

УДК 541.64:534

**К ВОПРОСУ О ЦЕНТРАЛЬНОМ ПЯТНЕ  
НА  $H_v$ -ДИФРАКТОГРАММАХ СФЕРОЛИТСОДЕРЖАЩИХ  
ПОЛИМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ**

**Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, И. Т. Монева**

На  $H_v$ -дифрактограммах от сферолитсодержащих пленок наряду с характерной четырехлепестковой картиной часто наблюдается рассеяние в центральной области дифрактограммы (так называемое центральное пятно) [1—5]. Интенсивность центрального пятна зависит от толщины и предыстории образца и четырежды проходит через минимум при вращении пленки вокруг первичного пучка на  $360^\circ$ . Как показали наши наблюдения, у пленок, полученных быстрым и неравномерным охлаждением расплава, интенсивность центрального рассеяния сравнима с интенсивностью сферолитных рефлексов. При уменьшении скорости охлаждения происходило ослабление центрального пятна, а при достаточно медленном понижении температуры и достаточно малой толщине пленки центральное пятно исчезало совсем. Пятно исчезает и при отжиге пленок.

Однако центральное пятно появлялось вновь, если отожженный образец подвергался деформации [2, 5]. При этом интенсивность центрального пятна достигала максимума, когда направление растяжения составляло угол  $45^\circ$  с осями поляроидов, и (в случае достаточно малых деформаций) падала практически до нуля, когда направление растяжения составляло угол  $0$  или  $90^\circ$  с указанными осями.

Аналогичные явления имеют место при деформации аморфных полимеров [6] и объясняются тем, что в процессе деформации эти вещества становятся в целом оптически анизотропными. Известная теория Куна и Грюна [6] позволяет связать интенсивность рассеяния в направлении «вперед» с анизотропией сегментов полимерных молекул и их ориентацией относительно оси растяжения. Однако в случае аморфно-кристаллических полимеров до сих пор не установлены количественные соотношения между интенсивностью света, пропущенного вперед между скрещенными поляроидами, и молекулярными и надмолекулярными характеристиками систем. Тем не менее существует ряд экспериментальных фактов, свидетельствующих в пользу того, что в процессе деформации аморфно-кристаллические полимеры постепенно приобретают свойства одноосного кристалла и что их анизотропия увеличивается по мере растяжения. К таким фактам относятся: 1) периодичность в изменении интенсивности света, пропущенного вперед, по мере растяжения (рис. 1, a); 2) непосредственные наблюдения макроанизотропии полимерных тел с помощью кварцевого клина (рис. 1, б); 3) совпадение (в первом приближении) угловой зависимости интенсивности пропускания в скрещенных поляроидах для одноосновытянутых волокон и пленок с известным законом пропускания для одноосных кристаллов.

Рис. 1. Изменение интенсивности пропускания  $I$  (a) и разности хода  $\Gamma$  (доли длины волн) (б) при одноосном растяжении пленки из ПЭ высокого давления в  $k$  раз

мOLEКУЛЯРНЫМИ И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СИСТЕМ. Тем не менее существует ряд экспериментальных фактов, свидетельствующих в пользу того, что в процессе деформации аморфно-кристаллические полимеры постепенно приобретают свойства одноосного кристалла и что их анизотропия увеличивается по мере растяжения. К таким фактам относятся: 1) периодичность в изменении интенсивности света, пропущенного вперед, по мере растяжения (рис. 1, a); 2) непосредственные наблюдения макроанизотропии полимерных тел с помощью кварцевого клина (рис. 1, б); 3) совпадение (в первом приближении) угловой зависимости интенсивности пропускания в скрещенных поляроидах для одноосновытянутых волокон и пленок с известным законом пропускания для одноосных кристаллов.

Однако ни аналогия с оптически анизотропным кристаллом, ни теория рассеяния одной частицей (сферолитом) [3, 4] не объясняют наличия центрального рассеяния в том случае, когда ось растяжения ориентирована вдоль плоскости колебаний одного из поляроидов. В данной работе сделана попытка дать одно из возможных объяснений этому явлению.

