционная окраска также не наблюдается. В скрещенных и параллельных николях цвета являются дополнительными друг к другу до белого света. Однако наблюдать интерференционную окраску в параллельных николях обычно не удается, так как при этом интерференция лучей зависит от угла между колебаниями в кристалле и в николях. Если этот угол отличен от 45° , происходит неполное гашение и интерференционная окраска мало отличается от исходной (белой).

Определение знака двулучепреломления кристалла основано на изменении интерференционной окраски при последовательном прохождении поляризованного света через исследуемый кристалл и так называемую пробную пластинку. В качестве последней используют кристалл кварца с разностью хода 550 нм. Свет этой длины волны (желто-зеленый) в скрещенных николях погашен ($\Delta = n^*\lambda$), а пластинка окрашивается в красно-фиолетовый цвет, для которого выполняется условие: $\Delta = (2n+1)*\lambda/2$. Это так называемый чувствительный оттенок, который изменяется даже при очень малом изменении разности хода. Пластинка кварца имеет отрицательный знак двулучепреломления. Индикатриса ее указана на оправе, в которую вставлен кристалл кварца. Меньший показатель преломления (n_p) ориентирован вдоль длинной стороны пластинки. Если исследуемый кристалл является тоже оптически отрицательным, то одноименные оси их индикатрис совпадают или, как говорят, имеет место **прямая параллельность**, тогда их разности хода складываются и интерференционная окраска изменяется на **синюю**. При **обратной параллельности**, когда совпадают разноименные оси индикатрис исследуемого кристалла и кварца, разности хода вычитаются и интерференционная окраска изменяется на **желтую**. В этом случае исследуемый кристалл имеет положительный знак двулучепреломления.

Сферолиты – это упорядоченные надмолекулярные образования сферической формы, которые получаются в результате роста множества кристаллов из одного центра. Сферолиты известны и для низкомолекулярных соединений. Для полимеров же это наиболее часто встречающаяся форма кристаллов. Образованию сферолитов способствуют высокая вязкость и переохлаждение расплавов (растворов). Полимерные сферолиты бывают **радиальные** и **кольцевые**. Радиальные состоят из кристаллических фибрилл или пластин (ламелей), расположенных по радиусу. Слагающие сферолит кристаллиты образованы макромолекулами, которые могут находиться как в складчатой, так и в вытянутой конформации. Кольцевые сферолиты

названы так из-за картины, даваемой ими в скрещенных николях, в виде концентрических темных и светлых колец. Считается, что кольцевой сферолит образован тонкими ламелями ленточного типа, спирально закрученными вдоль радиуса сферолита. Периодическое, согласованное изменение ориентации ламелей вызывает изменение оптической индикатрисы, что приводит к появлению периодических колец гашения вдоль радиуса. Период гашения равен половине шага спирали. Все сферолиты сильно двулучепреломляющие образования. При этом если в радиальных сферолитах знак двулучепреломления либо положительный, либо отрицательный в зависимости от полимера и условий кристаллизации, то в кольцевых сферолитах знак чередуется вдоль радиуса.

В скрещенных николях на любом сферолите виден темный **мальтийский крест**. Его появление связано с радиальным расположением образующих сферолит анизотропных кристаллитов. Обычно плечи креста параллельны колебаниям в николях. На экваторе и меридиане направления колебаний в кристаллитах и николях совпадают. В этих направлениях свет не проходит, так как кристалл не двулучепреломляет, а луч, пропущенный поляризатором, не пропускается анализатором. Если колебания в кристаллитах, образующих сферолит, осуществляются не точно вдоль радиуса, то крест может быть повернут (косое гашение). В присутствии кварцевой пластинки наблюдается окрашивание плеч креста.

Знак двулучепреломления определяют по изменению интерференционной окраски во 2 и 4 квадрантах, т. е. в том направлении, в котором вставлена пробная пластинка, а она вставляется под углом 45° к колебаниям николей, что соответствует положению наибольшей освещенности.

