

УДК 541.64:539.3

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ
СФЕРОЛИТОВ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА
НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

***Б. М. Гинзбург, Д. Рашидов, Ш. Туйчиев,
Н. Султанов***

Изменения малоугловых рентгенограмм при одноосном растяжении сферолитсодержащих образцов полиэтилена низкой плотности интерпретированы в терминах двух моделей лучей сферолитов: спиральной модели и модели луча, разбивающегося на блоки при сдвиговой деформации. Обработка экспериментальных данных в соответствии с обеими моделями приводит к одинаковым качественным результатам, однако лучшая взаимосогласованность количественных оценок, сделанных в данной работе, и лучшее согласие с результатами предыдущих работ достигаются при использовании спиральной модели. Обработка данных по формуле, предложенной ранее Петерлином, приводит к заниженным значениям углов перекоса кристаллитов. Рассматривается характер деформации полиэтилена при низких температурах в соответствии с изменениями малоугловых рентгенограмм.

Существование спиральных надмолекулярных образований в полимерах не вызывает сомнений: монокристаллы полимеров часто представляют собой террасовидные спиральные пирамиды [1]; в работах [1–3] авторы пришли к выводам о спиральности лучей сферолитов; представления о спиральных структурах были использованы для интерпретации крестообразных рефлексов на малоугловых рентгенограммах ориентированных полимеров [3–5]. Однако для интерпретации этих рефлексов привлекались также представления о системе слоев с большими поперечными размерами [6] или о лучах сферолитов, разбивающихся на блоки при сдвиговой деформации [7].

В данной работе для интерпретации изменений малоугловых рентгенограмм (МР) при одноосном растяжении сферолитсодержащих образцов ПЭ низкой плотности использовали две модели лучей сферолитов: спиральную модель и модель луча, разбивающегося на блоки. В обоих случаях будем считать луч кристаллическим, состоящим из многих кристаллитов, в которых оси макромолекул расположены перпендикулярно или почти перпендикулярно оси луча. По-видимому, от типа взаимодействия кристаллитов в луче зависит, какая из его моделей более реальна с точки зрения механических свойств, однако, несмотря на геометрические различия и различия в механическом поведении, обе рассматриваемые модели приводят к близким качественным и количественным результатам, удовлетворительно согласующимся с МР и данными других методов для деформируемых сферолитных систем. Поэтому совместное рассмотрение экспериментальных данных в терминах указанных моделей представляется нам целесообразным.

Сpirальная модель луча. Пусть луч представляет собой спираль, образованную скручиванием длинного стержня вокруг собственной

К статье Б. М. Гинзбурга и др., к стр. 1208

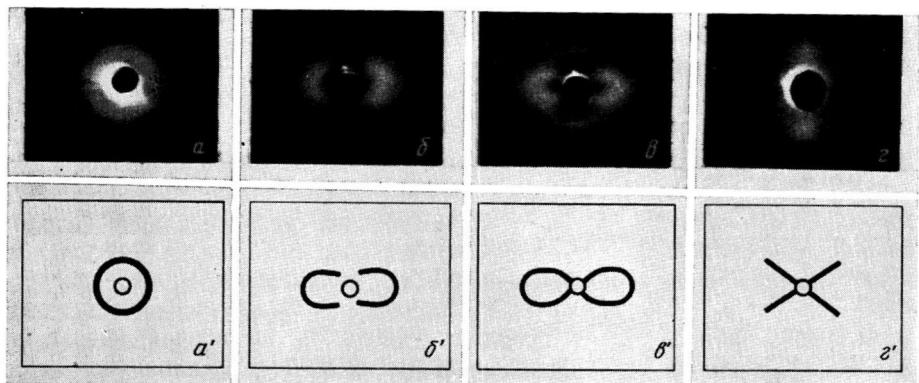


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы ($a - \varepsilon$) и соответствующие им схемы ($a' - \varepsilon'$); на схемах ε' , ε'' не изображены меридиональные рефлексы, соответствующие фибрillярной структуре:

$a - \varepsilon$: $T_K=30^\circ$, $\varepsilon=0$ (a), 40 (δ) и 120% (ε); $\varepsilon - T_K=105^\circ$, $\varepsilon=130\%$

