

УДК 678.01:53:678.674

**ОСОБЕННОСТИ ОРИЕНТАЦИОННОГО НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОРЯДКА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ
СФЕРОЛИТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

*В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, Р. С. Зурабян,
Э. С. Эдилян, С. Я. Френкель*

При поляризационно-дифрактометрическом изучении [1] процесса деформации полиэтилена средней плотности (ПЭСР) наблюдались следующие изменения картин малоуглового рассеяния света. При малых степенях удлинения (порядка 50%) происходит деформация сферолита без его разрушения, что проявляется в изменении направления максимального рассеяния при H_v -поляризации [2]. В области деформации от 50 до 200—300% картина рассеяния претерпевает резкие изменения, принимая вид двух слоевых линий, что авторами работы [1] связывается с переходом от сферолитного к некоторому другому надмолекулярному порядку, называемому авторами «фибрилярным». Дальнейшее растяжение пленок ПЭСР уменьшает интенсивность этих слоевых линий и приводит в конце концов к их слиянию, что соответствует рассеянию от бесконечно длинных одинаковых рассеивающих элементов. Отжиг пленок ПЭСР, деформированных до 50%, приводит к полному восстановлению исходной «сферолитовой» H_v -дифрактограммы. При отжиге в свободном состоянии более вытянутых пленок появляются новые рефлексы рассеяния, интенсивность и азимутальное расположение которых зависят от температуры отжига и степени предварительного растяжения. Появление этих рефлексов связывается [1] с развитием нового надмолекулярного порядка, элементы которого могут иметь ориентацию, перпендикулярную направлению предварительного растяжения.

В настоящей работе предпринята попытка объяснить некоторые особенности ориентационного надмолекулярного порядка, возникающего при деформации и отжиге пленок полиэтилена, связи его с исходной сферолитной организацией и механическим поведением пленки в целом. В качестве объекта исследования был выбран полиэтилен высокого давления (ПЭВД), в котором, как выяснилось, все особенности поведения при деформации, выявленные в работе [1], проявляются особенно четко.

Экспериментальная часть

Молекулярный вес образца ПЭВД составлял 20 000—25 000. Пленки толщиной 250—300 мк готовили плавлением гранул полимера под незначительным давлением при 190° с последующим охлаждением, режим которого определял радиус образующихся сферолитов. При охлаждении расплава со скоростью 10°/час образовывались пленки, содержащие сферолиты, среднедифракционный радиус [3] которых равен 2,5 мк (образец 1), при естественном охлаждении на воздухе — 1,2 мк (образец 2) и при охлаждении в воде с температурой 0° — 0,7 мк (образец 3). Из пленки вырубали образцы в виде лопаток с рабочей частью 8 × 3 мм, и затем на них наносили сетку