Рис. 6. Определение оптического знака сферолита

Если красно-фиолетовая окраска пластинки кварца ($\Delta = 550$ нм) в скрещенных николях изменилась на желтую ($\Delta = 390$ нм), т. е. разность хода уменьшилась после прохождения света через кварц и полимер, это означает, что индикатрисы и знаки двулучепреломления пробной

пластинки и сферолита не совпадают (Рис. 6). Следовательно, оптический знак сферолита положительный. При этом в 1 и 3 квадрантах интерференционная окраска синяя ($\Delta = 705$ нм), что отвечает увеличению разности хода и прямой параллельности индикатрис. Все кристаллиты, образующие сферолит, характеризуются одинаковой индикатрисой. Если же во 2 и 4 квадрантах интерференционная окраска синяя, т. е. разность хода увеличилась, значит индикатрисы и знаки двулучепреломления кварца и полимера совпадают и оптический знак сферолита отрицательный. При этом в 1 и 3 квадрантах интерференционная окраска желтая, т.е. имеет место обратная параллельность индикатрис.

Колебания необыкновенной волны всегда происходят в плоскости, проходящей через оптическую ось и направление падающей волны, т. е. по радиусу сферолита, а колебания обыкновенной волны – перпендикулярно радиусу. Скорость света максимальна в положительных сферолитах вдоль радиуса, в отрицательных – перпендикулярно радиусу сферолита.

Устройство поляризационного микроскопа

Поляризационный микроскоп состоит из станины, тубусодержателя с тубусом, объектного столика и осветителя, который включается через понижающий трансформатор. На верхнем конце тубуса укреплен окуляр, на нижнем конце – объектив. Увеличение микроскопа определяется умножением увеличений окуляра и объектива. Под окуляром помещен анализатор, снабженный устройством для поворота и сегментом круговой шкалы на 90° . В нижней части тубуса есть специальная прорезь для пробной пластинки. Круглый объектный столик может вращаться и фиксироваться в любом положении. На столике установлен специальный держатель для предметного стекла с образцом, позволяющий перемещать образец в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Фокусировка изображения, грубая и тонкая, осуществляется движением столика с помощью двух винтов с правой стороны микроскопа. Под объектным столиком размещен поляризатор, который может поворачиваться на 360° . Установка анализатора на "0", а поляризатора на деление "90" или "270" отвечает скрещенному положению николей.

Методика работы и оформление результатов

1. Включают печь в электросеть на ~ 220 В, предварительно установив на задающей шкале электронного потенциометра (ЭПВ) температуру 200°C .
2. Когда эта температура будет достигнута, на предметное стекло насыпают небольшое количество (на кончике шпателя) порошка полипропилена (ПП), накрывают его сверху покровным стеклом и помещают в печь.
3. Через 7 – 8 минут, не вынимая образец из печи, надавливают на покровное стекло палочкой для получения пленки (толщиной 0.03 – 0.04 мм).

4. Через 15 минут от начала нагрева снижают температуру печи до той, при которой будут проводить изотермическую кристаллизацию. Для этого на задающей шкале ЭПВ устанавливают температуру кристаллизации: 100° , 110° , 120° или 130° (по указанию преподавателя). Время кристаллизации: 40 – 60 минут. По истечении заданного времени вынимают образец из печи и дают ему остыть. Другой вариант кристаллизации ПП: через 15 минут от начала нагрева медленно снижают температуру печи до комнатной, поставив ЭПВ на 20°C .
5. Пока идет кристаллизация, включают микроскоп в сеть на $\sim 220\text{ В}$. Убеждаются в красно-фиолетовой окраске в скрещенных николях пробной пластинки кварца, вынув и снова вставив ее в тубус, одновременно следя за изменением окраски светового поля в микроскопе. Зарисовывают в тетрадь красно-фиолетовый круг, указав рядом направление осей индикатрисы пробной пластинки.
6. Определяют знак двулучепреломления высокоориентированной пленки ПП, ось ориентации которой, а следовательно, и оси макромолекул параллельны длинной стороне образца. Для этого помещают пленку на объектный столик и оценивают изменение интерференционной окраски в скрещенных николях. Делают вывод об изменении разности хода лучей при прохождении света через кристалл кварца и пленку ПП, о прямой или обратной параллельности их индикатрис, о знаке двулучепреломления ориентированного ПП и индикатрисе собственно макромолекул ПП. Зарисовывают в тетрадь цветной круг, соответствующий образцу ориентированного ПП, указав направления осей макромолекул и осей индикатрис ПП и кварца.
7. Помещают на объектный столик приготовленный образец ПП. Просматривают весь образец в микроскоп и определяют тип образовавшихся сферолитов. По изменению интерференционной окраски в скрещенных николях делают вывод о прямой или обратной параллельности индикатрис кварца и сферолитов ПП, об оптическом знаке двулучепреломления сферолитов. Сопоставляя этот вывод с результатом исследования образца ориентированного ПП, делают заключение об ориентации осей макромолекул в сферолитах. Зарисовывают в тетрадь наблюдаемую цветную картину сферолитов ПП, указав направление осей индикатрис сферолита и кварца и ориентацию осей макромолекул ПП относительно радиуса сферолита, учитывая тот факт, что молекулы ПП принимают складчатую конформацию при кристаллизации.

