

## ОРИЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛИТОВ В ПЛЕНКЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА. I

*Д. Я. Цваники*

Большинство ориентированных кристаллических полимеров обладает текстурой. Это означает, что отдельные кристаллиты в них расположены не беспорядочно. Расположение кристаллитов таково, что некоторые оси или плоскости у всех кристаллитов оказываются параллельными друг другу. Текстура характерна для большинства волокон и пленок. Свойства многих изделий и, в частности, механические характеристики в значительной мере определяются ориентацией макромолекул и кристаллитов, т. е. зависят от текстуры образца. В зависимости от условий, при которых получен образец, кристаллиты могут быть ориентированы различным образом. При этом возникают разные типы текстур [1].

Очень часто в процессе вытяжки изотропного образца кристаллиты ориентируются таким образом, что какая-либо ось у всех кристаллитов устанавливается по определенному направлению. При этом азимутальные повороты кристаллитов вокруг оси текстуры распределены статистически беспорядочно. Такое расположение кристаллитов называется аксиальной текстурой. Ось текстуры обычно совпадает с направлением оси макромолекулы. Аксиальная текстура наблюдается у естественных и синтетических волокон, у которых макромолекулы направлены вдоль оси волокна. Аксиальная текстура практически никогда не бывает идеально совершенной. В реальных случаях оси кристаллитов не совпадают точно с осью текстуры. Существует определенная дисперсия этих осей около оси текстуры.

В полимерных пленках наряду с аксиальной текстурой встречается и другой тип расположения кристаллитов, который мы будем в дальнейшем называть аксиально-плоскостной текстурой. В случае аксиально-плоскостной текстуры не только одна ось у всех кристаллитов направлена одинаково, но, кроме того, некоторая плоскость, в которой лежит эта ось, у всех кристаллитов параллельна особой плоскости — плоскости текстуры. Если в аксиальной текстуре имеется лишь одно особое направление — направление оси текстуры, то в аксиально-плоскостной текстуре имеется особая ось и особая плоскость. В литературе этот тип текстуры часто называют также биаксиальной или двуосной текстурой. Такое название связано с тем, что в аксиально-плоскостной текстуре две оси всех кристаллитов направлены одинаково. Одна из этих осей является нормалью к особой плоскости. Аксиально-плоскостная текстура обнаружена в пленках полиамида 6—6 [2], в пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [3].

В обоих случаях одним из особых направлений является ось макромолекулы, лежащая в плоскости пленки. Плоскость пленки в свою очередь является особой плоскостью, так как с ней совпадает одна и та же кристаллографическая плоскость всех кристаллитов.

Аксиально-плоскостная текстура также не бывает идеально правильной. Ориентации кристаллитов в пленке определенным образом распределены около основных положений, соответствующих этому типу текстуры. Изучение дисперсии ориентаций в полимерных пленках, обладающих аксиально-плоскостной текстурой, представляет интересную задачу, которая может быть решена методами рентгеноструктурного анализа. Дисперсия ориентаций в пленках ПЭТФ недавно изучалась с помощью ионизационной методики [4]. В этой работе получены характеристики дисперсии ориентаций ряда плоскостей по некоторым направлениям.

Полученные сведения о дисперсии по отдельным направлениям не дают, однако, полной картины ориентации кристаллитов в пленке. Надо отметить, что в случае полимеров, дающих на рентгенограмме весьма широкие рефлексы, которые часто перекрываются друг с другом, ионизационная методика, очевидно, менее пригодна, чем фотографическая. С помощью рентгенограммы можно определить одновременно положение всех рефлексов и более точно выбрать необходимый поворот образца для того, чтобы отделить рефлексы друг от друга.

Для получения полной информации о дисперсии ориентаций кристаллитов наиболее подходящим является метод полюсных фигур. Метод полюсных фигур широко применяется в металловедении для изучения текстур ориентированных образцов металлов и сплавов [5, 6].

Целью настоящей работы является применение метода полюсных фигур для изучения ориентации кристаллитов. В качестве объекта для изучения была выбрана пленка ПЭТФ, обладающая аксиально-плоскостной текстурой \*.