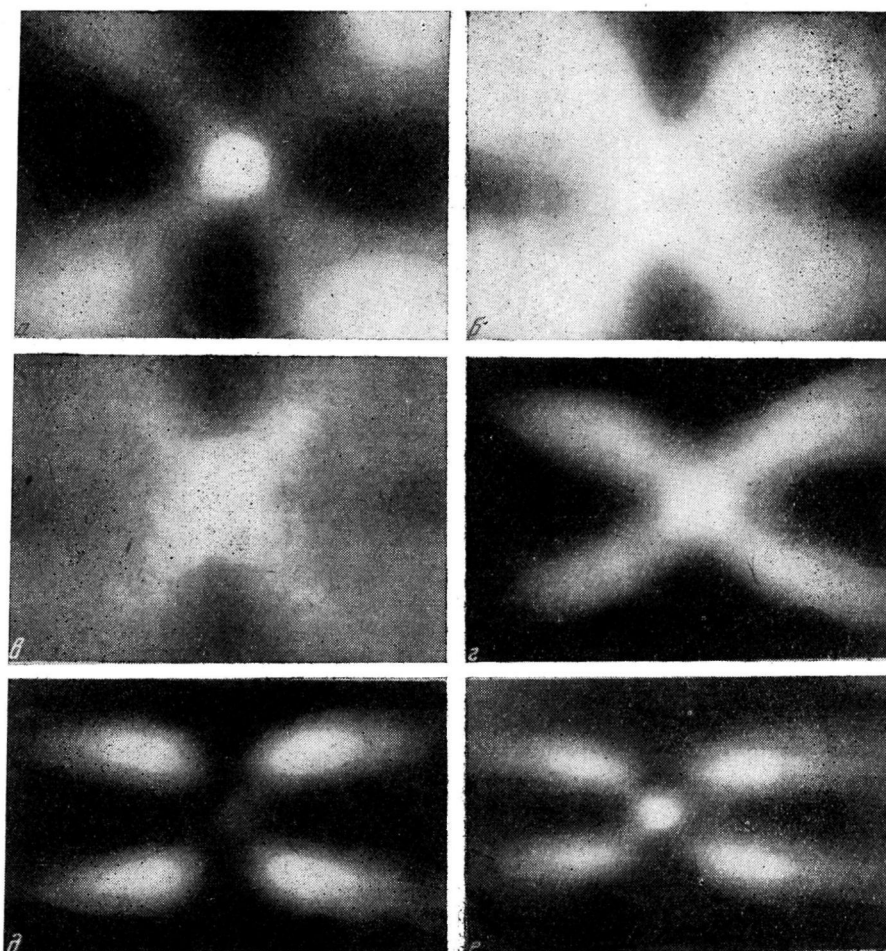


Рис. 1. H_v -диффрактограммы пленки ПЭВД (образец 2), растянутой на:
 а — 0; б — 40; в — 60; г — 160; д — 300; е — 500%

с ценой деления 0,5 мм, по деформации которой определяли степень вытянутости данного участка пленки. Растяжение при 25° со скоростью 0,9 мм/мин и регистрацию картин рассеяния проводили на установке, описанной в работе [4].

При растяжении пленки ПЭВД, содержащей сферолиты, происходят существенные изменения H_v -картин рассеяния. (На рис. 1 рассмотрены H_v -диффрактограммы образца 2, другие образцы ведут себя аналогично.) H_v -диффрактограмма недеформированного образца (рис. 1, а) имеет типично «сферолитный» вид: четыре симметричных равноудаленных рефлекса и центральный рефлекс, свидетельствующий о фибриллярной природе сферолитов, в образце 2 [5]. Деформация пленки на 40–50% полностью обратима при комнатной температуре, а изменение H_v -диффрактограммы (также обратимое при разгрузке) заключается в развороте рефлексов в сторону больших азимутальных углов μ (рис. 1, б). Увеличение степени растяжения до 60–70% приводит к исчезновению обратимости деформации и появлению «новых» и интенсивных рефлексов при $\mu < 45^\circ$, при этом «старые» рефлексы по-прежнему перемещаются в область $\mu > 45^\circ$ (рис. 1, в). Дальнейшее растяжение сопровождается постепенным разворотом старых и новых рефлексов, причем интенсивность старых рефлексов падает, а новых — растет. И, наконец, при удлинениях 150–180% старые рефлексы полностью исчезают и картина рассеяния приобретает вид, приведенный на рис. 1, г.

При удлинениях свыше 200% рефлексы полностью разворачиваются и картина рассеяния (рис. 1, д) становится похожей на малоугловые рентгенограммы сильно вытянутых аморфнокристаллических пленок [6]. Повышение степени растяжения теперь уже качественно не меняет картины и вплоть до разрыва образца (500–600%) происходит лишь постепенное уменьшение расстояния между слоевыми линиями (рис. 1, е).

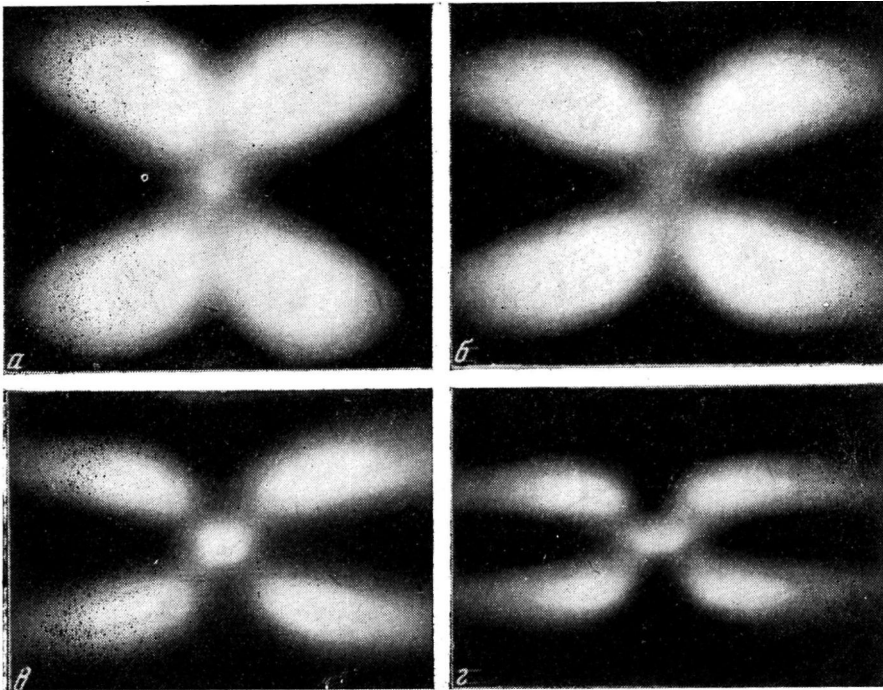


Рис. 2. H_v -диффрактограммы пленки ПЭВД (образец 2), растянутой на 400%, отожженной и сократившейся до 160% (а) и вновь растянутой на 250 (б); 400 (в) и 500% (г)

