

实验五 偏光显微镜法观察聚合物的结晶形态

一、实验目的

1. 了解偏光显微镜的结构及使用方法。
2. 观察聚合物的结晶形态。
3. 了解结晶条件对晶粒大小的影响。

二、实验原理

球晶的基本结构单元是具有折叠链结构的片晶(晶片厚度在 $100\text{\AA}$ 左右),许多这样的晶片从一个中心(晶核)向四面八方生长,发展成为一个球状聚集体。电子衍射实验证明了在球晶中分子链(C轴)总是垂直于球晶的半径方向,而b轴总是沿着球晶半径的方向。(图1)

分子链的取向排列使球晶在光学性质上是各向异性的,即在不同的方向上有不同的折光率。在正交偏光显微镜下观察时,在分子链平行于起偏器或检偏器的偏振轴方向上,将产生消光现象,因此可以看到球晶特有的黑十字消光图案,称为Maltase十字。(请参看张开主编的“高分子物理”第四章图4—16)

在有的情况下,晶片会周期性的扭转,从一个中心向四周生长(如聚乙烯的球晶),这样,在偏光显微镜中就会看到由此而产生的一系列消光同心圆环。

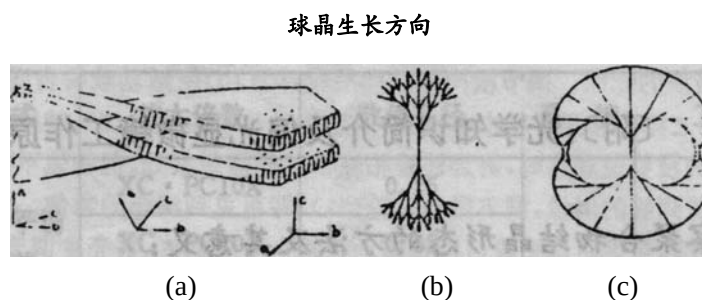


图1 聚乙烯球晶生长示意图

- (a) 晶片的排列与分子链的取向(其中 a、b、c 轴表示单位晶胞在各方向上的取向)
(b) 球晶生长 (c) 长成的球晶

三、实验仪器设备

偏光显微镜及其附件、载破片、盖破片、电炉、可调变压器、控温仪、浴锅、制膜用的载荷。试样(聚丙烯),酒精与少量乙醚的混合液(必要时用)。

四、实验操作步骤

1. 制备样品

聚丙烯(PP)样品的制备:

在已于220°C电炉上恒温的三块载玻片上,各放入少许聚丙烯树脂颗粒,待树脂熔融后,分别加上盖玻片,再加载荷压成膜保温3分钟。将其中的一块置于室温下(最好急冷至室温),结晶2小时(NO.1样)。剩下的两块置于110~120°C电炉上,一块结晶15min取出(NO.2样),另一块结晶2h取出(NO.3样)。

2. 熟悉偏光显微镜的结构及使用方法(参阅本实验附录)。

3. 将制备好的样品放在载物台上,于正交偏振条件下观察球晶形态。记录所观察的现象,并用高分子物理的知识加以讨论。

五、分析讨论题

1. 试解释球晶特有的黑十字消光图案即“Maltase 十字”。

2. 阐述不同结晶条件对所得晶粒大小的影响。

参考文献:

[1] A、V、托博斯基等. 长春应化所译《聚合物科学与材料》第八章. 科学出版社(1977)

[2] J. Bartou, et, al. J. Apply. Polym. Sci. 11: 499 (1967)

[3] 前田松夫乙. 第 21 回高分子讨论会 (1972), 第 2 分册(日)

附： I、光学知识简介

II、偏光显微镜的工作原理

I、光学知识简介

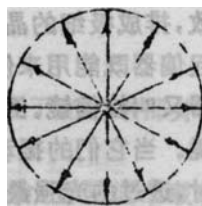
一、电磁波与可见光

电磁波是振动方向相互垂直的电场和磁场向空间的传播，但电场与磁场是眼睛看不见、皮肤感触不到的特殊物质，所以由它们的振动所形成的波的“形状”也是看不见的。从电磁理论与实验知道，电磁波波列上任意一点都必须同时具有电场及磁场两种振动。两种振动的位相相同、方向则相互垂直(电场方向、磁场方向及传播方向三者相互垂直，符合乌莫夫一坡印亨矢量的右手螺旋法则)。一切振动与波动的性质都适用于电磁波。一切电磁波的传播速度在真空中都相同，在空气及其他介质中的传播速度比真空中慢。不过在空气中的和在真空中的速度相差极小，可近似地把它当作相等。同一种频率电磁波的传播速度在不同介质中也是不一样的。