К статье Б. М. Гинзбурга и др., к стр. 1218

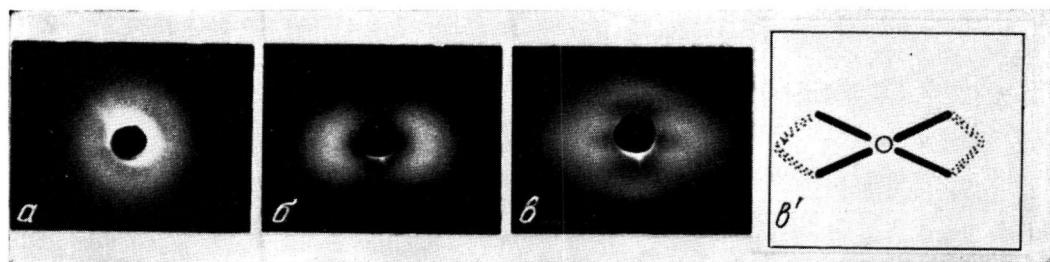


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы образцов ПЭ, растянутых при $T_p=20^\circ$ (температура кристаллизации исходных образцов — $T_K=30^\circ$. CuK_α -излучение, фильтрованное Ni, направление растяжения — вертикально): $a - \varepsilon=0$, $\delta - 40$, $\varepsilon - 120\%$, ε' — схема «восьмеркообразного» рефлекса на рис. 8

оси (рис. 1). Для удобства расчетов примем, что исходный стержень (назовем его фибриллой) имеет форму кругового цилиндра диаметром D . Ось скрученной фибриллы образует спираль (рис. 1) радиусом R_0 . В исходном состоянии витки спирали максимально плотно прилегают друг к другу. Если оси молекул в фибрилле расположены вдоль ее оси, то спиральность предопределяет отличный от нуля угол η_0 между осями молекул и нормалью к боковым поверхностям луча. В работах [8–10] соответствующий угол назван углом перекоса.

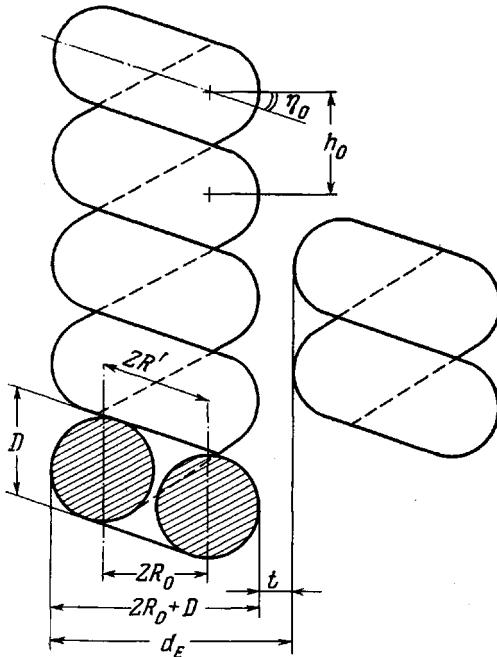


Рис. 1

Рис. 1. Спиральная модель лучей сферолита

Рис. 2. Ось витка спирали, развернутая на плоскости

Рис. 3. Модель луча, разбивающегося на блоки при сдвиговой деформации

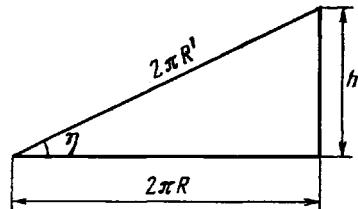


Рис. 2

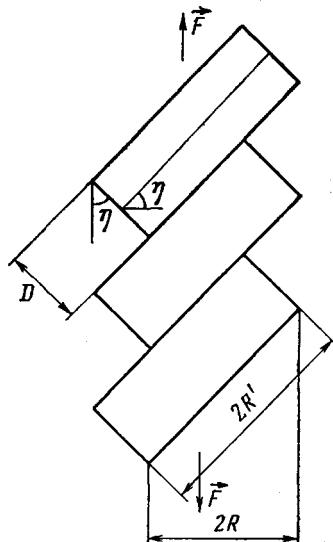


Рис. 3

Рассмотрим те лучи сферолита, которые расположены вдоль направления растяжения (будем называть это направление меридиональным, а призывающие к нему области сферолита — меридиональными областями). Развернем один виток спирали на плоскость (рис. 2). Из рисунка следует

