

ОРИЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛИТОВ В ПЛЕНКЕ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА. II

Д. Я. Цванкин

Полюсные фигуры

Для изучения ориентации кристаллитов в полимерах наиболее подходящим методом является построение полюсных фигур ряда векторов  $H_{hkl}$ . С помощью полюсных фигур можно определить тип текстуры и найти дисперсию ориентаций кристаллитов.

Для изучения дисперсии ориентаций кристаллитов в пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ) были выбраны пять векторов  $H_{100}$ ,  $H_{\bar{1}05}$ ,  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}\bar{1}0}$  и  $H_{\bar{1}03}$ . Два из них направлены по особым направлениям текстуры  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ .  $H_{100}$  направлен по перпендикуляру к плоскости пленки, а направление  $H_{\bar{1}05}$  совпадает с направлением оси макромолекулы. Методика построения полюсных фигур по рентгенограммам пленок ПЭТФ описана в предыдущей статье [1]. Рассмотрим теперь, какой вид имеют полюсные фигуры этих пяти векторов. Полюсные фигуры двух основных векторов  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$  изображены вместе на рис. 1, а. Полюсные фигуры других векторов показаны на рис. 1, б, в, г.

Заштрихованные места на этих рисунках показывают области распределения векторов, характеризуют дисперсию векторов около основных направлений. Двойной штриховкой на этих рисунках обозначены места, где плотность распределения максимальна. Это области вблизи центра полюсных фигур. На рис. 1, а полюсные фигуры  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$  изображены таким образом, что плоскость проекции и плоскость пленки перпендикулярны друг к другу. Плоскость пленки пересекает плоскость проекции по меридиану, проходящему через центр полюсной фигуры. Ось растяжения направлена в полюс проекции. Этот полюс является центром распределения для  $H_{\bar{1}05}$ . Как видно из рис. 1, а, полюсная фигура  $H_{\bar{1}05}$  сильно вытянута вдоль меридиана, т. е. вдоль плоскости пленки. В направлении, перпендикулярном к плоскости пленки, размеры полюсной фигуры значительно меньше. Так, размеры центральной зоны максимальной плотности вдоль меридиана —  $10^\circ$ , а в поперечном направлении вдвое меньше —  $5^\circ$ . Что касается размеров всей полюсной фигуры, то вдоль меридиана основная часть полюсной фигуры доходит до  $30^\circ$ . Кроме этого, имеется практически сплошное распределение векторов  $H_{\bar{1}05}$  вдоль всего меридиана. Это непрерывное распределение показано на рис. 1, а в виде узкой полоски вдоль центрального меридиана полюсной фигуры. В направлении, перпендикулярном к плоскости пленки, размеры полюсной фигуры составляют приблизительно  $10^\circ$ . Сплошное распределение  $H_{\bar{1}05}$  в плоскости пленки иллюстрируется рентгенограммой, показанной на рис. 3, б предыдущей статьи.

Полюсная фигура  $H_{100}$ , показанная на том же рис. 1, а, что и полюсная фигура  $H_{\bar{1}05}$ , тоже характеризует несферичное распределение вект-

ров  $H_{100}$  около центрального направления — нормали к пленке. Зона максимальной плотности вдоль экватора вытянута на  $15^\circ$ , а в перпендикулярном направлении только на  $8^\circ$ . Размеры всей полюсной фигуры таковы: вдоль экватора  $35—40^\circ$ , в перпендикулярном направлении —  $17^\circ$ .