## Экспериментальная часть

Исследования проводили на пленках полиэтилена высокого давления (ПЭВД) толщиной 20 мк, полученных испарением 1%-ного раствора полиэтилена (ПЭ) в ксиоле при ступенчатом понижении температуры. При комнатной температуре образец подвергали растяжению до 5% и в деформированном состоянии исследовали при помощи поляризационного микроскопа МИН-8 в свете центрального рассеяния\*. Для этого вблизи заднего фокуса микрообъектива в плоскости, сопряженной с точечным источником света, ставили селекторную диафрагму. Для контроля правильности установки диафрагмы использовали линзу Бертрана: диафрагма считалась сопряженной с источником света, если ее изображение, создаваемое линзой Бертрана, было резким. Угловые размеры селекторной диафрагмы были в ~4 раза меньше  $\theta_{\max}$ , где  $\theta_{\max}$  — угловое положение максимумов интенсивности в четырехлепестковой картине, характерной для сферолитов. Точечным источником служила минимально открытая ирисовая диафрагма конденсора, на которую системой линз проектировали изображение шнура ртутной лампы. Так как расстояние от точечного источника света до объекта значительно превосходило размеры рассматриваемой площади объекта, принимали, что (при вынутых конденсорных линзах) объект облучается практически параллельным пучком.

### Результаты и их обсуждение

Изображения пленки, полученные при использовании селекторной диафрагмы и без нее, представлены на рис. 2. В обоих случаях ось растяжения образца ориентирована вдоль плоскости колебаний анализатора; при этом имела место минимальная для данной степени растяжения интенсивность центрального рассеяния.

На рис. 3 представлена картина  $H_v$ -дифракции от того же образца, по которой определяли средний размер сферолитов (3 мк).

Из рис. 2 и 3 видно, что введение селекторной диафрагмы затемняет значительную часть изображения пленки. Это, очевидно, связано с практически полным экранированием рассеяния от сферолитов, ось вытяжки которых совпадает с осью растяжения образца. На микрофотографиях, полученных с помощью селекторной диафрагмы, наблюдаются светлые области, отстоящие друг от друга на расстояниях, в 2–3 раза превосходящих их средний размер. В свою очередь последний в 10 раз превосходит средний диаметр сферолита. Наблюдения за отдельно взятой областью показали изменение яркости ее изображения при вращении образца вокруг первичного пучка. При определенном значении угла между осью растяжения образца и плоскостью колебаний анализатора имело место полное гашение света, рассеянного областью в направлении вперед; при этом каждой области соответствовал свой угол гашения.

Описанные явления позволяют считать каждую светлую область, видимую на рис. 2, в целом анизотропным образованием, оптическая ось которого направлена под углом гашения к оси ориентации пленки \*\*. При наблюдениях за совокупностью областей было обнаружено примерное равенство числа областей, имеющих положительный, и отрицательный углы гашения. Иными словами, имеет место симметричность функции ориентации оптических осей анизотропных образований относительно оси вытяжки пленки. Очевидно, что наличие в деформированном образце достаточно крупных анизотропных образований, оси которых разориентированы относительно оси вытяжки, и есть одна из возможных причин появления неисчезающего рассеяния в центральной области дифрактограммы.

Следует отметить, что введение селекторной диафрагмы снижает разрешающую способность микроскопа, поэтому детали внутреннего строения анизотропных областей не видны. Однако ухудшение разрешения иг-

\* Наблюдения объекта в свете какого-либо рефлекса часто применяют при электронно-микроскопических исследованиях [7].

\*\* При вращении образца вокруг первичного пучка происходило плавное перемещение границ областей, что наводит на мысль о корреляционном характере распределения как ориентации анизотропных элементов, составляющих область, так и степени их анизотропии.

рает положительную роль, так как именно оно и приводит к выявлению группы рассеивающих частиц; при этом происходит объединение их в большую анизотропную область за счет слияния изображения отдельных частиц. Если убрать селекторную диафрагму, то изображение участка, соответствующего анизотропной области, не позволяет однозначно констатировать в ней сферолиты из-за малости их размеров (не видно четких малтийских крестов). Можно, однако, предполагать, что наблюдаемые анизотропные области являются группами сферолитов, направление осей вытяжки которых не совпадает с оптической осью образца в целом.

Разориентированные анизотропные образования наблюдали также в отожженных деформированных или неотожженных пленках ПЭ и полипроцилена (ПП) толщиной порядка 200 мк и выше. При сравнении изображений пленок различной толщины обращало на себя внимание отсутствие четких границ анизотропных образований в толстых (200 мк и выше) пленках. По-видимому, это связано с наложением друг на друга изображений анизотропных образований, расположенных в различных слоях толстой пленки. Не исключаются также эффекты многократного рассеяния.