### Ориентация кристаллитов и полюсные фигуры векторов $H_{hkl}$

Полюсной фигурой называется стереографическая проекция распределения в пространстве нормалей к кристаллографической плоскости, т. е. стереографическая проекция распределения векторов  $H_{hkl}$ . Любой вектор  $H_{hkl}$  жестко связан с кристаллитом и для изучения ориентации кристаллитов могут быть использованы различные векторы  $H_{hkl}$ . Поэтому прежде всего необходимо выяснить, какие векторы  $H_{hkl}$  целесообразно отобрать, чтобы получить наиболее отчетливую картину ориентации кристаллитов. Возьмем три взаимно перпендикулярные оси, проходящие через центр кристаллита. Если мы определим с помощью полюсных фигур амплитуды колебаний вокруг каждой из этих трех осей, то тем самым получим полную картину дисперсии ориентаций. Очевидно, что полюсная фигура какого-либо одного вектора  $H_{hkl}$  недостаточна для решения задачи, поскольку с ее помощью можно определить колебания только вокруг двух осей. Повороты вокруг  $H_{hkl}$  при этом остаются неизвестными. Поэтому необходимы полюсные фигуры двух векторов.

Нас интересует аксиально-плоскостная текстура пленок ПЭТФ. В этих пленках особой плоскостью является плоскость пленки и особым направлением — направление растяжения. При этом в особой плоскости стремится расположиться плоскость (100), а в направлении растяжения выстраивается ось макромолекулы [3], т. е. ось с элементарной ячейкой. Ближе всего к этому направлению расположен вектор  $H_{\bar{1}05}$ . Угол между вектором  $H_{\bar{1}05}$  и осью с составляет  $\sim 5^\circ$ . Поскольку дисперсия вектора  $H_{\bar{1}05}$  значительно больше  $5^\circ$ , то мы будем в дальнейшем считать эти направления практически совпадающими. Таким образом, векторы  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$  разбросаны около двух особых направлений — центры распределения совпадают с особыми направлениями. Полюсные фигуры этих векторов могут характеризовать ориентацию кристаллитов в пленке ПЭТФ, обладающей аксиально-плоскостной текстурой. При этом полюсная фигура  $H_{\bar{1}05}$  непосредственно показывает распределение в пространстве осей макромолекул, а вектор  $H_{100}$  перпендикулярен к  $H_{\bar{1}05}$  и может поэтому характеризовать повороты кристаллов вокруг  $H_{\bar{1}05}$ , т. е. вокруг оси макромолекулы. Так как кристаллиты ПЭТФ триклинические, то две полюсные фигуры вообще говоря недостаточны для характеристики ориентаций.

Дело в том, что если полимер с триклинической структурой образует пленку с плоскостной текстурой, то такого рода текстуру образуют четыре группы кристаллитов с различной ориентацией [2]. Случай полимера с триклинической структурой является, конечно, наиболее общим случаем. Количество групп кристаллитов с различной ориентацией в аксиально-плоскостной текстуре может быть меньше четырех, если оси симметрии совпадают с особыми направлениями в текстуре. Это возможно, если полимер обладает более высокой симметрией, чем триклинической.

Если придать кристаллиту все возможные положения векторами  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ , направленными вдоль двух осей текстуры, то возникнут четыре группы, связанные между собой тремя плоскостями симметрии. Одна из этих плоскостей — это плоскость пленки. Другая плоскость перпендикулярна к плоскости пленки и проходит через векторы  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ . Третья плоскость перпендикулярна к двум первым.

\* Образцы пленок получены у Г. Л. Берестневой, которой автор выражает глубокую благодарность.

Если построить полюсные фигуры около этой картины, то векторы  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$  будут иметь по два выхода на конце одного диаметра, векторы, лежащие в плоскостях симметрии, — четыре выхода и векторы общего типа имеют восемь выходов.

Таким образом, полюсные фигуры векторов  $H_{hkl}$ , проходящих по особым направлениям в плоскостной текстуре, содержат по две области, причем форма и размеры этих областей характеризуют ориентацию кристаллов, принадлежащих ко всем группам кристаллитов, имеющимся в пленке. Полюсные фигуры векторов, лежащих в одной из трех взаимно перпендикулярных плоскостей, проходящих через особые направления, состоят из четырех областей. Каждая пара областей характеризует дисперсию ориентаций половины всех кристаллитов. Наконец, полюсные фигуры всех остальных векторов состоят из восьми областей. Каждая пара областей связана с одной группой кристаллитов.