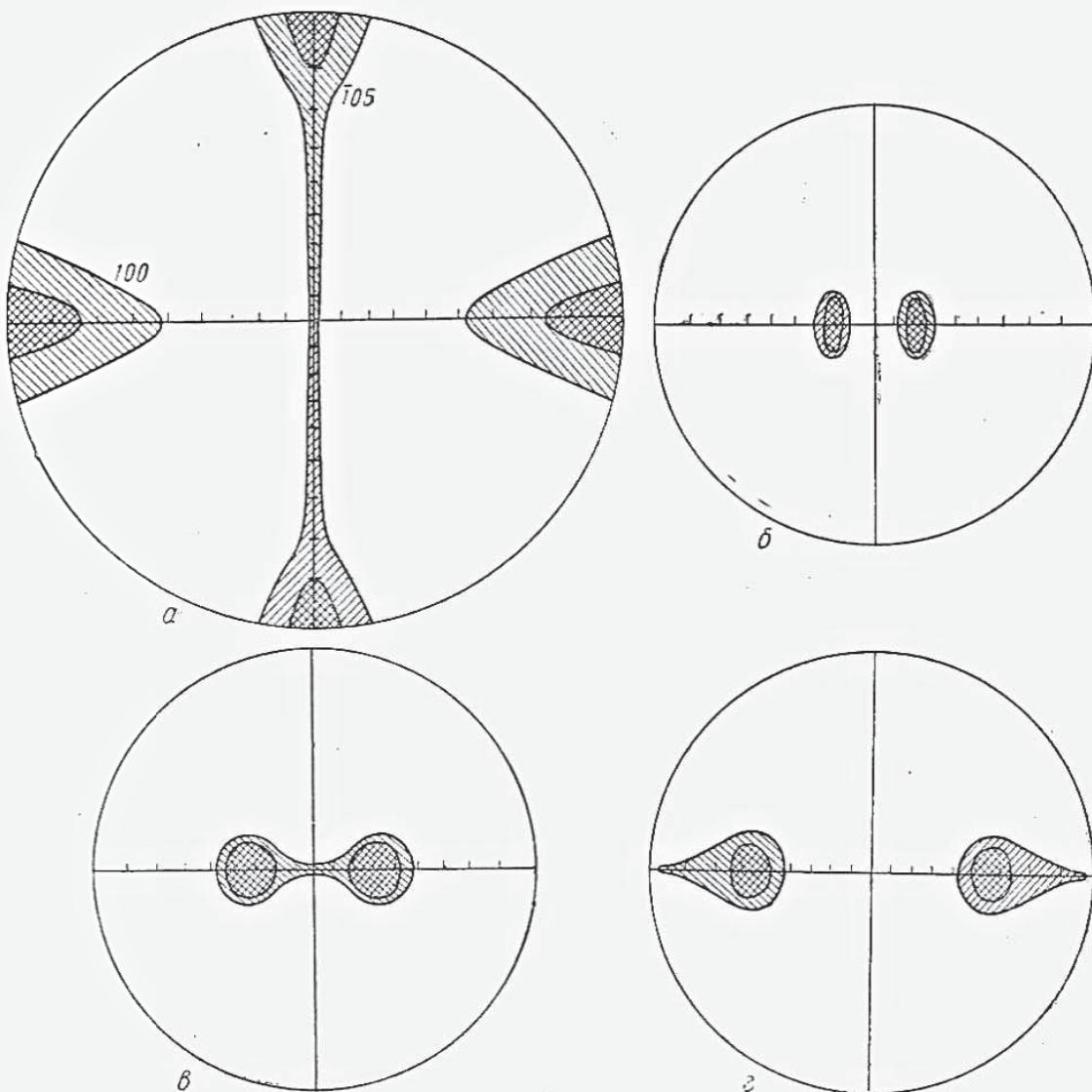


Рис. 1. Полюсные фигуры: *a* —  $H_{105}$  и  $H_{100}$ ; *б* —  $H_{103}$ ; *в* —  $H_{010}$ ; *г* —  $H_{110}$

Полюсная фигура  $H_{103}$  показана на рис. 1, б. На этом рисунке плоскость пленки также пересекает плоскость проекции по меридиану, однако ось молекулы выведена не в полюс, а в центр полюсной фигуры. Для сопоставления с полюсными фигурами  $H_{100}$  и  $H_{105}$  полюсную фигуру  $H_{103}$  надо повернуть на  $90^\circ$  так, чтобы ось молекулы была направлена в полюс проекции. Полюсная фигура  $H_{103}$  также несферична. В направлении, перпендикулярном к плоскости пленки, т. е. вдоль экватора полюсной фигуры, дисперсия векторов  $H_{103}$  значительно меньше, чем в перпендикулярном направлении.

Размеры центральной зоны вдоль экватора  $5^\circ$  и в поперечном направлении  $10^\circ$ . Вся полюсная фигура на экваторе доходит до  $10^\circ$  и в другом направлении до  $15^\circ$ .