$$h_0 = 2\pi R' \sin \eta_0 \quad (1)$$

$$R = R' \cos \eta_0 \quad (2)$$

Диаметр фибриллы равен

$$D = h_0 \cos \eta_0 \quad (3)$$

Соотношения (1) и (2) справедливы и при растяжении спирали вдоль ее оси

$$h(\varepsilon) = 2\pi R' \sin \eta(\varepsilon), \quad (1a)$$

$$R(\varepsilon) = R' \cos \eta(\varepsilon), \quad (2a)$$

где ε — относительное удлинение спирали.

Величину тангенциального большого периода $d_E(\varepsilon)$, определяемого по положению рефлекса на экваторе МР, можно выразить как

$$d_E(\varepsilon) = 2R' \cos \eta(\varepsilon) + D + t, \quad (4)$$

где толщину межлучевых прослоек t считаем неизменной при деформации. Тогда имеем

$$\eta_{\text{сп}}(\varepsilon) = \arccos \left[\frac{d_E(\varepsilon) - D - t}{2R'} \right], \quad (5)$$

где индекс «сп» будет означать, что величина угла перекоса получена по формулам, выведенным для спиральной модели.

В работе [11] Петерлин рассматривал сферолит, лучи которого являются стержнями, но не являются спиральными. При этом он считал, что в исходном состоянии макромолекулы перпендикулярны лучу. Тогда при растяжении толщина меридиональных лучей (отождествляемая с величиной большого периода) уменьшается за счет их сдвиговой деформации, а направление макромолекул отклоняется от перпендикуляра к лучу на угол η' . Петерлин предложил определять угол перекоса по формуле

$$\eta'(\varepsilon) = \arccos d_E/d_0 \quad (6)$$

Формула (5) переходит в (6) для спирали, скрученной из бесконечно тонкого стержня ($D \rightarrow 0$), при пренебрежении толщиной межлучевых прослоек ($t \rightarrow 0$). Из формулы (5) следует, что чем больше значение D и t , тем больше $\eta_{\text{сп}}$ и тем сильнее занижено значение η' по сравнению с $\eta_{\text{сп}}$. Величину занижения $\Delta\eta_{\text{сп}} = \eta_{\text{сп}} - \eta'$ с учетом, что η_0 пренебрежимо мало, используя разложение арккосинусов в ряд Тейлора и ограничиваясь первыми членами ряда, можно записать так

$$\Delta\eta_{\text{сп}}(\varepsilon) \cong \frac{D+t}{2R'} \left[1 - \frac{d_E(\varepsilon)}{d_0} \right] \quad (7)$$

Следовательно, чем меньше d_E (т. е. чем большее деформация ε), тем больше $\Delta\eta_{\text{сп}}$ и тем сильнее оказывается влияние D и t ; при $\varepsilon=0$ ($d_E=d_0$) получим $\Delta\eta_{\text{сп}}=0$.

Рассмотрим, что может дать построение зависимости $d_E=f(\cos \eta)$, согласно выражению (4).

1. Экстраполируя прямую линию, изображающую зависимость (4), до пересечения с осью ординат, получим $(D+t)$, а до пересечения с вертикалью при $\cos \eta=1 - (2R'+D+t)$. Вычитая первую величину из второй, получим значение $2R'$. Для сжатой и плотно упакованной спирали $D=-2R'$.

2. Величину $2R'$ можно получить также по углу наклона прямой $d_E=f(\cos \eta)$ к осям координат.

3. Горизонталь, проведенная на уровне d_0 , пересекается с продолжением прямой $d_E=f(\cos \eta)$ в точке, абсцисса которой дает значение $\cos \eta_0$.

Соотношение (1a) можно переписать в виде

$$\sin \eta(\lambda) = \lambda \sin \eta_0, \quad (16)$$

где $\lambda = (1+\varepsilon)$ — кратность растяжения; по наклону зависимости $\sin \eta = f(\lambda)$ к осям координат и интерсекту с осью ординат можно определить значение $\sin \eta_0$.