光就是频率或波长在一定范围内的电磁波。通常人的眼睛只能看见在真空或空气中波长为 $4 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5} \text{cm}$ (频率为 $7.5 \times 10^{11} \sim 3.75 \times 10^{11}$ 千周)范围内的一切电磁波。这一范围内的电磁波，通常称作可见光。其中又对波长为 $5.5 \times 10^{-5} \text{cm}$ (频率为 5.45×10^{11} 赫兹)的电磁波最敏感。应该注意的是，这里所说的人眼睛能看见的电磁波并非说人眼能看见它的形状，而是指人眼能感觉出它的存在，对于频率比可见光中紫色光的频率大的电磁波，如紫外线、x射线、 γ 射线等及比可见光中红色光的频率小的电磁波，如红外线、无线电波都是人眼所感觉不出的光。

二、自然光与偏振光

如上所述，光是电磁波，因而是横波。它的传播方向与振动方向垂直。如果我们定义电光的传播方向和电场振动方向所组成的平面叫振动面，那末对于自然光，它的振动方向虽然永远垂直于光的传播方向，但振动面却时时刻刻在改变。在任一瞬间，振动方向在垂直于光的传播方向的平面内可以取所有可能的方向，没有哪个方向占优势。(附图 1 箭头代表振动方向传播方向垂直于纸面)。太阳光及一般的光源发出的光都是自然光。

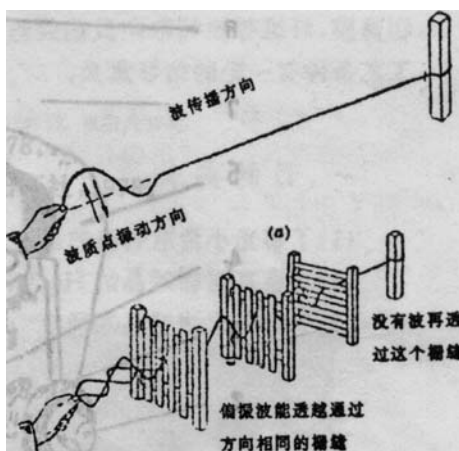


附图 1 自然光的振动情况

自然光那种完全杂乱的横振动是容易加以改变的，如当它穿过某些物质，或在某些物体表面上反射之后，它的电场振动被限制在一个确定的方向上，而其余方向的电场振动都被大大地削弱，或甚至完全消除掉。人们把这种只有一个振动方向(单指电场)的横波，称作线偏振光(或平面偏振光)，又叫非自然光，反过来给自然光一个别号，叫非偏振光。

那么究竟如何来获得偏振光呢？已知一切实际的光源发出的都是自然光，故要获得偏振光只有从改变自然光着手。在这以前我们先来做一个形象的比喻。我们拿着绳子的一头，上下左右极不规则地迅速抖动起来，则得到的波形是不规则的，这就可以跟自然光电场振动方向的杂乱而不规则相比拟。让这样抖动的绳子穿过一个(或几个)直立的栅缝(如附图 2 所示)，则只有与栅缝方向一致的那种竖直振动才能穿过栅缝而继续传播。因此，透过第一个栅缝的绳波已是只在单独一个方向上振动的偏振波了。如果后面的栅缝方向都与第一个的相同，则经过第一个栅缝偏振化的绳波将同样能穿过后面的各个栅缝。若后面有一个栅缝方向与第一个垂直，那末前面栅缝穿出来的偏振波将被该栅缝阻挡。这样组合起来的总体是不透明的，而前者组合的总体不是完全不透明的。尼科耳棱镜或人造偏振片内部的“栅缝”就是起了使自然光变成偏振光的作用。