Полюсные фигуры  $H_{010}$  и  $H_{110}$ , изображенные на рис. 1, в и г, построены в той же проекции, что и полюсные фигуры  $H_{100}$  и  $H_{105}$ , т. е. таким образом, что ось растяжения направлена в полюс проекции. Цент-

ральные зоны максимальной плотности на обеих полюсных фигурах представляют собой приблизительно правильные круги с радиусом  $10-12^\circ$ . Вся полюсная фигура состоит из круга радиуса  $15-17^\circ$  и длиной области распределения векторов вдоль экватора, кончающейся на угловом расстоянии в  $30-32^\circ$  от центра области на полюсной фигуре.

Наиболее интересной особенностью полюсных фигур  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$  является то, что каждая область в отдельности на этих полюсных фигурах не обладает центром симметрии, так как зоны меньшей плотности вытянуты вдоль экватора лишь в одну сторону от центра области. У близко расположенных областей на полюсной фигуре  $H_{010}$  эти «хвосты» распределения соединяются друг с другом, так что образуется одна сплошная область распределения. На полюсной фигуре  $H_{\bar{1}10}$  центры областей отстоят дальше друг от друга и края областей не перекрываются друг с другом. Распределение векторов  $H_{010}$  вдоль экватора полюсной фигуры хорошо согласуется с кривыми распределения интенсивности, полученными с помощью ионизационного метода [2].

Остановимся теперь на вопросе о количестве областей, из которых состоят полюсные фигуры различных векторов.

Из рис. 1, б, в, г, где показаны полюсные фигуры векторов  $H_{\bar{1}03}$ ,  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$ , видно, что эти полюсные фигуры состоят как будто из двух областей. Как следует из предыдущего рассмотрения [1], полюсные фигуры этих векторов должны состоять из четырех областей каждая, в отличие от полюсных фигур  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ , которые должны иметь лишь по две области. Из рис. 1, а видно, что построенные полюсные фигуры  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$  действительно имеют по две области. Что касается векторов  $H_{\bar{1}03}$ ,  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$ , то в выбранной проекции области попарно накладываются друг на друга. Если бы мы изменили проекцию, т. е. для векторов  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$  ось растяжки направили бы в центр проекции, а для  $H_{\bar{1}03}$  эту ось направили в полюс проекции, то различные области не проектировались одна на другую и на полюсных фигурах изображались бы четыре области.

Представляет интерес сравнение размеров различных полюсных фигур по некоторым основным направлениям. Заметим, что при прочих равных условиях размер полюсной фигуры зависит от интенсивности соответствующего рефлекса и от длины вектора  $H_{hkl}$ . Зависимость от длины вектора  $H_{hkl}$  была исключена при построении таким образом, что все размеры полюсных фигур были приведены к длине вектора  $H_{100}$ . Если обозначить через  $\alpha_1$  угол, измеренный с помощью рентгенограмм и характеризующий некоторый размер области на полюсной фигуре  $H_{hkl}$ , то приведенный угол  $\alpha_2$  будет равен  $\alpha_2 = \alpha_1 (H_{100}/H_{hkl})$ .

Полюсные фигуры  $H_{010}$ ,  $H_{\bar{1}10}$  и  $H_{\bar{1}03}$  строились с использованием величин приведенных углов  $\alpha_2$ . Что касается интенсивности рефлекса на рентгенограмме пленки, обладающей плоскостной ориентацией, то она зависит в свою очередь как от величины структурного фактора, так и от числа областей на полюсной фигуре данного вектора  $H_{hkl}$ . Поэтому влияние интенсивности рефлекса на величину полюсной фигуры учесть практически невозможно. Это объясняет расхождение в размерах полюсных фигур различных рефлексов. Сравним размеры полюсных фигур по двум направлениям: по окружности стереографической проекции и по ее экватору. Выберем при этом тот тип проекции, когда ось растяжения направлена в полюс проекции.

Вдоль окружности стереографической проекции можно сравнить размеры полюсных фигур  $H_{\bar{1}05}$ ,  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}03}$ . Размер центральной зоны и всей полюсной фигуры соответственно составляет для  $H_{100}$  — 8 и  $17^\circ$ , для  $H_{\bar{1}05}$  — 5 и  $10^\circ$  и для  $H_{\bar{1}03}$  — 5 и  $10^\circ$ .