Задание: Объяснить различие в строении радиальных и кольцевых сферолитов полимеров. С чем связано появление мальтийского креста на изображении сферолита в скрещенных николях?

Работа 2: Кинетика кристаллизации полимера из расплава

Цель работы: Получение изотермы кристаллизации полиэтилена. Определение константы скорости кристаллизации и структурного параметра.

Образец: Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП).

Приборы: Термостат с силиконовым маслом, цилиндрическая воздушная печь, электронный потенциометр, лабораторный автотрансформатор, заполненный дилатометр с образцом и ртутью, секундомер.

Методика работы

1. Устанавливают на контактном термометре термостата температуру кристаллизации: 122, 123 или 124°C (по указанию преподавателя) и включают нагрев термостата, предварительно временно отключив мотор мешалки, чтобы он не перегорел. Через ~30 мин, когда масло в термостате нагреется до ~100°C, включают мотор термостата (этот пункт обычно выполняется лаборантом).
2. Дилатометр, заполненный ртутью и содержащий под нею навеску (0.3 г) ПЭВП, помещают в воздушную цилиндрическую печь.
3. Включают нагрев печи, поставив автотрансформатор на 60 – 80 В. На задающей шкале электронного потенциометра устанавливают заданную температуру расплавления полимера в интервале 160 – 180°C (по указанию преподавателя). Когда температура будет достигнута, выдерживают образец при этой температуре в течение заданного времени в пределах 15 – 30 мин (по указанию преподавателя).
4. Дилатометр с образцом быстро переносят из печи в термостат при условии, что температура в последнем достигла заданного значения.
5. Примерно через 1 мин включают секундомер и производят замеры высоты уровня ртути в дилатометре сначала через 1 мин в течение 5 мин, затем через каждые 5 мин. Начальное резкое падение мениска связано с изменением объема ртути из-за перепада температур печи и термостата.

Рис. 1. Изотерма кристаллизации

Затем после некоторого индукционного периода начинается кристаллизация. Опыт заканчивают, когда высота мениска перестанет изменяться (1 – 2 часа).

Оформление результатов

Строят изотерму кристаллизации в координатах $h_t - t$, которая имеет вид S-образной кривой и описывается уравнением Колмогорова-Аврами:

$$\theta = \exp\{-K * t^n\}, \quad (1)$$

где θ – доля незакристаллизованного вещества в момент времени t ,

K – эффективная константа скорости кристаллизации,

n – параметр, зависящий от механизма зародышеобразования и характера роста кристаллических частиц.

Характер роста структур	Механизм зародышеобразования	
	Гомогенный	Гетерогенный
Трехмерный (сферы)	$n = 4$	$3 \leq n \leq 4$
Двумерный (диски)	$n = 3$	$2 \leq n \leq 3$
Одномерный (стержни)	$n = 2$	$1 \leq n \leq 2$

Объемная доля незакристаллизованного полимера (θ) может быть найдена из соотношения: $\theta = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$,

где h_0 – высота мениска ртути в начальный момент,

h_∞ – высота мениска в конце процесса,

h_t – высота мениска в каждый момент времени.