Для отожженной пленки ПП толщиной 200 мк было отмечено отсутствие центрального рассеяния от 0 до 20% вытяжки. Это указывает на однородность деформации пленки в указанных пределах растяжения.

Попытаемся определить аналитически распределение интенсивности в окрестности центра дифракционной картины при перпендикулярном падении параллельного пучка линейно-поляризованного света на полимерную пленку. Будем моделировать пленку одноосной анизотропной пластиной, содержащей анизотропные образования с поляризациями, отличными от поляризуемости пластины. Оптическую ось пластины будем считать лежащей в ее плоскости; в этой же плоскости будем считать лежащими оптические оси анизотропных образований. При достаточно малой толщине пластины можно считать, что на пути первичного пучка в элементе площади объекта встречается не более одного анизотропного образования\*.

Для упрощения задачи будем считать анизотропные образования гомогенными и дисковидными. Также для упрощения примем геометрические размеры всех образований одинаковыми, а их толщину равной толщине пластины.

Ориентируя оптическую ось пластины вдоль плоскости колебаний одного из скрещенных поляроидов, будем описывать распределение оптических осей дисков относительно указанной плоскости (распределение по углам  $\delta$ ) функцией

$$f(\delta) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d\delta},$$

симметричной относительно нулевого значения  $\delta$ , где  $N$  — общее число дисков.

Пренебрегая рассеянием света через образующую поверхность диска, амплитуду волны, рассеянную одним диском, находящимся между скрещенными поляроидами, можно представить в виде

$$a(\delta) \sim f(\delta, d, \Delta) \varphi(r, h), \quad (1)$$

где

$$f(\delta, d, \Delta) = \sin \delta \sin \frac{2\pi d \Delta}{\lambda}, \quad (2)$$

$$\varphi(r, h) = \frac{2\pi r^2 \mathcal{I}_1(hr)}{(hr)}, \quad (3)$$

\* Интегральная интенсивность света, рассеянного такой моделью, определена в работе [8].

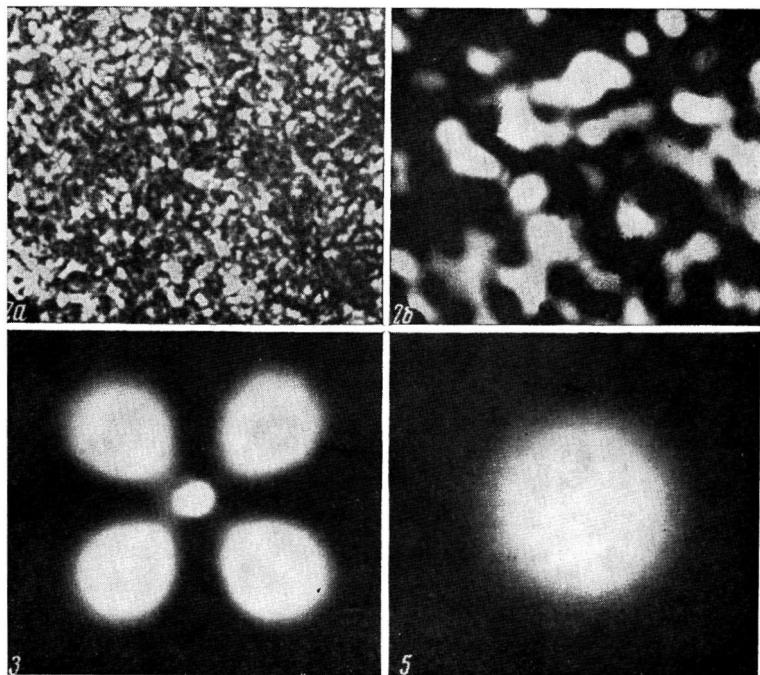


Рис. 2. Микрофотографии пленки ПЭВД ( $\times 200$ ) без селекторной диафрагмы (а) и в свете центрального рефлекса (б)

Рис. 3.  $H_v$ -дифракция пленки из ПЭВД  
Рис. 5.  $H_v$ -дифракции от пленки ПЭ толщиной 0,5 мм

$\Delta$  — разность показателей преломления,  $r$  — радиус диска,  $\lambda$  — длина волны  $h = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ ,  $2\theta$  — радиальный угол рассеяния,  $J$  — функция Бесселя первого порядка.