Растяжение пленки на 40–50% полностью обратимо при комнатной температуре, а восстановление исходных размеров и диффрактограммы пленок, растянутых на 60–100% (в области, где старые рефлексы еще наблюдаются), происходит лишь при отжиге пленок в свободном состоянии при повышенной температуре. После исчезновения старых рефлексов, т. е. при удлинении свыше 180%, никакие температурные обработки уже не приводят к полному восстановлению исходных характеристик образца. Отжиг пленок, H_v -диффрактограммы которых имеют вид слоев линий, изменяет как азимутальное положение рефлексов, так и расстояние между ними; эти изменения сопровождаются естественной усадкой образца. Усадка, разворот рефлексов в сторону меньших μ и увеличение расстояния между рефлексами тем больше, чем выше температура отжига. В качестве примера на рис. 2, а приведена H_v -диффрактограмма пленки ПЭВД (образец 2), деформированной на 400% и отожженной затем при 95° в течение 30 мин. Деформация такой отожженной пленки по-прежнему приводит к развороту рефлексов H_v -диффрактограммы в сторону больших μ и к появлению слоев линий (рис. 1, д, е; 2, б–г).

Интересной особенностью картин рассеяния от деформированных пленок ПЭВД является тот факт, что вид и характер этих картин не изменяется при наблюдении с одним из поляризаторов или вообще в неполяризованном свете. Характерно, что эта особенность имеет место лишь после возникновения на H_v -диффрактограмме новых рефлексов и тем самым может служить критерием начала необратимости деформации.

Обсуждение результатов

В области малых, обратимых, деформаций (40–50%) пленок ПЭВД, где происходит простое увеличение μ_m от 45° до некоторого значения $\mu_m > 45^\circ$, степень удлинения сферолитов λ_s' можно оценить по найденному в работе [4] уравнению:

$$\lambda_s' = \sqrt{\text{tg } \mu_m}, \quad (1)$$

где μ_m определяется из экспериментальных H_v -диффрактограмм. Однако это соотношение дает значения λ_s' значительно меньшие, чем степень ра-

стяжения макросистемы (пленки) в целом. Аналогичное явление наблюдалось и при растяжении при комнатной температуре пленок изотактического полипропилена [4]. Для объяснения несоответствия между степенью растяжения пленки и степенью вытянутости сферолита рассмотрим условие максимума азимутального рассеяния для одной из простейших моделей механизма деформации сферолитов [2], на основе которого было получено [4] уравнение (1):

$$\sin \mu_m = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda_2^2 \lambda_3^2}} \quad (2)$$

Здесь λ_2 — степень изменения поперечного, а λ_3 — продольного размера сферолита. После несложных преобразований найдем:

$$\lambda_3 / \lambda_2 = \operatorname{tg} \mu_m \quad (3)$$

Откуда, в предположении о сохранении постоянства объема сферолита при деформации, т. е. при $\lambda_3 = 1 / \lambda_2 = \lambda_s'$, получим уравнение (1). Если предположить, что поперечный размер сферолита не изменяется при деформации, а

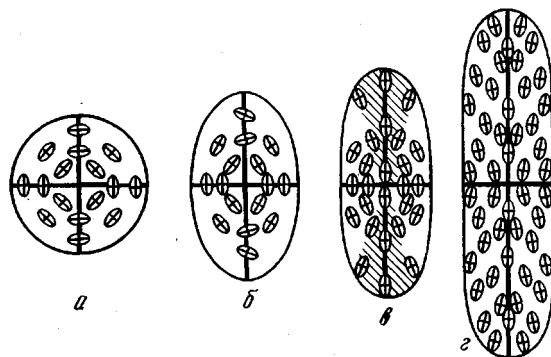


Рис. 3. Схема изменения ориентации эллипсоидов поляризуемостей при деформации сферолитов ПЭВД на:

$a - 0$; $b - 30$; $c - 70$; $d - 160\%$; $\lambda_s = 1,0$ (a); $1,3$ (b), $1,7$ (c) и $2,6$ (d)

изменяется лишь продольный, т. е. $\lambda_2 = 1$, а $\lambda_3 = \lambda_s'$, то получим следующее соотношение:

$$\lambda_s' = \operatorname{tg} \mu_m \quad (4)$$

Использование этого соотношения дает уже хорошее совпадение степеней вытянутости сферолита и пленки. Таким образом, можно предполагать, что деформация до 40—50% мало затрагивает экваториальные области сферолита и происходит в основном за счет его полярных областей. Тот факт, что деформация в этой области удлинений обратима, указывает на то, что при этом не происходит каких-либо существенных внутренних перестроек и что, скорее всего, деформируются в основном аморфные участки лучей, расположенных в полярных областях сферолита. Кристаллические участки могут при этом слегка развернуться, но знака двулучепреломления не изменяют (рис. 3, б).

