

偏光显微镜法观察聚合物球晶形态

一. 实验目的

1. 了解偏光显微镜的基本结构和原理。
2. 掌握偏光显微镜的使用方法和目镜分度尺的标定方法。
3. 用偏光显微镜观察球晶的形态，估算聚丙烯试样球晶的大小。

二. 实验原理

球晶是高聚物结晶的一种最常见的特征形式。当结晶性的高聚物从熔体冷却结晶时，在不存在应力或流动的情况下，都倾向于生成球晶。

球晶的生长过程如图 21-1 所示。球晶的生长以晶核为中心，从初级晶核生长的片晶，在结晶缺陷点发生分叉，形成新的片晶，它们在生长时发生弯曲和扭转，并进一步分叉形成新的片晶，如此反复，最终形成以晶核为中心，三维向外发散的球形晶体。实验证实，球晶中分子链垂直球晶的半径方向。

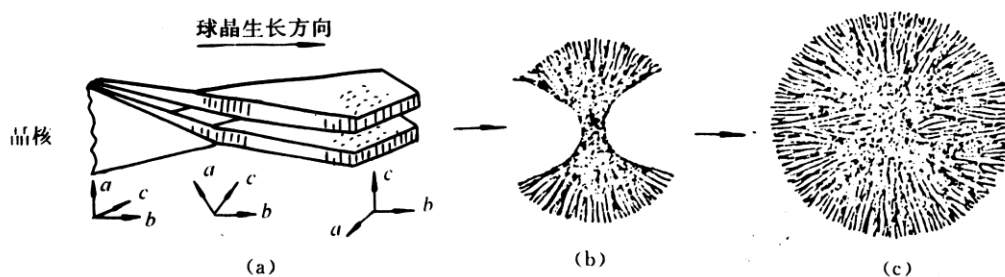


图 21-1 聚乙烯球晶生长的取向

(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

用偏光显微镜观察球晶的结构是根据聚合物球晶具有双折射性和对称性。当一束光线进入各向同性的均匀介质中，光速不随传播方向而改变，因此个方向都具有相同的折射率。而对于各向异性的晶体来说，其光学性质是随方向而异的。当光线通过它时，就

会分解为振动平面互相垂直的两束光，它们的传播速度除光轴外，一般是不相等的，于是就产生两条折射率不同的光线，这种现象称之为双折射。晶体的一切光学性质都是和双折射有关。

偏光显微镜是研究晶体形态的有效工具之一，许多重要的晶体光学研究都是在偏光镜的正交场下进行的，即起偏镜与检偏镜的振动平面相互垂直。在正交偏光镜间可以观察到球晶的形态，大小，数目及光性符号等。

当高聚物处于熔融状态时，呈现光学各向同性，入射光自起偏镜通过熔体时，只有一束与起偏镜振动方向相同的光波，故不能通过与起偏镜成 90° 的检偏镜，显微镜的视野为暗场。

高聚物自熔体冷却结晶后，成为光学各向异向体，当结晶体的振动方向与上下偏光镜振动方向不一致时，视野明亮，就可以观察到晶体，其原因由图 21-2 作简要说明。

图中 **P-P** 代表起偏镜的振动方向，**A-A** 代表检偏镜的振动方向，**N-N**，**M-M** 是晶体内某一切面内的两个振动方向。

由图可知，晶体切面内的振动方向与偏光镜的振动方向不一致，设 **N** 振动方向与偏光镜振动方向 **P-P** 的夹角为 α 。光先进入起偏镜，自起偏镜透出的平面偏光的振幅为 **OB**，光继续射至晶片上，由于切片内两振动方向不与 **P-P** 方向一致，因此要分解到晶体的两振动面中，分至 **N** 方向上光的振幅为 **OD**，分至 **M** 方向上的振幅为 **OE**。自晶片透出的两平面偏光继续射至检偏镜上，由于检偏镜的振动方向与晶体切面内振动方向也不一致，故每一平面偏光都要一分为二，即 **OD** 振幅的光分解为 **OF** 与 **DF** 振幅的光，**OE** 振幅的光分解为 **EG** 和 **OG** 振幅的光。振幅为 **DF** 和 **EG** 的光由于它们的振动方向垂直于检偏镜的振动面，因而不能透过，而振幅为 **OG** 和 **OF** 的光，它们均在检偏镜的振动面，因而能透过。两光波在同一平面内振动，必然要发生干涉，它们的合成波为：

$$Y = OF - OG = OD \sin \alpha - OE \cos \alpha \quad (1)$$

$$OD = OB \cos \alpha$$

$$OB = A \sin \omega t$$

又因晶片内 **N** 和 **M** 方向振动的两光波的速度不相等，折射率也不同，其位相差设为 δ ，则有：

$$OD = OB \cos \alpha = A \sin \omega t \cos \alpha \quad (2)$$

$$OE = OB \sin \alpha = A \sin(\omega t - \delta) \sin \alpha \quad (3)$$

将(2)，(3)代入(1)，经整理得：

$$Y = A \sin 2\alpha \cdot \sin \frac{\delta}{2} \cos \left(\omega t - \frac{\delta}{2} \right) \quad (4)$$

因为合成光的强度与合成光振幅的平方成正比，故由（4）式可得出：

$$I = A^2 \sin^2 2\alpha \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

式中 A 为入射光的振幅， α 是晶片内振动方向与起偏镜方向的夹角，转动载物台可以改变 α ，当 $\alpha = \pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4, 7\pi/4, \dots$ 时，光的强度最大，视野最亮。如果晶体切面内的两振动方向与上下偏光镜的振动方向成 45° 角，即 $\alpha = 45^\circ$ ，此时晶体的亮度最大，当 $\alpha = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, \dots$ 时， $I = 0$ ，视野全黑，如果晶体切面内的振动方向与起偏镜（或检偏镜）的振动方向平行时，即 $\alpha = 0$ ，则晶体全黑，当晶体的轴和起偏镜的振动方向一致时，也出现全黑现象。

