

УДК 54–126+535

*І. В. Кітик, М. Ф. Ясінський, А. Ю. Корольов**Українська академія друкарства***НЕЛІНІЙНА ОПТИКА ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРІВ**

Запропоновано новий метод дослідження надмолекулярної структури полімерів, заснований на нелінійно-оптичному явищі генерації другої оптичної гармоніки в анізотропних середовищах без центру інверсії. Вказано переваги і недоліки цього методу, дано практичні рекомендації щодо його застосування.

Надмолекулярна структура, генерація другої гармоніки (ГДГ), нелінійно-оптичні явища, ступінь кристалічності

Структура будь-якого матеріалу, у тому числі й полімеру, значною мірою визначає його фізико-механічні і фізико-хімічні властивості. Тому велика увага приділяється структурним дослідженням різноманітних матеріалів.

Як відомо, більшість полімерів є аморфно-кристалічними речовинами [1, 9, 11]. Головним параметром, що визначає надмолекулярну структуру аморфно-кристалічного полімеру, є його ступінь кристалічності, тобто співвідношення між змістом полімеру в кристалічній фазі і його загальною масою [11]. Існує декілька методів визначення ступеня кристалічності, серед яких найбільш ефективним і поширеним є рентгенівський метод (метод Дебая–Шеррера). Проте рентгенівський структурний аналіз не завжди характеризується надійністю, що значною мірою викликано відсутністю чіткого визначення самого поняття «ступінь кристалічності» [8, 9]. Рентгенівський метод сприймає як кристалічні області з паралельним розміщенням макромолекулярних ланцюгів, оскільки від них рентгенівські промені розсіваються когерентно, без зміни довжини хвилі. Проте паралельність ланцюгів не може слугувати однозначним критерієм кристалічності полімеру. В аморфних областях також існують ділянки з більш-менш упорядкованим, паралельним розміщенням ланцюгів макромолекул (домени, кластери) [1, 8, 11]. З іншого боку, деякі відносно аморфні ділянки (наприклад, області складання ламеля $\Delta I_{\text{скл}}$, які не входять в кристаліт, рис. 1), що не сприймаються рентгенівським методом як кристалічні, є невід'ємними частинами кристалічних елементів і не можуть вважатися аморфною фазою [9]. Таким чином, дані рентгеноструктурного аналізу можуть серйозно спотворювати дійсну будову полімеру. Формалізм у тлумаченні рентгенограм нерідко призводив до помилкових висновків про будову полімерів [7].

Нами запропоновано принципово новий метод оцінки (але не точного кількісного визначення) ступеня кристалічності полімерів, не лінійно-оптичний, а конкретно — метод генерації другої гармоніки. Цей метод реагує не на паралельність розміщення полімерних ланцюгів, а на симетричність дослі-

джуваного середовища, тобто враховує вищевказані нюанси надмолекулярної будови полімерів. За допомогою методу ГДГ можна оцінювати зміну ступеня кристалічності полімерів, елементарні кристалічні осередки яких не мають центра інверсії (таким чином, він не є універсальним); слід зауважити, що більшість відомих квазікристалічних утворень є ацентричними.

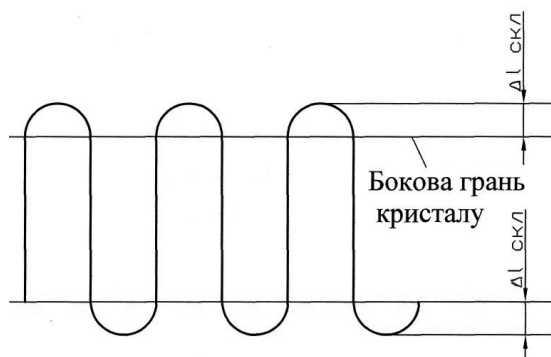


Рис. 1. Структура ламеля ($\Delta l_{\text{скл}}$ — область складання ламеля, в якій порушується паралельне укладання ланцюгів макромолекул)

Важливими перевагами методу ГДГ є безконтактність, тобто його застосування не приводить до руйнування зразка і не супроводжується незворотними змінами в досліджуваному матеріалі, володіє підвищеною чутливістю до фазових переходів.

Через неможливості точного визначення ступеня кристалічності метод ГДГ не в змозі замінити традиційні методи (рентгенівський, електронно-графічний і т. д.), але в поєднанні з ними, а також з акустичними і лінійно-оптичними може слугувати потужним інструментом для дослідження надмолекулярної структури полімерів.

Теоретичне обґрунтування

Взаємодія сильного ($E \rightarrow E_a$, де E — напруженість електричного світлового поля, E_a — напруженість внутріатомного поля) лазерного випромінювання з речовиною описується рівнянням

$$P_i = x_{ij}^{(1)} E_j + x_{ijk}^{(2)} E_j E_k + x_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots,$$

де P_i — поляризація середовища; x — сприйнятливості [5, 10].