Накопление напряжений в аморфных участках лучей должно, при некотором их критическом значении, привести к необратимым, возможно рекристаллизационным, процессам в этих областях сферолита. Известно, что растяжение пленок полиэтилена ориентирует ось c элементарной ячейки (наибольшая ось эллипсоида поляризуемости на рис. 3) в направлении растяжения. Таким образом, лучи сферолита в его полярных областях должны при рекристаллизации изменить знак двулучепреломления от отрицательного к положительному (заштрихованные области на рис. 3, в), в то время как остальные области сферолита останутся неизменными (рис. 3, в). Именно такой механизм деформации (с постепенным изменением на обратный знак двулучепреломления в полярных областях) был недавно рассмотрен в работе [7]. Результат расчета распределения интенсивности рассеяния на H_v -дифрактограмме при $\lambda_s' = 1,5$ приведен на рис. 4. Сравнение этого рисунка с экспериментальной картиной рассеяния на рис. 1, в показывает, что они имеют определенное сходство. И хотя старый и новый рефлексы несколько наложены друг на

друга, анализ этой и множества других H_v -дифрактограмм пленок ПЭВД, растянутых свыше 60%, не оставляет сомнений в том, что мы имеем дело с экспериментальным подтверждением теоретических результатов работы [7].

Дальнейшая деформация сферолита при растяжении пленки идет, вероятно, за счет деформации и рекристаллизации лучей в других областях

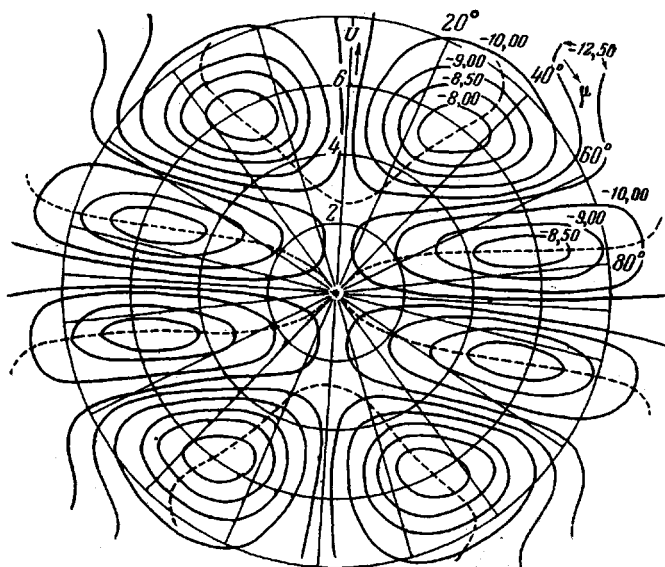


Рис. 4. Теоретическое распределение интенсивности рассеяния света на H_v -дифрактограмме при частичном изменении знака двулучепреломления сферолита [7]. $\lambda_s' = 1,5$

сферолита. При этом механическое растягивающее поле действует одинаково на лучи всех четырех квадрантов сферолита, и ориентация эллипсоидов поляризуемостей изменяется от сферически симметричной к ориентации, изображенной на рис. 3, г. Форму такого рассеивающего элемента при больших степенях удлинения можно моделировать либо параллелепипедом, либо цилиндром с размером в направлении растяжения, равным некоторой величине C_2 .

Такое распределение ориентаций эллипсоидов поляризуемостей внутри рассеивающего элемента (рис. 3, г) (как и наличие в рассеивающей системе регулярно расположенных лучей с различными знаками двулучепреломления) вполне объясняет наблюдение картин рассеяния с одним из поляридов или в их отсутствие.

Расчет рассеяния поляризованного света большими оптически анизотропными частицами был проведен в работе [8]. Было найдено, что как для цилиндра, так и для параллелепипеда направления максимального рассеяния определяются функцией $\sin^2 x / x^2$, т. е.

$$x = \frac{\pi C_2}{\lambda} \sin \Theta \cos \mu, \quad (5)$$

где λ — длина волны света в среде.