Для нахождения констант K и n выполняют двойное логарифмирование уравнения (1) и строят график в координатах уравнения: $\ln\left[-\ln\left(\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}\right)\right] = \ln K + n * \ln t$

Этот обсчет проводят для 6 – 8 точек того участка кинетической кривой, где происходит наиболее резкое падение уровня ртути в дилатометре. Из отрезка, отсекаемого на оси ординат, определяют константу скорости кристаллизации, а по углу наклона параметр n .

Результаты измерений и расчетов записывают в таблицу:

t , мин	$\ln t$	h_t , см	$h_t - h_\infty$	$\ln\left[-\ln\left(\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}\right)\right]$

Задание: По значению структурного параметра n сделать вывод о форме растущих кристаллических частиц и способе их зарождения.

Работа 3: Рентгенографическое изучение распределения ориентаций осей макромолекул полимера в ориентированном состоянии

Цель работы: Фотометрирование рентгенограммы ориентированного полимера; расчет распределения осей макромолекул по углам ориентации.

Образцы: Готовая рентгенограмма ориентированного на 300 - 500 % политетрафторэтилена.

Приборы: Микрофотометр типа МФ-4 с приставкой для фотометрирования рентгенограмм по кругу, компаратор.

Распределение осей макромолекул по углам ориентации получают на основании анализа интенсивности соответствующих рефлексов рентгенограммы. Для одноосно вытянутого образца рентгенограмма представляет совокупность дуг, протяженность которых связана с распределением ориентированных областей. Интенсивность дифракционных дуг при некотором угле к экватору рентгенограммы пропорциональна числу молекулярных цепей, расположенных под тем же углом к оси растяжения образца. Поэтому задача определения разброса ориентаций цепей сводится к измерению степени почернения рефлекса на экваториальной линии рентгенограммы. Эта процедура, называемая фотометрированием, выполняется на микрофотометре МФ-4.

Микрофотометр МФ-4

Фотоэлектрический регистрирующий микрофотометр МФ-4 предназначается для измерения и регистрации интенсивности света, прошедшего через рентгеновскую пленку. Микрофотометр снабжен специальной приставкой для фотометрирования по кольцу, которая позволяет вращать рентгенограмму вокруг центра в горизонтальной плоскости.

Принцип работы прибора состоит в том, что пучок света, проходя через фотометрируемый участок пленки, попадает на светочувствительный слой фотоэлемента, возбуждая в нем фототок, который поступает в гальванометр и вызывает в нем поворот рамки с зеркалом. Величина отклонения зеркала зависит от оптической плотности фотометрируемого участка и фиксируется по шкале отсчетного устройства (в условных электронных единицах).

Почернение дифракционного пятна определяется как рассеянием рентгеновских лучей упорядоченно расположенными областями, так и некогерентным рассеянием, создающим фон. Для определения

интенсивности фона рентгенограмму фотометрируют по радиусу от центра к периферии в направлении, где нет рефлекса, обусловленного когерентным рассеянием, т.е. в направлении меридиана. Фотометрирование по кругу и меридиану обязательно проводят при одинаковой настройке прибора.

Методика работы

1. Поместив рентгенограмму на компаратор, с помощью иголки сделать прокол строго в центре рентгенограммы, нанести метки (в виде царапин) по линии экватора с двух сторон по краям рентгенограммы, а по меридиану сделать иголкой два прокола на расстоянии 5 мм от слабо заметного кольца.
2. Включить микрофотометр в сеть на 220 В и повернуть тумблер на стабилизаторе напряжения.
3. Освободив винт (1), фиксирующий рамку со столиком для установки рентгенограммы, вручную сдвинуть рамку вправо. Ослабить клеммы, прижимающие стекло, вынуть стекло и, перевернув его, надеть на иголку в его центре рентгенограмму. С помощью винта (2) совместить «0» на подвижной круговой шкале с нулевой отметкой на столике. Установить стекло с рентгенограммой на столик таким образом, чтобы экваториальная метка на рентгенограмме совпала с нулевой отметкой круговой шкалы и метки на меридиане были справа от центра. Закрепить стекло клеммами.