В случае пленок ПЭТФ вектора, которые мы уже рассматривали  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ , проходят по особым направлениям текстуры и, следовательно, их полюсные фигуры должны состоять из двух областей каждая. Рассмотрим теперь вектора  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  и  $H_{\bar{1}03}$ . Вектора  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$  лежат в плоскости ( $hko$ ), которая проходит через  $H_{100}$  перпендикулярно плоскости пленки. Вектор  $H_{\bar{1}03}$  расположен в одной плоскости с  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ . Следовательно, эти три вектора обладают полюсными фигурами, каждая из которых состоит из четырех областей. Из векторов  $H_{hkl}$ , не лежащих в указанных выше трех взаимно перпендикулярных плоскостях, можно отметить  $H_{011}$  и  $H_{\bar{1}12}$ .

Дисперсия ориентаций кристаллитов разных групп может быть различна. Поэтому, в дополнение к полюсным фигурам  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ , характеризующим дисперсию ориентаций всех кристаллитов в пленке, было бы целесообразно построить полюсные фигуры таких векторов, как  $H_{011}$  и  $H_{\bar{1}12}$ , которые дают сведения о дисперсии ориентаций каждой группы кристаллитов в отдельности. Однако попытки построения полюсных фигур  $H_{011}$  и  $H_{\bar{1}12}$  были неудачны. Дело в том, что рефлексы  $\bar{0}\bar{1}1$  и  $\bar{1}\bar{1}2$  и ряд других аналогичных им рефлексов очень слабы на рентгенограмме, поскольку, не учитывая структурный и ряд других факторов, общая интенсивность распределяется у них на восемь рефлексов, в отличие от двух рефлексов  $100$  или четырех рефлексов  $010$ .

Слабые рефлексы трудно использовать для построения полюсных фигур. Кроме того, положение рефлексов  $\bar{0}\bar{1}1$  и  $\bar{1}\bar{1}2$  таково, что по двум сериям рентгенограмм, о которых будет сказано ниже, было трудно найти границы областей на полюсной фигуре. Поэтому полюсные фигуры  $\bar{0}\bar{1}1$  и  $\bar{1}\bar{1}2$  не строились. Вместо них были построены полюсные фигуры  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  и  $H_{\bar{1}03}$ . Соответствующие рефлексы достаточно сильны и их положение таково, что по рентгенограммам уверенно определяются границы полюсных фигур.

Полюсные фигуры  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  и  $H_{\bar{1}03}$  были использованы, во-первых, для проверки основных полюсных фигур  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$  и, во-вторых, для выяснения различий ( тождественности) дисперсий ориентаций кристаллитов, принадлежащих к разным группам.

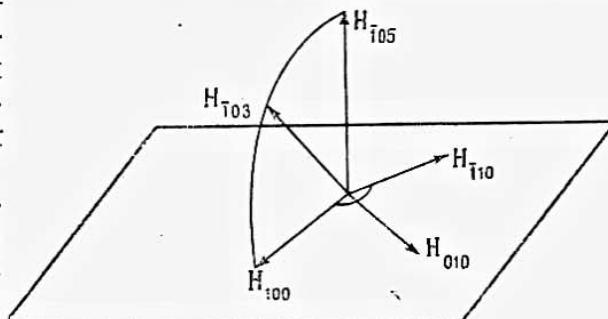


Рис. 1. Расположение векторов  $H_{\bar{1}05}$ ,  $H_{100}$ ,  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  и  $H_{\bar{1}03}$

Таким образом, для построения полюсных фигур были отобраны пять векторов. Два из них являются основными —  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$  и три вспомогательными —  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$ ,  $H_{\bar{1}03}$ . Относительное расположение этих векторов для одного кристаллита показано схематично на рис. 1.