Нелінійні сприйнятливості $x_{ijk}^{(2)}$, $x_{ijkl}^{(3)}$ відображають різні процеси нелінійної взаємодії. Наприклад, сприйнятливості $x_{ijk}^{(2)}$ відповідає друга оптична гармоніка 2ω , яка має подвоєну частоту хвилі порівняно із звичайною хвилею ω [5]. За своїми нелінійно-оптичними властивостями всі середовища діляться на кубічні і квадратичні. У квадратичних, до яких відносяться середовища без центра інверсії (асиметричні), можуть збуджуватися нелінійні гармоніки будь-якої парності, у тому числі і друга $x_{ijk}^{(2)}$ [5, 10]. Практично всі молекули, окрім

молекул так званих оптично активних речовин, належать до кубічних середовищ, тоді як значна більшість кристалів (21 клас симетрії з 32) не має центра інверсії (виняток становлять кристали центральних й аксіально-центральных видів симетрії) [2, 5, 10].

Сам факт збудження другої гармоніки в зразку деякого полімеру свідчить про те, що дана речовина є аморфно-кристалічною і відповідний «квазікристалічний» осередок не має центра інверсії (тобто не належить до кристалів центральних й аксіально-центральных видів симетрії). При цьому інтенсивність другої оптичної гармоніки $I_{2\omega}$ (при незмінній інтенсивності вхідного світлового сигналу) залежить від ступеня кристалічності і характеризує її величину. Збільшення (зменшення) ступеня кристалічності полімеру приводить до відповідного збільшення (зменшення) інтенсивності другої гармоніки.

Зазначимо, що сфероліти мають центрально-симетричну форму, але, на наш погляд, не можуть розглядатися як кубічні середовища, оскільки не є структурно однорідними, а складаються з окремих пластинчастих кристалів і аморфних ділянок [1, 9, 11]. Таким чином, якщо кристаліти, що складають сфероліт, не мають центра інверсії, то сфероліт являє собою поєднання кубічної і квадратичної фаз, причому інтенсивність другої гармоніки при цьому залежатиме від вмісту в сфероліті впорядкованих кристалічних областей. В об'ємних зразках з великою кількістю сферолітів $I_{2\omega}$ може значно зменшуватися за рахунок сильного розсіювання світла цими утвореннями, тому бажано використовувати плівкові зразки для дослідження структури методом ГДГ. Цей метод не дозволяє точно визначити ступінь кристалічності полімеру, але дає можливість надійно і досить швидко оцінити зміну вмісту кристалічної ацентричної фази в таких випадках:

- 1) при заміщенні окремих груп атомів іншими або щепленні бічних фрагментів (якщо при цьому можна нехтувати зміною квадратичної діелектричної сприйнятливості кристалічного середовища, що впливає на інтенсивність другої гармоніки);

- 2) при зміні технологічних параметрів процесу виготовлення зразка полімеру з розчину або розплаву (приміром, вивчення залежності ступеня кристалічності від концентрації розчину, температури тощо);

- 3) під час дії на полімер УФ-світла або інших видів випромінювання (наприклад, дослідження структурних змін при зшиванні полімеру);

- 4) при механічній деформації або руйнуванні (приміром, вивчення втомного руйнування кристалів, дослідження процесу рекристалізації під час розтягування зразка);

- 5) в результаті старіння, дії низьких температур і т. ін.

Методом ГДГ можна оцінювати кількість зародків кристалізації в розчині і досліджувати кінетику росту кристалів, а також зворотного процесу – плавлення. За допомогою даного методу можна порівнювати сфероліти на предмет їх дефектності (інтенсивність другої гармоніки буде тим вищою, чим менш дефектний сфероліт). Особливий інтерес, на нашу думку, можуть викликати

дослідження температурних фазових переходів, пов'язаних зі структурною модифікацією кристалічних утворень, оскільки деякі полімери за певних умов утворюють кристали різних класів симетрії [11].

Нами запропонована експериментальна установка для нелінійно-оптичного дослідження полімерів методом ГДГ (рис. 2). Як джерело випромінювання слід використовувати достатньо потужний лазер, наприклад YAG:Nd-лазер з довжиною хвилі 1,058 мкм і потужністю генерації в імпульсі 30 МВт [6]. Плівкові зразки (радімо застосовувати тонкі плівки, нанесені на трафаретну поліамідну сітку) можна досліджувати методом ГДГ як у світлі, що проходить, так і у відбитому світлі, причому другий варіант методу, на наш погляд, є найчутливішим до крупних кристалічних утворень (наприклад, сферолітів), оскільки, як відомо, крупні частинки речовини розсіюють більше світла «вперед», ніж «назад» [4]. Необхідність розміщення зразків у криостаті викликана потребою уникати теплової деструкції.