Фотометрирование по радиусу

4. Микровинтом (3) установить «0» на горизонтальной и круговой шкалах.
5. Вручную сдвинуть рамку с рентгенограммой влево и с помощью винта (4) установить ее так, чтобы пучок света был чуть правее первой метки на меридиане рентгенограммы.
6. Фиксировать столик с рентгенограммой винтом (1).
7. При необходимости: с помощью винтов (5) и (6) направить световой пучок симметрично на щель и сфокусировать его винтом (7). Также при необходимости рычагом (8) установить на световой шкале «0».
8. Включить измерение, поставив тумблер (9) в положение «открыто».
9. Выполнить фотометрирование по радиусу, т.е. вращая микровинт (3), измерять интенсивность (I) прошедшего через рентгенограмму света через каждые 25 делений по круговой шкале (1 оборот винта соответствует 50 делениям или 0.5 мм). Измерения производить от первой до второй метки на меридиане рентгенограммы. Результаты измерений записать в виде таблицы 1:

r, мм	I, усл.ед.

10. Закончив измерения, поставить тумблер (9) в положение «закрыто».

Фотометрирование по кругу

11. Освободив винт (1), вручную и с помощью винта (4) установить рамку с рентгенограммой так, чтобы пучок света был направлен в центр рентгенограммы. Закрепить винт (1).
12. Вращая винт (4) по часовой стрелке, подвести рефлекс под пучок света в положение максимального затемнения.
13. Винтом (2) повернуть стекло с рентгенограммой на 90° так, чтобы нулевая отметка на столике совместилась с 270° на подвижной круговой шкале.
14. Поставить тумблер (9) в положение «открыто». Выполнить фотометрирование рефлекса по кругу, т.е. вращая винт (2), измерять интенсивность ($I_{p+\phi}$) прошедшего через рентгенограмму света через каждые 5° , начав от 270° (-90°) до 90° . Результаты измерений записать в таблицу 2 (см. ниже).
15. Закончив измерения, поставить тумблер (9) в положение «закрыто»
16. Выключить микрофотометр, повернув тумблер на стабилизаторе напряжения и отсоединив вилку от электросети.

Обработка результатов

Определение интенсивности фона

По данным таблицы 1 строят зависимость I от r , откладывая значения интенсивностей от так называемой темновой метки, которая соответствует интенсивности света, прошедшего через непрозрачное место пленки и практически равна нулю. Для нахождения I_ϕ под кривой фотометрирования по радиусу проводят плавную линию FF, которая и определяет фон рентгенограммы (рис. 1 б). I_ϕ равна величине отрезка ВД.

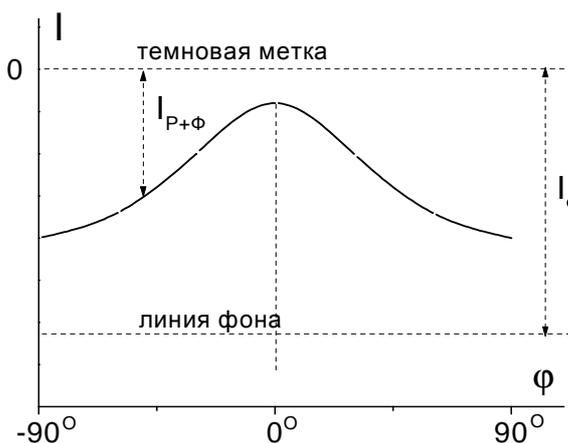


Рис. 1 а.

Кривая фотометрирования рефлекса по кругу.

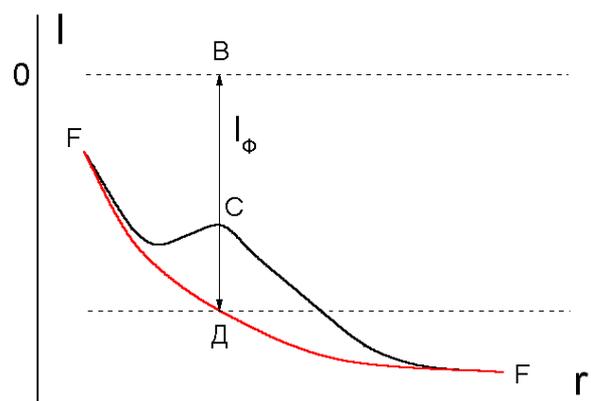


Рис. 1 б.