По другому направлению вдоль экватора проекции сравним размеры

полюсных фигур  $H_{100}$ ,  $H_{-110}$  и  $H_{010}$ . Получим, что размеры центральной зоны и области меньшей плотности распределения таковы —  $H_{100} = 15$  и  $40^\circ$ ,  $H_{010} = 10$  и  $30^\circ$ ,  $H_{-110} = 10$  и  $30^\circ$ .

Как видно из приведенных данных, размеры центральных зон и зон с пониженной плотностью у различных векторов приблизительно совпадают. Размеры областей на полюсной фигуре  $H_{100}$  несколько больше, чем у других векторов. Это объясняется тем, что рефлекс 100 является наиболее интенсивным. Кроме того, полюсная фигура  $H_{100}$  состоит лишь из двух областей, в отличие от полюсных фигур  $H_{010}$ ,  $H_{-110}$  и  $H_{-103}$ . Можно отметить также, что размеры области на полюсной фигуре  $H_{-105}$  вдоль окружности такие же, как и у  $H_{-103}$ , хотя структурный фактор рефлекса 105 меньше, чем у 103. Этот факт также объясняется тем, что на полюсной фигуре  $H_{-103}$  вдвое больше областей, чем на полюсной фигуре  $H_{-105}$ .

Сравним теперь форму областей на полюсных фигурах различных рефлексов.

Как отмечалось выше, полюсные фигуры основных векторов  $H_{100}$  и  $H_{-105}$  представляют собой вытянутые эллипсы. На полюсной фигуре  $H_{-105}$  длинные оси этих эллипсов сливаются друг с другом, образуя сплошное распределение вдоль центрального меридиана. Большая ось у эллипса  $H_{100}$  расположена вдоль экватора, а у  $H_{-105}$  вдоль центрального меридиана. Размеры этих осей независимы друг от друга. Короткие оси эллипсов расположены вдоль окружности проекции и их величины мы только что сравнивали между собой. Области на полюсной фигуре  $H_{-103}$  тоже не симметричны. Они вытянуты в направлении приблизительно перпендикулярном к экватору полюсной фигуры (рис. 1, б) или к окружности полюсной фигуры, если ее повернуть на  $90^\circ$ . Такого рода асимметрия согласуется с эллипсоидальной формой областей на полюсных фигурах  $H_{100}$  и  $H_{-105}$ , поскольку эти области также вытянуты в направлении, перпендикулярном к окружности полюсной фигуры. На полюсных фигурах  $H_{010}$  и  $H_{-110}$  области распределения, сильно вытянутые вдоль экватора в одну сторону от центра, соответствуют большой протяженности полюсной фигуры  $H_{100}$  вдоль экватора. Однако в отличие от  $H_{100}$  основные части полюсных фигур  $H_{010}$  и  $H_{-110}$  представляют собой круги, а не эллипсы.

Этот факт объясняется тем, что полюсные фигуры  $H_{-110}$  и  $H_{100}$  вытянуты вдоль меридиана, аналогично полюсной фигуре  $H_{-105}$ . Большая область дисперсии вдоль экватора в соответствии с распределением векторов  $H_{100}$ , а также большая область дисперсии вдоль меридиана, как у  $H_{-105}$ , приводит к тому, что основная часть полюсных фигур  $H_{100}$  и  $H_{-110}$  представляет собой круг с приблизительно равной дисперсией по всем направлениям.

Таким образом, сравнение различных полюсных фигур показывает, что их форма и размеры по различным направлениям сравнительно не плохо соответствуют друг другу.

### Ориентация кристаллитов

Мы отмечали уже, что для характеристики ориентацией всей совокупности кристаллитов в пленке с плоскостной текстурой необходимо построить полюсные фигуры двух векторов. Этими двумя векторами в нашем случае являются  $H_{-105}$  и  $H_{100}$ . Полюсные фигуры трех остальных векторов  $H_{-103}$ ,  $H_{010}$  и  $H_{-110}$  были построены с целью, во-первых, выяснить особенности ориентации разных групп кристаллитов и, во-вторых, с целью проверки размеров и формы основных полюсных фигур  $H_{-105}$  и  $H_{100}$  по другим полюсным фигурам. Полюсные фигуры  $H_{-105}$  и  $H_{100}$ , изображенные на рис. 1, а, характеризуют ориентацию всех кристаллитов в пленке, поскольку их направления совпадают с особыми направлениями в пло-