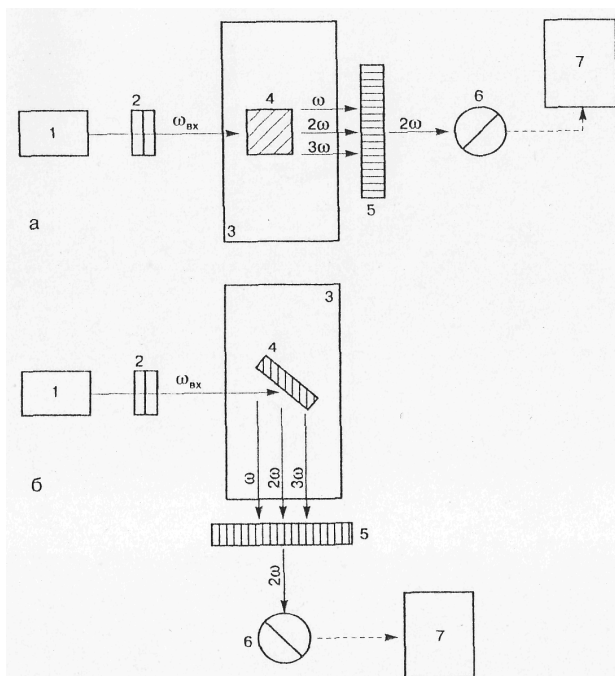


Рис. 2. Експериментальна установка для дослідження ГДГ у зразку полімеру: а — для дослідження об'ємного зразка в світлі, що проходить; б — для дослідження плівкового зразка у відбитому світлі: 1 — лазер; 2 — дві призми Ніколя; 3 — криостат; 4 — досліджуваний зразок; 5 — монохроматор; 6 — фотопомножувач; 7 — мікроЕОМ

Друга оптична гармоніка відділяється за допомогою монохроматора і реєструється фотопомножувачем, підключеним до мікро-ЕОМ через відповідну апаратуру.

Полімери як генератори подвоєних частот мають дуже низьку ефективність. Це пов'язано з неоднорідністю їх структури — наявністю двох фаз і різною орієнтацією пластинчастих кристалітів, унаслідок чого не виконується умова фазового синхронізму [3].

Таким чином, запропоновано метод оцінки зміни ступеня кристалічності полімерів, що базується на явищі збудження другої оптичної гармоніки в полімерах з ацентричною симетрією. Даний метод має певні переваги і недоліки. Головна перевага його в тому, що він зважає на деякі нюанси будови полімерних матеріалів, які не враховуються рентгенівським методом. У поєднанні з іншими методами метод ГДГ може успішно застосовуватися для дослідження надмолекулярної структури полімерних матеріалів.

1. Авраменко В. Л. Реология и прочность полимеров / В. Л. Авраменко, Н. Г. Попова. — К. : УМК ВО, 1989. — 270 с.
2. Аншелес О. М. Начала кристаллографии / О. М. Аншелес. — Л. : Изд-во гос. университета, 1952. — 276 с.
3. Ахманов С. А. Нелинейная оптика / С. А. Ахманов // Физический энциклопедический словарь. — М. : Сов. энцикл., 1984. — С. 458–462.
4. Гуревич М. М. Фотометрия (теория, методы и приборы) / М. М. Гуревич. — Л. : Энергоатомиздат, 1983. — 272 с.
5. Делоне Н. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом / Н. Б. Делоне. — М. : Наука, 1989. — 280 с.
6. Жаботинский М. Э. Лазер / М. Э. Жаботинский // Физический энциклопедический словарь. — М. : Сов. энцикл., 1984. — С. 337–340.
7. Каргин В. А. Избранные труды. Структура и механические свойства полимеров / В. А. Каргин. — М. : Наука, 1979. — 450 с.
8. Слонимский Г. Л. Аморфное состояние // Энциклопедия полимеров / Г. Л. Слонимский. — М. : Сов. энцикл., 1972. — Т. 1. — С. 126–130.
9. Слонимский Г. Л. Надмолекулярная структура полимеров / Г. Л. Слонимский // Энциклопедия полимеров. — М. Сов. энцикл., 1972. — Т. 2. — С. 320–325.
10. Справочник по лазерам: [пер. с англ. с изм. и доп.]. — Т. 2. — М. : Сов. радио, 1978. — 440 с.
11. Тугов И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Костыркина. — М. : Химия, 1989. — 432 с.

НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Предложен новый метод исследования надмолекулярной структуры полимеров, основанный на нелинейно-оптическом явлении генерации второй оптической гармоника в анизотропных средах без центра инверсии. Указаны преимущества и недостатки этого метода, даны практические рекомендации относительно его применения.

NONLINEAR OPTICS FOR RESEARCH НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРІВ

The new method of research of надмолекулярної структури of polymers, based on the nonlinear optical phenomenon of generation of the second optical accordion in anisotropic environments without the center of inversion, is offered. Advantages and lacks of this method are indicated, practical recommendations are given in relation to his application.

Стаття надійшла 14.11.2014