Кривая фотометрирования рентгенограммы по радиусу r .

Обсчет кривой фотометрирования по кругу

Результаты фотометрирования по кругу представляют в виде зависимости $I_{p+\phi}$ от угла, откладывая интенсивности также от темновой метки (рис. 1 а).

Почернение собственно дифракционного пятна в каждой точке дуги рассчитывают по формуле:

$$E_n = \lg \frac{I_\phi}{I_{p+\phi}}, \quad \text{где } E_n \text{ — почернение в любой точке рефлекса,}$$

$$I_\phi \text{ — интенсивность света, прошедшего через фотометрируемую пленку в месте, где почернение вызвано только фоном,}$$

$$I_{p+\phi} \text{ — интенсивность света, прошедшего через рефлекс рентгенограммы, включая фон.}$$

Пересчитав интенсивности прошедшего через рефлекс света на почернение E_n , строят кривую зависимости $E_n - \phi$ (рис. 2 а). Площадь, ограниченная этой кривой, представляет собой интегральное почернение, обусловленное рассеянием ориентированного материала. Для расчета функции распределения осей макромолекул по углам кривую почернения необходимо нормировать путем приведения площади под кривой к одному значению – площади прямоугольника с высотой равной \bar{E} . Для этого определяют площадь S под кривой почернения взвешиванием вырезанной фигуры или по клеточкам миллиметровой бумаги. Разделив значение площади S на величину основания OP , находят \bar{E} . Затем почернения E_n в каждой точке относят к высоте прямоугольника \bar{E} и строят зависимость $m = \frac{E_n}{\bar{E}}$ от ϕ , т. е. нормированные кривые почернения, которые позволяют судить об ориентации материала (рис. 2 б).

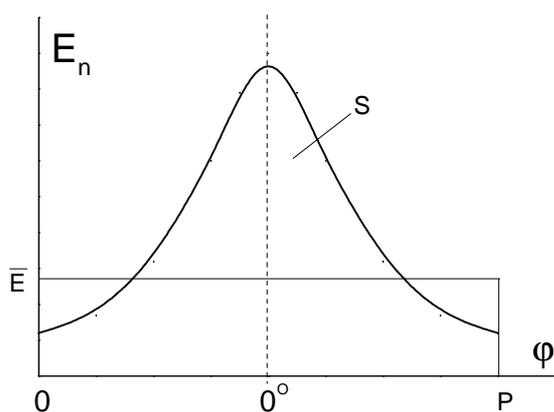


Рис. 2 а.

Кривая распределения почернений рефлекса по углам.

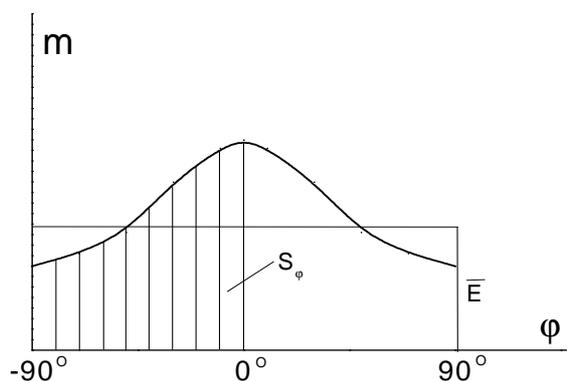


Рис. 2 б.

Кривая распределения количества материала по углам.

Количество молекулярных цепей, ориентированных в данном угловом интервале, выражается участком площади S_ϕ , ограниченным кривой, ординатами и отрезком абсциссы в этом интервале углов. Отношение площади этого участка S_ϕ к общей площади S дает долю молекулярных цепей (ω), расположенных в данном угловом интервале. Данные фотометрирования и результаты расчетов сводят в таблицу 2:

Форма записи результатов

Углы ϕ	$I_{P+\phi}$	I_ϕ	$\frac{I_\phi}{I_{P+\phi}}$	$E_n = \lg \frac{I_\phi}{I_{P+\phi}}$	$m = \frac{E_n}{E}$	$\omega = \frac{S_\phi}{S}$

Задание: Построить кривую распределения макромолекул по углам ориентации, проанализировать полученную зависимость.