скостной текстуре и являются общими для всех кристаллитов. Оба вектора перпендикулярны друг к другу. Поэтому дисперсию векторов  $H_{100}$  вдоль экватора (рис. 1, а) можно представить себе как разброс векторов  $H_{100}$  вокруг вектора  $H_{\bar{1}05}$ . Точно таким же образом дисперсию  $H_{\bar{1}05}$  вдоль центрального меридиана, т. е. вдоль плоскости пленки можно описать, как разброс  $H_{\bar{1}05}$  вокруг  $H_{100}$ .

Дисперсия  $H_{\bar{1}05}$ , т. е. оси макромолекулы, в плоскости пленки и распределение векторов  $H_{100}$  по экватору полюсной фигуры являются независимыми друг от друга. Они в основном и характеризуют ориентацию кристаллитов в пленке. Если представить себе, что разброс направлений кристаллитов вокруг  $H_{100}$  или вокруг  $H_{\bar{1}05}$  являются как бы частью от полного вращения вокруг этих направлений, то дисперсии  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$  можно описать как совокупность двух неполных аксиальных текстур, осями которых являются два этих вектора.

Аксиально-плоскостная текстура, таким образом, состоит из двух неполных аксиальных текстур, осями которых являются два особых направления в плоскостной текстуре. При этом дисперсия  $H_{\bar{1}05}$  значительно больше дисперсии  $H_{100}$ . Как уже отмечалось, оси макромолекул проходят практически по всем направлениям в плоскости пленки, в то время как в плоскости, перпендикулярной плоскости пленки, дисперсия не превышает  $10^\circ$ . Дисперсия  $H_{100}$  меньше, чем  $H_{\bar{1}05}$ , поскольку максимальное отклонение  $H_{100}$  от правильного положения достигает  $40^\circ$ . Интересной особенностью дисперсии  $H_{100}$ , т. е. разброса кристаллитов вокруг  $H_{\bar{1}05}$ , является то, что направление этих разбросов различно у разных групп кристаллитов. Эта особенность выявляется из сравнения полюсной фигуры  $H_{100}$  с полюсными фигурами  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$ . Напомним, что если полюсная фигура  $H_{100}$  характеризует дисперсию всех кристаллитов в образце, то две области на полюсных фигурах  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$  относятся к разным группам кристаллитов. Эти две области вытянуты вдоль экватора в разные стороны — рис. 1, в, г. Это показывает, что разные кристаллиты по-разному разбросаны вокруг  $H_{\bar{1}05}$ .

На рис. 2 показаны четыре группы кристаллитов, из которых состоит пленка ПЭТФ, обладающая плоскостной текстурой. Стрелки, находящиеся сверху кристаллитов, показывают повороты вокруг  $H_{\bar{1}05}$ . Эти повороты связаны с дисперсией вдоль экватора на полюсных фигурах  $H_{100}$ ,  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$ . Они различны у различных групп кристаллитов. Двуконечные стрелки на передней грани кристаллитов характеризуют повороты вокруг  $H_{100}$  или дисперсию  $H_{\bar{1}05}$  вдоль центрального меридиана. Эти стрелки характеризуют дисперсию осей макромолекул в плоскости пленки.

Для полной картины разброса в ориентациях кристаллитов следует указать повороты кристаллитов вокруг третьей оси, которая должна быть перпендикулярна обоим векторам  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ . Разброс поворотов вокруг этой оси характеризуется дисперсией векторов  $H_{\bar{1}05}$  и  $H_{100}$  по окружности полюсной фигуры. Дисперсия в этом направлении составляет  $10-15^\circ$ . Она значительно меньше разброса вокруг  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$  и поэтому не указана на рис. 2.