Отсутствие интенсивного слезового рефлекса при $\Theta = 0$ на экспериментальных H_v -картинах рассеяния (рис. 1, д; 2, в, г) можно объяснить частичной или полной когерентностью рассеяния от каждого из единичных рассеивающих элементов (типа рассеяния на «стопках» [9]). Следующий максимум функции $\sin^2 x / x^2$ находится при $x = 4,49$, откуда можно

найти соотношение, связывающее размер рассеивающего элемента с параметрами картины рассеяния:

$$C_2 = \frac{4,49\lambda}{\pi \sin \Theta_{mi} \cos \mu_i}, \quad (6)$$

где Θ_{mi} — максимальный угол рассеяния при данном μ_i . Легко видеть, что, когда слоевые линии строго параллельны друг другу, величина

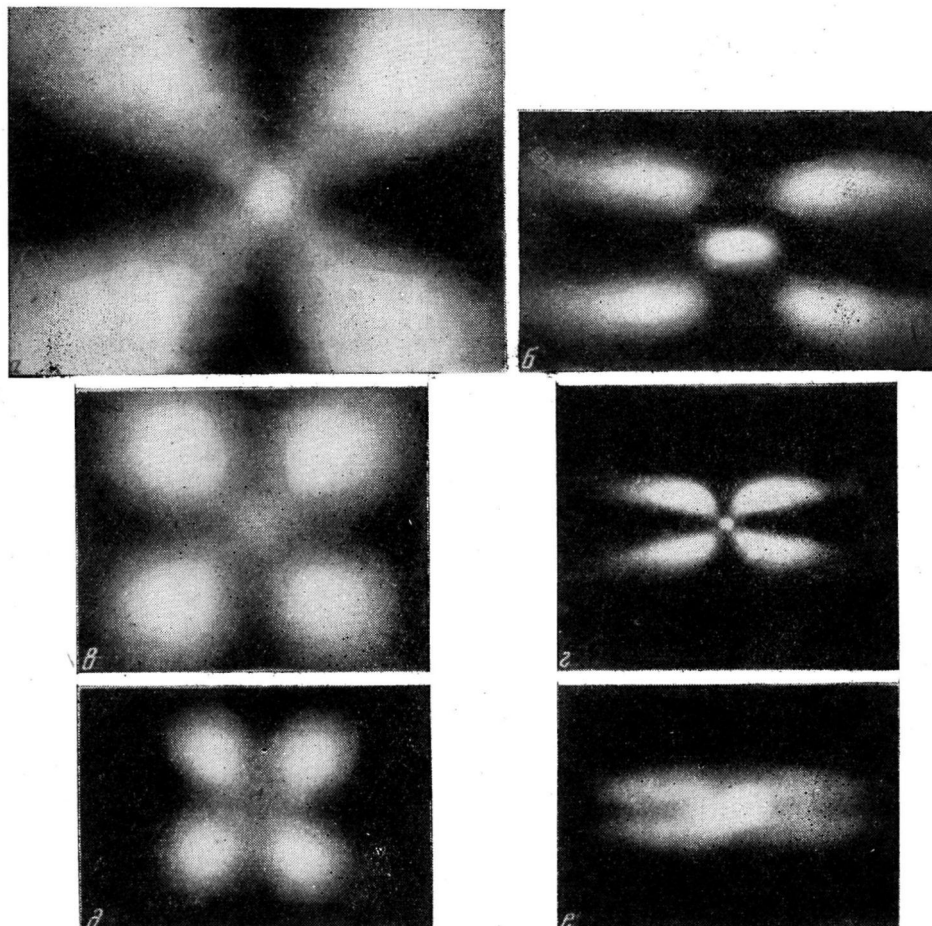


Рис. 5. H_v -диффрактограммы пленок ПЭВД. Образцы 1 (а, б), 2 (с, д) и 3 (е, ф), растянутые на 400% (б, д, ф) и нерастянутые (а, с, е)

$\sin \Theta_{mi} \cos \mu_i$ не зависит от выбора μ_i и уравнение (6) приобретает вид

$$C_2 = \frac{4,49\lambda}{\pi \sin \Theta_m}, \quad (6a)$$

где Θ_m — угловое расстояние от центра до слоевой линии при $\mu = 0$. Этим уравнением мы и будем пользоваться для определения периодов ориентационного надмолекулярного порядка, возникающего при многократном растяжении пленок ПЭВД. Что касается уравнения (6), то, вероятно, в будущем при его использовании можно будет объяснить особенности (например, «крышевидные» рефлекссы [10]) малоугловых рентгеновских и оптических диффрактограмм ориентированных полимерных систем. Покажем теперь, что уравнение (6a) носит довольно общий характер и может быть распространено и на чисто «сферолитные» H_v -диффрактограммы. Из-