Интенсивность рассеяния в направлении  $S$  от совокупности неидентичных образований равна [8]

$$I(S) = \overline{Na_p^2} + \overline{a_p a_q} \sum_{p \neq q} \sum \exp \left[ \frac{i \cdot 2\pi (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{qp})}{\lambda} \right], \quad (4)$$

где  $\overline{a_p^2}$  — среднее значение квадрата амплитуды волны, рассеянной в направлении вектора  $S$  одной частицей,  $\overline{a_p a_q}$  — усредненное произведение амплитуд волн, рассеянных в том же направлении для всех пар частиц,  $\mathbf{r}_{qp}$  — вектор, проведенный из центра частицы  $p$  в центр частицы  $q$ .

В двойную сумму выражения (4) входят  $N^2 - N$  членов, среднее значение которых можно определить как [10]

$$L = \iint_S \exp \left[ \frac{i \cdot 2\pi (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{qp})}{\lambda} \right] W \frac{dS_p}{S} \frac{dS_q}{S - 4\pi r^2}, \quad (5)$$

где  $S = \pi R_0^2$ ,  $R_0$  — радиус сечения первичного пучка,  $W \frac{dS_p}{S} \frac{dS_q}{S - 4\pi r^2}$  —

вероятность нахождения центра диска  $p$  в элементе площади  $dS_p$  при нахождении центра диска  $q$  в элементе площади  $dS_q$ . Таким образом

$$I(S) = \overline{Na_p^2} + \overline{a_p a_q} (N^2 - N) L \quad (6)$$

Представленная на рис. 2 микрофотография показывает беспорядочное расположение анизотропных образований, обусловливающих центральное рассеяние. Это позволяет считать для рассматриваемой модели

$$W = 1 \text{ при } (\mathbf{r}_q - \mathbf{r}_p) \geq 2r, \quad (7)$$

$$W = 0 \text{ при } (\mathbf{r}_q - \mathbf{r}_p) < 2r, \quad (8)$$

где  $\mathbf{r}_q$  и  $\mathbf{r}_p$  — векторы, проведенные из центра облучаемой площади пластины в элементы  $dS_p$  и  $dS_q$  соответственно. Подставляя (7) и (8) в уравнение (5), находим

$$L = \frac{2J_1(hR_0)}{(hR_0)} \frac{S}{S - 4\pi r^2} - \frac{2J_1(h \cdot 2r)}{(h \cdot 2r)} \frac{4\pi r^2}{S - 4\pi r^2}. \quad (9)$$

Для случая, когда амплитуда волны, рассеянной частицей, зависит от ее ориентации, выражение (6) преобразуется к виду

$$I(h) = N \int f(\delta) a^2(\delta) d\delta + \left[ \left( N \int f(\delta) a(\delta) d\delta \right)^2 - N \int f(\delta) a^2(\delta) d\delta \right] L \quad (10)$$

Подставляя  $a(\delta)$ , определяемое выражением (1), в выражение (10) и учитывая симметричность  $f(\delta)$  относительно нулевого значения  $\delta$ , получаем

$$I(h) \sim \left[ \frac{2\pi r^2 J_1(hr)}{(hr)} \right]^2 NZ(1 - L), \quad (11)$$

где  $Z = \int f^2(\delta, d, \Delta) f(\delta) d\delta$  и  $(1 - L)$  — интерференционный множитель.

Представляет интерес сопоставить интенсивность рассеяния на анизотропных дисках с интенсивностью рассеяния на изотропных дисках. Для совокупности идентичных образований уравнение (6) дает

$$I(h) = a^2 N [1 + (N - 1)L], \quad (12)$$

где  $a$  — амплитуда волны, рассеянной одной частицей;  $[1 + (N - 1)L]$  — интерференционный множитель. Для изотропных тонких дисков [9]

$$a \sim \frac{2\pi r^2 J_1(hr)}{(hr)} \quad (13)$$

Из уравнений (12) и (13) имеем

$$I(h) \sim \left[ \frac{2\pi r^2 J_1(hr)}{(hr)} \right]^2 N [1 + (N - 1)L] \quad (14)$$

Распределения интенсивности, рассчитанные по уравнениям (11) и (14), для анизотропных разориентированных и изотропных дисков представлены на рис. 4.