偏振光的振动方向是由起偏振物质内部的栅缝方向决定的，该方向叫做该物质的偏振轴。偏振轴并不是单独一条直线，而是表示一种方向，其实它也是看不见的。



附图 2 横波的偏振光

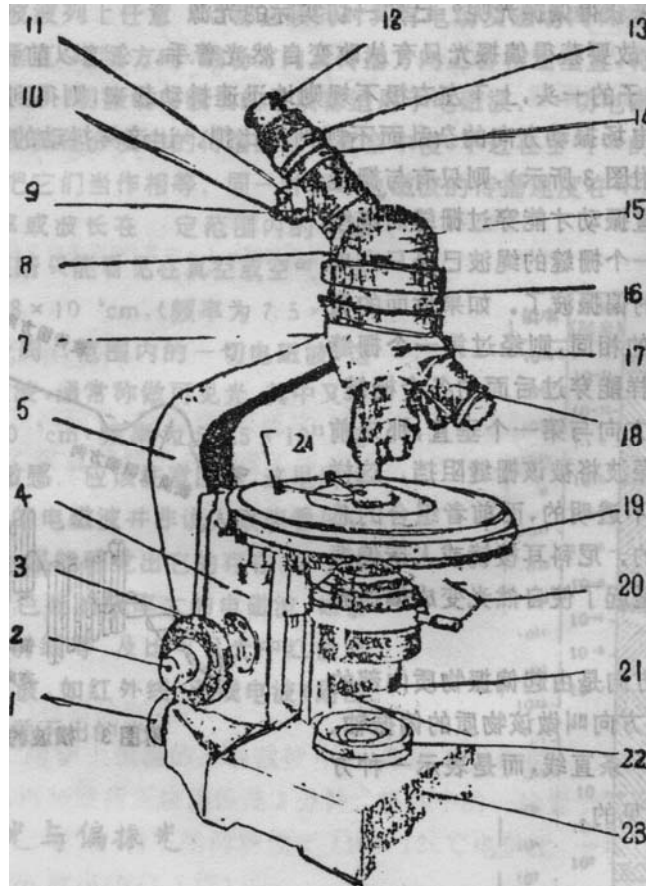
II、偏光显微镜的工作原理

偏光显微镜是利用光的偏振特性对晶体、矿物、纤维等有双折射的物质进行观察研究的仪器。它的成像原理与生物显微镜相似，不同之处是在光路中加入用于观察物镜后焦面产生干涉像的勃氏透镜组以及两组偏振镜——起偏镜和检偏镜。

起偏镜与检偏镜(Polarizer and Analyzer): 能将自然光变成线偏振光的仪器叫做起偏器。通常多用尼科耳棱镜和人造偏振片，故又称它起偏振镜。尼科耳棱镜是用方解石晶体按一定的工艺制成的，当自然光以一定角度入射时，由于晶体的双折射效应，入射光被分成振动方向互相垂直的两条线偏振光——非寻常光e光(不遵守折射定律)和寻常光o光(遵守折射定律)，其中o光被全反射了，而e光射出。人造偏振片是利用某些有机化合物(如碘化硫酸奎宁)晶体的二向色性制成的。把这种晶体的粉末沉淀在硝酸纤维薄膜上，用电磁方法使晶体C轴指向一致，排成极细的晶线，只有振动方向平行于晶线的光才能通过，而成为线偏振光。

起偏器既能用来使自然光变成线偏振光。反过来，又能被用来检查线偏振光，这时它叫做检偏器又叫检偏镜。例如，两个串联放着的尼科耳棱镜，靠近光源的一个是起偏镜，另一个便是检偏镜。当它们的振动方向(偏振轴)平行时，透过的光强最大，而当它们的振动方向(偏振轴)垂直时，透过的光强最弱，这种情况称为“正交偏振”。

偏光显微镜的结构如附图 3 所示。



附图3 偏光显微镜的结构

- | | | | |
|------------|----------------|-----------|-------------|
| 1. 照明灯座 | 2. 微动调焦手轮 | 3. 粗动调焦手轮 | 4. 调焦齿轮箱 |
| 5. 弯臂 | 6. 螺钉 | 8. 制动螺钉 | 9. 勃氏镜手轮 |
| 10. 水平方向调节 | 11. 垂直方向调节器 | 12. 目镜 | 13. 机械筒长调节器 |
| 14. 目镜可变光栏 | 15. 棱镜座 | 16. 检偏镜 | 17. 物镜转换器 |
| 18. 物镜 | 19. 旋转工作台(载物台) | 20. 聚光镜 | 21. 起偏镜 |
| 22. 视场光栏 | 23. 底座 | 24. 标本压板 | |

由光源发出的自然光经起偏镜变为线偏振光后,照射到置于工作台上的聚合物晶体样品上,由于晶体的双折射效应,这束光被分解为振动方向互相垂直的两束线偏振光。这两束光不能完全通过检偏镜,只有其中平行于检偏镜振动方向的分量才能通过。通过检偏镜的这两束光的分量具有相同的振动方向与频率而产生干涉效应。由干涉色的级序可以测定晶体薄片的厚度和双折射率等参数。

在偏振光条件下,还可以观察晶体的形态,测定晶位大小等。

仪器的使用与操作:

1)眼睛通过目镜筒直接观察视场光栏,调节灯座,使光源亮度中心处于光栏中部并且照明均匀,然后固定灯座。

2) 缩小视场光栏，并反复调节孔径光栏，仔细观察，两者中心是否重合，否则调节载物台下聚光镜偏心螺钉。

3) 注意适当上下调节聚光镜对载物台上切片的位置，特别是观察干涉图时，聚光镜若偏离载物台太远以致不能产生干涉图。

4) 使用者在使用前必须调节起偏镜刻度圈处于 90，验偏镜在 0，位置为正交偏光，两者的振动方向分别平行于目镜中十字线。

5) 样品置于载物台上，并用标本压板夹紧。调节粗动及微动调焦手轮至黑十字消光图清晰为止。

参考文献：

[1] 母国光等. 《光学》第 12、13 章. 人民教育出版社(1978)

[2] 王曙. 《偏光显微镜和显微摄影》. 第 3-6 章. 地质出版社(1978)

(执笔人：张玲)