вестно, что для не очень больших углов рассеяния общее соотношение для определения радиуса сферолита имеет вид [11]:

$$R_0 = \frac{2\lambda}{\pi \sin \Theta_m'}, \quad (7)$$

где Θ_m' — угловое расстояние от центра дифрактограммы до максимума рассеяния. Введем снова угловое расстояние Θ_m от центра до линии, соединяющей максимумы двух рефлексов, например при $\mu = 0$; углы Θ_m' и Θ_m для недеформированного сферолита связаны между собой следующим образом: $\sin \Theta_m' = \sqrt{2} \sin \Theta_m$. Теперь уравнение (7) можно переписать так:

$$\pi R_0 = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\sin \Theta_m} \quad (7a)$$

В хорошем приближении $4,49 / \pi \approx \sqrt{2}$, откуда, определяя πR_0 как C_2 , видим, что уравнения (6a) и (7a) совпадают. Итак, мы получили уравнение (6a), позволяющее рассчитывать величину периодов (C_2) ориентационного надмолекулярного порядка, дающего картины рассеяния типа слоевых линий.

Рассмотрим теперь связь между C_2 , размером исходных сферолитов (R_0) и кратностью вытяжки пленки (λ_s). На рис. 5 приведены H_v -дифрактограммы недеформированных пленок ПЭВД (рис. 5, а, в, д) и растянутых до 400% (рис. 5, б, г, е); видна несомненная зависимость величины периода (определяемая расстоянием между слоевыми линиями) от размера исходных сферолитов. Исходя из схемы, приведенной на рис. 3, г и рис. 5, можно предположить что величина периода ориентационного надмолекулярного порядка, возникающего при многократном растяжении пленок ПЭВД, пропорциональна радиусу исходных сферолитов и кратности растяжения, т. е.

$$C_2 = K D_0 \lambda_s, \quad (8)$$

где K — некоторая константа, определяющая характер деформации, а $D_0 = 2R_0$. Уравнение (8) можно преобразовать так, чтобы в левой его части получить безразмерную величину, что позволит в одной системе координат сравнить величины периодов независимо от размера радиусов исходных сферолитов. Для этого разделим обе части уравнения (8) на D_0 и получим:

$$C_2 / D_0 = K \lambda_s \quad (8a)$$

Результаты такого сравнения приведены на рис. 6, где собрано большое количество данных для всех трех исследуемых образцов пленок ПЭВД. На этом же рисунке в области малых удлинений приведены результаты расчета λ_s' по уравнению (4) для деформации пленки до 50%.

Картину рассеяния, возникающую при отжиге и усадке предварительно деформированной пленки (рис. 2, а), можно интерпретировать по уравнению (6a), несмотря на сильное изменение формы рефлексов. На рис. 6 приведены значения, соответствующие периодам, рассчитанным по H_v -дифрактограммам отожженных и повторно растягиваемых пленок образца 2 (рис. 2); C_2 / D_0 при этом следуют той же зависимости от λ_s , что и при чистой деформации.

Сплошная линия на рис. 6 соответствует $K = 1$, т. е. случаю равенства величины периодов ориентационного надмолекулярного порядка произведению диаметра исходных сферолитов на кратность вытяжки. Видно, что все экспериментальные точки хорошо ложатся на эту прямую. Таким образом, можно считать установленной прямую количественную связь величины периода ориентационного надмолекулярного порядка, развивающегося при многократных (вплоть до разрыва) растяжениях, отжиге и повторном растяжении пленок ПЭВД с размерами исходных сферолитов ($R_0 = 1-3 \mu\kappa$).

Попытаемся теперь представить общую картину изменения оптических свойств сферолита во всем интервале удлинений образца. Исходные сферолиты ПЭВД обладают отрицательным двулучепреломлением, что соответствует тангенциальной (или близкой к ней) ориентации осей с элементарной ячейки (максимальная поляризуемость совпадает с осью c); схема распределения эллипсоидов поляризуемостей представлена на рис. 3, а.

В области обратимых деформаций (до 50%) происходит изменение формы сферолита от шаровидной до эллипсоидальной, а сами эллипсоиды поляризуемостей слегка разворачиваются в направлении растяжения, но знака (относительно луча сферолита) не изменяют. Наибольшая ось вытянутого сферолита, рассчитываемая при помощи уравнения (4), равна произведению диаметра исходного сферолита на кратность вытяжки. Поперечный размер, согласно предположениям, на основе которых выводится уравнение (4), либо остается неизменным, либо мало изменяется (рис. 3, б). При удлинениях выше 50% наблюдается расщепление рефлексов H_v -дифрактограммы, что, как показано Штейном с сотр. [7], соответствует изменению знака двулучепреломления лучей в полярных областях сферолита с отрицательного на положительный (заштрихованные области рис. 3, в). Характерно, что именно в этой области возникают не-