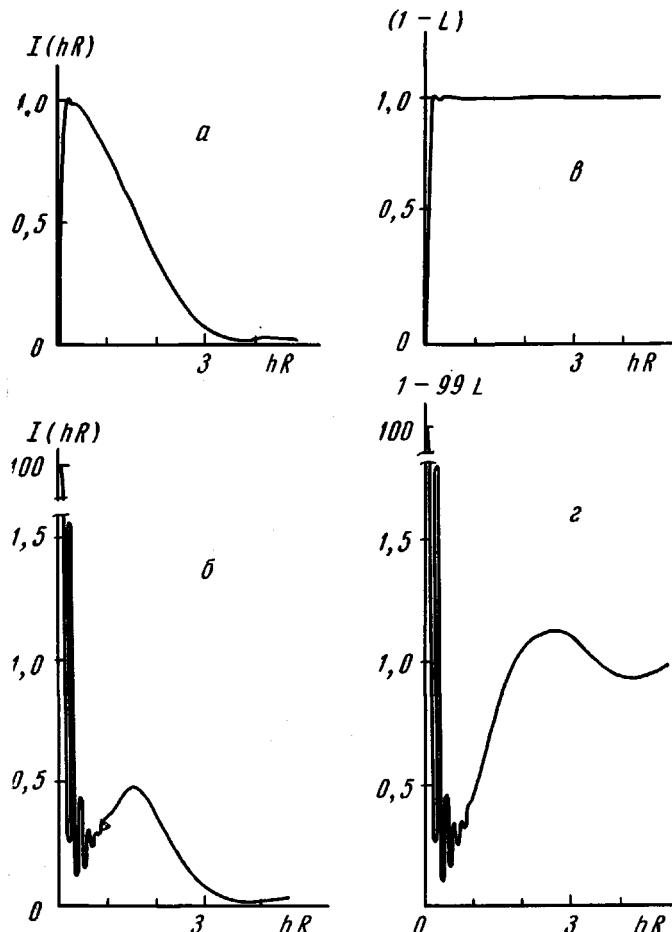


Рис. 4. Распределение интенсивности рассеяния и интерференционные множители в случае анизотропных (а, в) и изотропных дисков (б, г)

Расчет проводили для 100 дисков, беспорядочно расположенных на круге, радиус которого в 20 раз превосходит радиус одного диска. Это соответствует расстоянию между дисками, примерно равному трем — четырем их диаметрам. Как видно из рисунка, значение интерференционного множителя для разориентированных анизотропных дисков в отличие от интерференционного множителя для изотропных дисков практически не меняется с изменением  $h$  в области  $h > d$ . Это указывает на слабое влияние межчастичного взаимодействия в случае разориентированных ани-

зотропных дисков. Наибольшие различия в интерференционных множителях имеют место в области, непосредственно прилегающей к нулевому значению  $h$ . При  $h$ , равном нулю, интерференционный множитель, а следовательно, и интенсивность рассеянного света для анизотропных разориентированных дисков равны нулю. Отсюда следует, что рассеяние поляризованного света, имеющее место на полимерных объектах и воспринимаемое как исчезающее центральное, на самом деле, в случае тонких пленок, является оклоцентральным.

Следует отметить, что этот вывод не связан с принятым при расчете допущением о «плоскостном» расположении дисков и справедлив во всех случаях, когда частицы рассеивают независимо друг от друга. Как известно, при этом условии интенсивность света, рассеянного непосредственно вперед, не зависит от взаимного расположения частиц [11]. Принятое ранее предположение о равенстве анизотропии дисков также не является существенным, так как и при различии в их анизотропии можно подобрать такую ориентацию образца, при которой волны, рассеянные дисками, гасили бы друг друга в центре дифрактограммы. Если диски облучаются линейно-поляризованным светом, это гашение не исчезает во времени. Нам, однако, не удалось экспериментально подтвердить существование провала интенсивности в центре дифракционной картины. Этому препятствовали, с одной стороны, частичное пропускание света скрещенными поляроидами, с другой — незначительность полуширины центрального минимума при рассеянии на достаточно большом (по сравнению с размером анизотропных образований) участке пленки\*. Наблюдения дифракции на малом участке образца также не дали желаемого результата, так как в этом случае при незначительной общей интенсивности большую роль играет фоновое рассеяние.