### Методика построения полюсных фигур

Для построения полюсных фигур были использованы две серии рентгенограмм. Рентгенограммы первой серии были сняты с образца пленки, вырезанного вдоль направления растяжки. Вторая серия рентгенограмм снималась с образца, вырезанного в перпендикулярном направлении. Каждая серия состоит из рентгенограмм, снятых при последовательных поворотах образца вокруг собственной оси.

На рис. 2 показано, как вырезались из пленки образцы для съемки рентгенограмм первой и второй серий. Стрелки показывают направления осей, вокруг которых поворачивались образцы. Ось образца оставалась

при этом все время перпендикулярной к падающему пучку лучей. Угловой интервал между двумя соседними положениями образца составлял  $5^\circ$ . Крайними снимками каждой серии являлись два снимка. Один из этих двух снимков получен, когда падающий пучок лучей перпендикулярен плоскости пленки, а другой, — когда рентгеновский пучок параллелен плос-

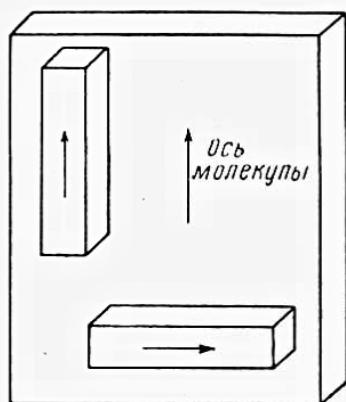


Рис. 2. Образцы для двух серий рентгенограмм, вырезанных из пленки.

Стрелки на образцах указывают направление оси образца

кости пленки. Поскольку образец для съемок первой серии был вырезан вдоль направления растяжки, то при съемках рентгенограмм первой серии это направление оставалось все время перпендикулярным к первичному пучку лучей. При съемках второй серии рентгенограмм угол между направлением растяжки и первичным пучком лучей все время менялся.

Съемка рентгенограмм двух образцов, вырезанных из пленки перпендикулярно друг к другу, прежде всего дала возможность захватить все необходимые рефлексы. Если какой-либо рефлекс не появлялся на одной серии рентгенограмм, так как угол между  $H_{hkl}$  и падающим пучком лучей оставался все время больше  $90^\circ - \theta$ , то другая серия рентгенограмм обязательно содержала этот рефлекс. Большинство рефлексов появлялось на обеих сериях рентгенограмм. Это давало возможность более точно находить границы областей на полюсных фигурах этих рефлексов. Рассмотрим, например, каким образом строились полюсные фигуры 010 и  $\bar{1}10$ .

Векторы  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$  перпендикулярны к  $H_{\bar{1}05}$ , т. е. расположены в плоскости, перпендикулярной к плоскости пленки (рис. 1). Поэтому, в первой серии рентгенограмм рефлексы 010 и  $\bar{1}10$  появляются при соответствующих поворотах образца на экваторе рентгенограмм. Определяя углы, при которых данный рефлекс появляется и исчезает, с помощью сетки Вульфа мы определяем размер области на полюсной фигуре вдоль экватора. Переход ко второй серии рентгенограмм соответствует повороту полюсной фигуры на  $90^\circ$  вокруг оси, проходящей через центр полюсной фигуры. Поэтому на рентгенограммах второй серии рефлексы 010 и  $\bar{1}10$  появляются уже не на экваторе рентгенограммы. Определяя и в этом случае углы, при которых рефлекс появляется и исчезает, мы определяем другой размер области, а именно размер области вдоль ме-

ридиана. Таким образом, две серии рентгенограмм дают нам возможность найти основные размеры области на полюсной фигуре с помощью одинаковой методики. Для независимой проверки полученных результатов были использованы измерения длин рефлексов вдоль дебаевского круга, которые также характеризуют размер полюсной фигуры. Полюсная фигура  $H_{\bar{1}03}$  строилась аналогично полюсным фигурам  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$  с той лишь разницей, что рефлекс  $\bar{1}03$  появлялся на экваторе на рентгенограммах второй серии. Это связано с тем, что вектор  $H_{\bar{1}03}$  расположен в плоскости, перпендикулярной к плоскости  $(hko)$ , в которой расположены векторы  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$  (рис. 1). На рис. 3, а и б показаны рентгенограммы первой и второй серий, на которых отмечен рефлекс  $\bar{1}03$ .