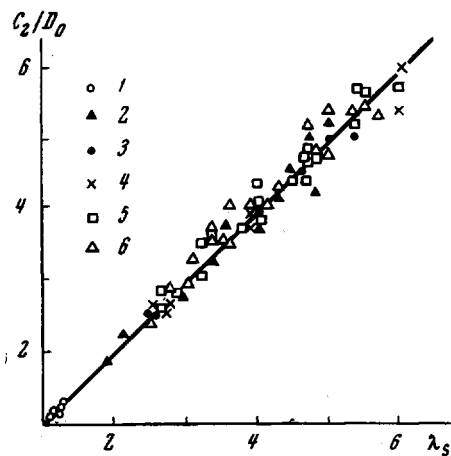


Рис. 6. Зависимость C_2/D_0 от кратности вытяжки:

1 — область малых удлинений; 2 — растяжение отожженных пленок; 3 — образец 1; 4 и 5 — образец 2; 6 — образец 3

обратимые изменения мало- и широкоугловых рентгенограмм пленок ПЭВД [10].

Дальнейшее растяжение образца вплоть до 200—250% (до появления «слоевых линий») сопровождается очень сильными изменениями H_v -дифрактограмм, которые в настоящее время количественной интерпретации не поддаются. Можно лишь утверждать, что, начиная с 50%-ных удлинений, часть лучей сферолита меняет знак двулучепреломления. Вероятно, этот процесс продолжается и при больших удлинениях и завершается в основном к моменту образования сравнительно простых дифрактограмм типа слоев линий, которые в дальнейшем уже не претерпевают качественных изменений. Учитывая оптические особенности этих дифрактограмм, можно предположить, что распределение ориентаций эллипсоидов поляризуемостей в рассеивающем элементе к этому моменту имеет вид типа, приведенного на рис. 3, г. Поперечные размеры такого рассеивающего элемента пока, к сожалению, экспериментально определить не удастся, и они поэтому выбраны произвольно. Так как увеличение кратности вытяжки не изменяет вида картины рассеяния, а лишь уменьшает расстояние между слоевыми линиями и их интенсивность, можно предполагать, что вплоть до разрыва в пленках ПЭВД сохраняются элементы, генетически связанные с исходным сферолитом. При этом уменьшение расстояния между слоевыми линиями указывает на увеличение продольного размера (в соответствии с уравнением (3а)), а уменьшение интенсивности рефлексов — на сглаживание различий между оптическими свойствами двух соседних квадрантов элемента (бывших квадрантов сферолита), т. е. уменьшение угла разориентации эллипсоидов поляризуемостей относительно направления растяжения.

Изучение процессов перехода к ориентированному состоянию и особенностей строения последнего имеет непосредственное значение для

понимания и выбора режимов ориентационной вытяжки промышленных полимерных изделий (волокон, пленок). Примером такого перехода может служить описанный выше переход сферолитный — ориентационный надмолекулярный порядок при многократном растяжении аморфнокристаллических пленок. Переходы этого типа и особенности ориентационного порядка изучались при использовании самых различных методик исследования, в частности оптической и электронной микроскопии [12—15] и рентгеновской (широко- и малоугловой) дифракции [7—10]. Во всех указанных работах в той или иной степени ставился вопрос о «наследовании» элементов сферолитного надмолекулярного порядка при образовании ориентационного.

Из анализа этих работ следует, что при многократном растяжении сферолитных полимерных пленок происходит более или менее существенная перестройка внутреннего строения сферолитов (рентгеновские наблюдения) с сохранением некоторых элементов исходного порядка, например границ раздела сферолитов и т. п. (микроскопические наблюдения). Однако из-за некоторой неопределенности оценки размеров элементов ориентационного надмолекулярного порядка при его микроскопических исследованиях до сих пор не было обнаружено однозначной количественной связи морфологических элементов исходной и конечной (возникающей при многократном растяжении) надмолекулярных организаций.

Метод малоуглового рассеяния поляризованного света, использованный в данной работе, позволяет проводить количественное описание надмолекулярной организации полимерной системы и дает при расчетах уже усредненные значения размеров морфологических элементов. В связи с этим при поляризационно-дифрактометрических исследованиях сведения, получаемые о надмолекулярных структурах микронных и субмикронных размеров, в отличие от микроскопических наблюдений, носят уже не описательный, а количественный характер. Кроме того, для наблюдения надмолекулярного перехода сферолитный — ориентационный порядок уже не требуется выращивать в искусственных условиях сферолиты больших размеров (для точных наблюдений методом оптической микроскопии необходимы сферолиты с размерами порядка сотен микрон); все исследования можно проводить на системах, содержащих сферолиты «технологических», т. е. субмикронных и микронных размеров. Последнее обстоятельство дает возможность изучать процессы, имитирующие ориентационную вытяжку синтетических волокон, сферолиты в которых имеют именно такие размеры. Более того, развитая методика наблюдения рассеяния света от внутренней структуры волокон [16] распространяет все указанные возможности непосредственно на волокна, полученные в реальных технологических условиях.