在正交偏光镜下，晶体切面上的光的振动方向与 $A-A$ ， $P-P$ 平行或近乎平行，将产生消光或近于消光，固形成分别平行于 $A-A$ ， $P-P$ 的两个黑带（消光影），它们互相正交而构成黑十字，即 Maltese 干涉图。如 21-3，21-4 所示。

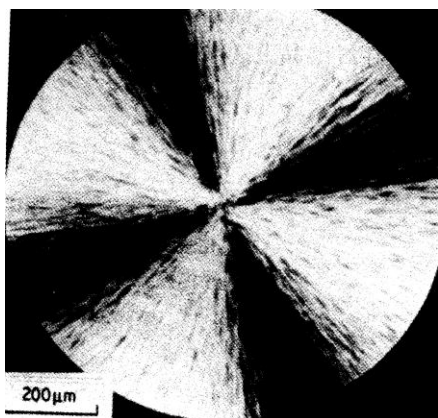


图 21-3 全同立构聚苯乙烯球晶的偏光显微镜照片

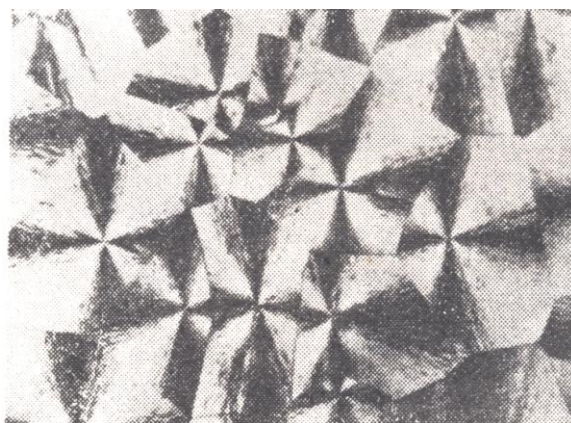


图 21-4 聚乙烯球晶的偏光显微镜照片

用偏光显微镜观察聚合物球晶，在一定条件下，球晶呈现出更加复杂的环状图案，即在特征的黑十字消光图象上还重叠着明暗相间的消光同心圆环。这可能是晶片周期性扭转产生的。如图 21-5 所示



图 21-5 带消光同心圆环的聚乙烯球晶偏光显微镜照片

三. 仪器和试剂

偏光显微镜(如图 21-6 所示)；熔融装置；结晶装置；镊子；载玻片；盖玻片；聚丙烯。

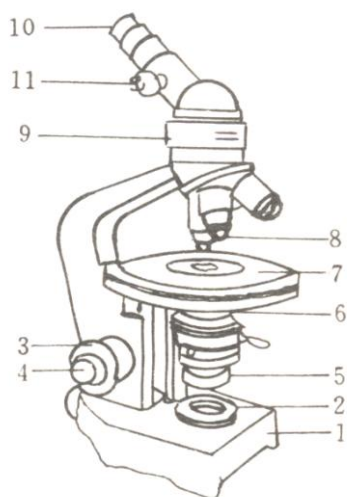


图 21-6 偏光显微镜

1. 仪器底座； 2. 视场光阑（内照明灯泡）； 3. 粗动调焦手轮；
4. 微动调焦手轮； 5. 起偏器； 6. 聚光镜；
7. 旋转工作台（载物台）； 8. 物镜； 9. 检偏器；
10. 目镜； 11. 勃氏镜调节手轮

四. 准备工作

将一载玻片放在 260℃ 的电炉上，在盖玻片上放一小粒聚丙烯样品，待样品熔融，盖上另一盖玻片，压成薄膜。再熔融 1min，迅速转移至 120℃ 的结晶炉内结晶 1 小时待用。

五. 实验步骤

1. 选择合适的放大倍数的目镜和物镜，目镜需带有分度尺，把载物台显微尺放在载物台上，调节焦距至显微尺清晰可见，调节载物台使目镜分度尺与显微尺基线重合。显微尺长 1.00mm，等分为 100 格，观察显微尺 1mm 占分度尺几十格，即可知分度尺 1 格

为多少 mm。

2. 将制备好的样品放在载物台上，在正交偏振条件下观察球晶形态，读出相邻两球晶中心连线在分度尺上所占的格数，将格数乘以 mm/格（已经过显微尺标定）即可估算出球晶直径。

六. 数据处理

画出用偏光显微镜所观察到的球晶形态示意图。

计算球晶直径。

实验记录及报告

实验 21

偏光显微镜法观察聚合物球晶形态

班 级： 姓 名： 学 号：

同组实验者： 实验日期：

指导教师签字： 评 分：

（实验过程中，认真记录并填写本实验数据，实验结束后，送交指导教师签字）

一. 实验过程及数据记录：

样品	熔融温度 (°C)	熔融时间 (min)	结晶温度 (°C)	结晶时间 (min)	物镜倍数	目镜倍数

二. 数据处理：

1. 放大倍数的计算

根据物镜和目镜的放大倍数，计算总的放大倍数

2. 球晶尺寸的计算

显微尺长度 (mm)	分度尺读数 (格)	分度尺比例 (mm/格)	两球晶间距 (格)	球晶直径 (mm)

三. 回答问题及讨论

1. 画出用偏光显微镜所观察到的球晶形态示意图。
2. 结晶温度对球晶尺寸有何影响？
3. 用偏光显微镜观察聚合物球晶形态的原理是什么？