Полюсная фигура  $H_{100}$  строилась также по двум сериям рентгенограмм. При переходе от первой серии ко второй в случае рефлекса 100 область на полюсной фигуре поворачивается на  $90^\circ$  вокруг своего центра. Хотя рефлекс 100 в обеих сериях появлялся на экваторе рентгенограмм, и в этом случае с помощью двух серий рентгенограмм можно определить два размера полюсной фигуры.

Рефлекс  $\bar{1}05$  появляется на экваторе рентгенограмм второй серии. Соответствующая рентгенограмма показана на рис. 4. В первой серии снимков  $H_{\bar{1}05}$  направлен вдоль оси образца и поэтому на сферу отражения попадают лишь те области полюсной фигуры, которые находятся от центра фигуры под углом, большим  $21^\circ$  ( $\theta_{\bar{1}05} = 21^\circ$ ). Поскольку размеры областей на полюсной фигуре  $\bar{1}05$  значительно больше  $20^\circ$ , то рефлекс  $\bar{1}05$  появляется и на рентгенограммах первой серии, что дает возможность определять размеры полюсной фигуры.

Рентгенограмма первой серии, показанная на рис. 3, б, снята когда угол между плоскостью пленки и падающим пучком составляет  $90^\circ - \theta = 69^\circ$ . На рентгенограмме, показанной на рис. 3, б, интересно отметить полукольцо, соединяющее два рефлекса  $\bar{1}05$ . Это полукольцо соответствует, очевидно, сплошному распределению векторов  $H_{\bar{1}05}$  в плоскости пленки.

Таким образом, с помощью рентгенограмм двух серий определялись границы областей на полюсных фигурах векторов  $H_{100}$ ,  $H_{\bar{1}05}$ ,  $H_{100}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  и  $H_{\bar{1}03}$ . Два размера полюсной фигуры по двум сериям рентгенограмм определяются уверенно, если  $H_{hkl}$  лежит в одной из трех отмеченных выше взаимно перпендикулярных плоскостей. Для вектора, лежащего между этими плоскостями, находить границы областей труднее. Так, если угол между  $H_{hkl}$  и плоскостью  $(hko)$  составляет  $45^\circ$ , то из двух серий рентгенограмм мы находим один и тот же размер области. По этой причине было трудно построить полюсные фигуры  $H_{0\bar{1}1}$ ,  $H_{\bar{1}12}$ . Надо отметить, что внутри области на полюсной фигуре плотность распределения векторов  $H_{hkl}$  не является постоянной. По мере удаления от центра полюсной фигуры к краю плотность распределения непрерывно уменьшается.

Для того чтобы оценить изменение плотности распределения, мы определяли для каждой области полюсной фигуры центральную ее часть, где плотность распределения максимальна, и периферию области, где плотность распределения значительно меньше.

Поскольку сравнение интенсивности рефлексов на разных рентгенограммах проводилось визуально, то для получения уверенных результатов каждая серия рентгенограмм снималась дважды и, кроме того, отдельно повторялись наиболее интересные снимки. Поэтому построение полюсных фигур по двум сериям рентгенограмм пленок является, вообще говоря, весьма трудоемким процессом.

В следующей статье проводится подробное рассмотрение построенных

с помощью описанной выше методики полюсных фигур векторов  $H_{100}$ ,  $H_{\bar{1}05}$ ,  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  и  $H_{\bar{1}03}$ .

Автор выражает благодарность А. И. Проскуриной за помощь в съемке рентгенограмм.

### Выводы

1. Для изучения ориентации кристаллитов в пленках ПЭТФ, обладающих аксиально-плоскостной текстурой, целесообразно построить полюсные фигуры ряда векторов  $H_{hkl}$ , являющихся нормалями к кристаллографическим плоскостям. Для этой цели отобраны пять векторов  $H_{100}$ ,  $H_{\bar{1}05}$ ,  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$ ,  $H_{\bar{1}03}$ . Два вектора являются основными —  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ . Их полюсные фигуры, состоящие из двух областей, характеризуют ориентацию всех кристаллитов в пленке. Полюсные фигуры  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  и  $H_{\bar{1}03}$  состоят из четырех областей, причем каждая пара областей характеризует ориентацию половины всех кристаллитов.