Предварительные результаты изучения надмолекулярных переходов при ориентационной вытяжке полиолефиновых волокон показывают, что механизм деформации сферолитов и перехода к ориентационному надмолекулярному порядку существенно зависит от температурно-скоростного режима растяжения. Периодичность образующегося ориентационного порядка по-прежнему подчиняется уравнению (8а), однако значение K , зависящее от режима растяжения, больше величины K , получающейся для случая деформации ПЭВД при комнатной температуре.

Выводы

1. Проведено поляризационно-дифрактометрическое изучение процесса перехода к ориентационному надмолекулярному порядку при растяжении пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД), содержащих сферолиты микронных размеров ($R_0 = 1-3 \text{ мк}$).

2. Показано, что в области малых удлинений пленки ($\lambda_s = 1,6$) происходит расщепление каждого из четырех рефлексов исходной «сферолит-

ной» H_v -диффрактограммы, что, согласно теоретическим исследованиям Р. Штейна с сотр., соответствует изменению знака двулучепреломления полярных областей сферолита на обратный.

3. При растяжении пленок до $\lambda_e > 3,0 H_v$ -диффрактограммы приобретает вид слоевых линий, по расстоянию между которыми могут быть рассчитаны величины оптических «больших» периодов ориентационного надмолекулярного порядка. Для пленок ПЭВД, растягиваемых при комнатной температуре, величина этих периодов равна произведению кратности вытяжки пленки на диаметр исходных сферолитов.

4. Отжиг пленок приводит к макроскопической усадке и изменению H_v -картин рассеяния, однако величина периода по-прежнему равна $D_0\lambda_e$.

5. Полученные количественные закономерности однозначно указывают на прямую генетическую связь элементов ориентационного надмолекулярного порядка, образующегося при растяжении пленок ПЭВД, с исходной сферолитной структурой.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. M. V. Rhodes, R. S. Stein, J. Appl. Phys., **32**, 2344, 1961.
2. S. Clough, J. J. van Aartsen, R. S. Stein, J. Appl. Phys., **36**, 3072, 1965.
3. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, А. А. Шепелевский, Высокомолек. соед., **A9**, 1876, 1967.
4. К. А. Гаспарян, Я. Голоубек, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A10**, 86, 1968.
5. К. А. Гаспарян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A10**, 192, 1968.
6. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **A9**, 2668, 1967.
7. R. S. Stein, P. Erhardt, J. J. van Aartsen, S. Clough, M. V. Rhodes, J. Polymer Sci., **C13**, 1, 1966.
8. В. Г. Баранов, Оптика и спектроскопия, **22**, 610, 1966.
9. А. А. Ястребинский, Диссертация, 1966.
10. В. С. Куксенко, С. Низамитдинов, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., **A9**, 2352, 1967.
11. В. Г. Баранов, Высокомолек. соед., **8**, 2117, 1966.
12. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1132, 1964.
13. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., **A9**, 267, 1967.
14. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., **7**, 1641, 1965.
15. J. I. Haу, A. Keller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **204**, 43, 1965.
16. Т. И. Волков, Высокомолек. соед., **A9**, 2734, 1967.

SOME PECULIARITIES OF ORIENTATIONAL SUPERMOLECULAR ORDER DEVELOPED BY STRETCHING SPHERULITIC FILMS OF THE LOW-DENSITY POLYETHYLENE

V. G. Baranov, K. A. Gasparyan, R. S. Zurabyan,
E. S. Edylyan, S. Ya. Frenkel

Summary

By means of low-angle polarized light-scattering technique supermolecular transitions in polyethylene films initially containing spherulites of micron sizes have been studied. The films were subjected to longitudinal stretch and annealing. The optical H_v -patterns of films stretched more than 200–300% are similar to low-angle X-ray patterns of oriented semi-crystalline polymers. Utilizing the theoretical relation for polarized light-scattering from anisotropic rods one can evaluate the periodicity of orientational supermolecular order corresponding to the distance between the layer lines on the H_v -patterns. This periodicity (C_2) is given by: $C_2 = KR_0\lambda_e$, where R_0 — is initial spherulite radius, λ_e — elongation, K — a constant value usually equal to 2. Upon annealing the shape of reflections in H_v -patterns changes but the relation for C_2 still holds. The further stretching of annealed film in the initial direction also leads to C_2 values in accordance with the equation.