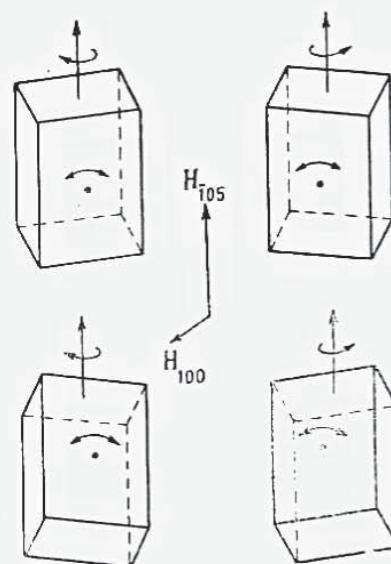


Рис. 2. Дисперсия ориентаций кристаллитов в пленке полиэтилентерефталата

Таким образом, сведения, полученные с помощью полюсных фигур, дают возможность оценить дисперсию ориентацией кристаллитов в пленке, обладающей аксиально-плоскостной текстурой. Изучение полюсных фигур различных векторов  $H_{hkl}$  позволяет характеризовать ориентацию разных групп кристаллитов и изучить дисперсию по различным направлениям в текстуре.

Автор выражает искреннюю благодарность А. И. Китайгородскому за интерес к работе и ряд ценных советов.

### Выводы

1. Для изучения ориентации кристаллитов в пленках ПЭТФ, обладающих аксиально-плоскостной текстурой, построены полюсные фигуры ряда векторов  $H_{hkl}$ .

Полюсная фигура  $H_{\bar{1}05}$ , характеризующая распределение осей макромолекул, состоит из областей, вытянутых вдоль центрального меридиана проекции, совпадающего с плоскостью пленки. Полюсная фигура  $H_{100}$  состоит из эллипсов, длинные оси которых направлены вдоль экватора проекции. Основная часть полюсных фигур  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$  состоит из кругов. Кроме этого, имеется распределение этих векторов вдоль экватора в одну сторону от центров областей.

2. Полюсная фигура  $H_{\bar{1}05}$  показывает, что, хотя ориентации основной части макромолекулы близки к одному направлению, небольшая группа макромолекул распределена практически по всем направлениям в плоскости пленки. Из сравнения полюсной фигуры  $H_{100}$  с полюсными фигурами  $H_{010}$  и  $H_{\bar{1}10}$  следует, что половина кристаллитов повернута вокруг  $H_{\bar{1}05}$  в одну сторону, а другая половина — в другую сторону. Амплитуда разброса достигает  $40^\circ$ . Разброс вокруг третьей оси, перпендикулярной  $H_{100}$  и  $H_{\bar{1}05}$ , значительно меньше и составляет  $10—15^\circ$ .

Таким образом, плоскостная текстура состоит как бы из двух неполных аксиальных текстур, осями которых являются ось макромолекулы и нормаль к плоскости пленки.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 VIII 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 5, 123, 1963.
2. C. J. Heffelfinger, R. L. Burton, J. Polymer Sci., 47, 289, 1960.

## ORIENTATION OF CRYSTALLITES IN A POLYETHYLENETEREPHTHALATE FILM. II

D. Ya. Tsvankin

### Summary

The procedure for constructing pole figures from x-ray photographs has been described in the previous communication. The pole figures  $H_{100}$ ,  $H_{\bar{1}05}$ ,  $H_{010}$  and  $H_{\bar{1}10}$  (Fig. 1, a — g) have been so depicted that the plane of the projection is perpendicular to the plane of the film and the axis of the macromolecule is directed to the pole of the projection. On Fig. 2 which shows the pole figure  $H_{\bar{1}03}$  the axis of the macromolecule has been passed through the center of the projection. For the complete description of the crystallite orientation it is sufficient to determine the dispersion of the directions of the macromolecular axes and find the value for the rotation about this axis. It follows from the pole figure  $H_{\bar{1}05}$  that the axes of the macromolecules are distributed mainly in the plane of the film. From a comparison of the pole figures  $H_{\bar{1}00}$ ,  $H_{100}$  and  $H_{\bar{1}10}$  it follows that half the crystallites turn about  $H_{\bar{1}05}$  in one direction and the other half in the other direction (Fig. 2). Hence the dispersion in orientation resolves mainly to rotation about  $H_{\bar{1}05}$ , i. e. to the orientation of the macromolecules in the plane of the film and to rotations about the axis of the macromolecule. The axial planar structure comprises, as it were, two incomplete axial structures, the axes of which are the axis of the macromolecule and the normal to the plane of the film.