2. Описана методика построения полюсных фигур с помощью рентгенограмм пленок ПЭТФ. Две серии рентгенограмм, полученные с образцов, вырезанных вдоль и поперек направления оси вытяжки, дали возможность получить все необходимые рефлексы и найти размеры областей на полюсных фигурах.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 VIII 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехгеоиздат, 1952.
2. C. W. Bunn, E. V. Garner, Proc. Roy. Soc., London, A189, 39, 1947.
3. W. J. Dulmage, A. L. Geddes, J. Polymer Sci., 31, 499, 1958.
4. C. J. Helfeling, R. L. Burton, J. Polymer Sci., 47, 289, 1960.
5. Г. С. Жданов, Исследование кристаллических ориентировок в металлах и сплавах методом полюсных фигур, Цветметиздат, 1934.
6. C. Vagett, Structure of Metals, New York, 1957.

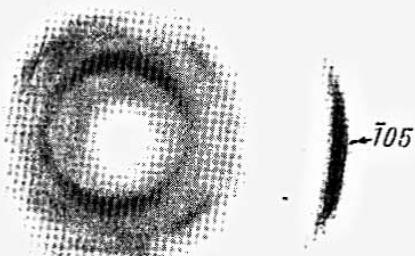
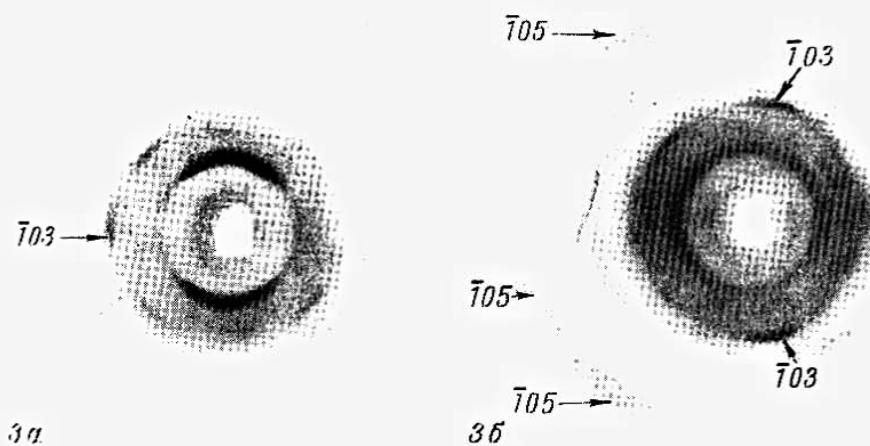
---

## ORIENTATION OF CRYSTALLITES IN A POLYETHYLENETEREPHTHALATE FILM. I

D. Ya. Tsvankin

### Summary

The procedure has been described for the construction of pole figures from x-rayograms of polyethyleneterephthalate films possessing axial-planar structure. The pole figures of the vectors coinciding with particular directions in the structure —  $H_{100}$  and  $H_{\bar{1}05}$  consist of two regions. The shape and size of these regions characterize the orientations of all crystallites in the film. The pole figures of the vectors lying in one of three mutually perpendicular regions passing through  $H_{100}$  and  $H_{\bar{1}05}$  consist of four regions. Each pair of regions characterizes the orientation of half of the crystallites. Such vectors are  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  and  $H_{\bar{1}03}$ . Vectors which do not lie in these planes possess pole figures consisting of eight regions. Each pair of regions characterizes the orientation of one of the four groups of crystallites which constitute the film with axial-planar structure. In order to construct the pole figures five of the vectors were selected;  $H_{100}$ ,  $H_{\bar{1}05}$ ,  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  and  $H_{\bar{1}03}$ . The pole figures were constructed with the aid of two series of x-ray photographs. The specimens for these series were cut along and across the direction of the stretch axis.



4

Рис. 3. Рентгенограммы второй (*a*) и первой (*b*) серии:  
*a* — отмечен рефлекс  $\bar{1}03$ , *b* — отмечен рефлекс  $\bar{1}03$  и  $\bar{1}05$

Рис. 4. Рентгенограмма второй серии.

Отмечен рефлекс 105