В заключение рассмотрим рассеяние света на толстых ( $200 \text{ мк}$  и выше) пленках. Как уже отмечалось, при микроскопических наблюдениях в этих объектах обнаруживаются анизотропные образования, характерные и для тонких объектов, поэтому распределения интенсивности в окрестности центров дифракционных картин от толстых и тонких пленок не должны существенно отличаться друг от друга.

Вместе с тем в пленках ПЭ толщиной  $0,5 \text{ мм}$ , полученных быстрым охлаждением расплава, не наблюдались обособленные друг от друга анизотропные образования: всё поле зрения казалось светлым. Дифракционная картина этих пленок, в отличие от их же тонких срезов, была весьма далекой от сферолитной (рис. 5). Это различие легко объяснить, если учесть прохождение бесконечного тонкого пучка света одновременно через ряд анизотропных образований. В этом случае внутри облучаемого образца должны происходить значительные изменения действующей волны. Действительно, при прохождении линейно-поляризованного света через первое встречающееся на его пути образование действующая волна преобразуется в эллиптически-поляризованную, при прохождении света через второе анизотропное образование, если направление его оптической оси отличается от направления оси первого образования, поляризация действующей волны становится еще более сложной. При наличии флюктуаций ориентации оптических осей анизотропных образований изменения действующей волны различны для разных участков пленки, поэтому наблюдавшаяся дифракционная картина оказывается суперпозицией различных дифракционных картин.

Высокая интенсивность в центральной области картины рассеяния от указанных объектов объясняется тем, что единичный деформированный сферолит не дает центрального рассеяния лишь в том случае, когда ось его деформации параллельна или перпендикулярна плоскости колебаний

\* Согласно уравнению (8), полуширина центрального провала (в радианах) равна  $0,7\lambda / R_0$ .

анализатора; тогда как плоскость колебаний анализатора перпендикулярна электрическому вектору действующей волны [5]. В результате разориентации осей деформации сферолитов и изменения поляризации действующей волны эти условия нарушаются.

Поскольку при облучении толстых пленок с большой концентрацией анизотропных образований нарушается условие независимости рассеяния и часть анизотропных образований облучается нелинейно-поляризованным светом, существование провала интенсивности в центре картин рассеяния от таких пленок представляется нереальным.

Авторы благодарны С. Я. Френкелю за постоянное внимание к работе и обсуждение ее результатов.

### Выводы

1. В неотожженных и деформированных отожженных полиэтиленовых и полипропиленовых пленках обнаружены анизотропные образования надсферолитного порядка, оптические оси которых не параллельны друг другу. Наличие этих образований приводит к появлению рассеяния в центральной области  $H_v$ -дифрактограмм, не обусловленного оптической макроанизотропией (двулучепреломлением) образца в целом.

2. В одноосно-деформированных пленках направление преимущественной ориентации оптических осей анизотропных образований совпадает с направлением деформации.

3. В предположении однослойного расположения указанных образований для случая параллельности преимущественного направления их осей и плоскости колебаний одного из поляроидов проведен расчет распределения интенсивности в центральной области  $H_v$ -дифрактограммы. Расчет предсказывает существование весьма узкого провала интенсивности в центре дифрактограммы.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 III 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. R. Wilson, S. Krimm, R. S. Stein, J. Phys. Chem., **65**, 1749, 1961.
2. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина и В. П. Зубова, изд-во «Мир», 1968.
3. R. S. Stein, M. Rhodes, J. Appl. Phys., **31**, 1873, 1960.
4. Р. Штейн, Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966.
5. Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, И. Т. Монева, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, **10**, 3130, 1968.
6. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
7. З. Лейзеганг, Электронная микроскопия, Изд-во иностр. лит., 1960.
8. A. Ziajicki, Kolloid-Z., **219**, 1, 1967.
9. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
10. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей, Изд-во иностр. лит., 1950.
11. Г. Ванде Хюлст, Рассеяние света малыми частицами, Изд-во иностр. лит., 1961.

### ON THE CENTRAL SPOT ON THE $H_v$ -DIFFRACTION PATTERNS OF SPHERULITE-CONTAINING SAMPLES

*Yu. V. Brestkin, B. M. Ginzburg, I. T. Moneva*

#### Summary

Superspherulite anisotropic formations with nonparallel optical axes have been detected in the unannealed and deformed annealed polyethylene and polypropylene films. The presence of these formations leads to the appearance of a scattering zone in the central region of the  $H_v$ -diffraction patterns, which is not caused by the optical macroanisotropy (birefringence) of the sample as a whole.