Модель луча, разбивающегося на блоки (ЛРБ). Пусть в параллелепипедальном или цилиндрическом луче в результате сдвиговой деформации происходит образование блоков (рис. 3). При учете толщины блоков D и толщины межлучевых аморфных участков t имеем

$$d_E = (2R' + D) \cos \eta + D \sin \eta + t, \quad (8)$$

где d_E — экваториальный большой период, η — угол перекоса, $(2R' + D) \equiv L$ — длина блоков. Если D и t неизменны, то

$$\eta_{\text{ЛРБ}}(\varepsilon) = \arccos \left[\frac{d_E(\varepsilon) - D \sin \eta(\varepsilon) - t}{L} \right], \quad (9)$$

где индекс «ЛРБ» означает, что расчет велся для модели луча, разбивающегося на блоки. Видно, что выражение (9) переходит в формулу Петерлина (6) для бесконечно тонких блоков ($D \rightarrow 0$) и при пренебрежении толщиной межлучевых аморфных прослоек ($t \rightarrow 0$); ($L \equiv d_0$, где d_0 — исходный большой период). Из уравнения (9) следует, что чем больше D

и t , тем больше $\eta_{\text{ЛРБ}}$ и тем сильнее η' , определяемая по уравнению (6), занижена по сравнению с $\eta_{\text{ЛРБ}}$. Используя разложение арккосинусов в ряд Тейлора и ограничиваясь первыми членами ряда, можно записать

$$\Delta \eta_{\text{ЛРБ}}(\varepsilon) \approx \frac{t}{L} \left[1 - \frac{d_E(\varepsilon)}{d_0} \right] + \frac{D \sin \eta(\varepsilon)}{L} \quad (10)$$

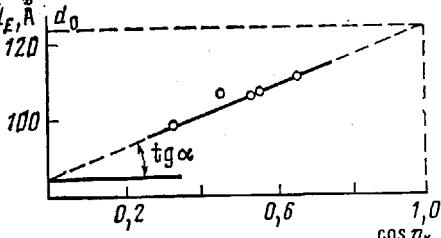


Рис. 5. Зависимость $d_E = f(\cos \eta_x)$

Из уравнения (10) видно, что чем меньше d_E (т. е. чем большее деформация ε), тем больше $\Delta \eta_{\text{ЛРБ}}$ и тем сильнее оказывается влияние D и t ; при $\varepsilon=0$ ($d_E=d_0$ и $\eta=0$) получим $\Delta \eta_{\text{ЛРБ}}=0$. Из выражения (8) легко получить

$$d_E \approx 2R' + D + t + D\eta \text{ при } \eta \rightarrow 0 \quad (8a)$$

$$d_E = (2R' + D)(\pi/2 - \eta) + D + t \text{ при } \eta \rightarrow \pi/2 \quad (8b)$$

При достаточно большой деформации блоки расходятся [7]; такую структуру мы называем структурой луча, разбивающегося на блоки (структурой ЛРБ); если дисперсия блоков по толщине достаточно велика, то разбиение луча на блоки может привести к образованию крестообразных рефлексов на МР, по положению которых можно определить угол перекоса η [7].

Методика экспериментов и приготовления образцов описана в работах [7, 10]. Использовали образцы ПЭ низкой плотности, закристаллизованные при $\approx 30^\circ$ и растянутые в комнатных условиях ($\sim 20^\circ$). МР образцов приведены на рис. 4. Чтобы использовать соотношения (4) и (8), необходимо получить из этих МР независимые данные о $d_E(\varepsilon)$ и $\eta(\varepsilon)$. Значение $d_E(\varepsilon)$ определяли по положению рефлекса на экваторе МР [10], а значение $\eta(\varepsilon)$ — по углу между штрихами в «восьмеркообразных» рефлексах [7] (угол перекоса, определенный таким образом, будем обозначать η_x). С ростом ε , как и следовало ожидать, значение η_x также растет (таблица); при разгрузке образцов η_x уменьшается. Проведем обработку экспериментальных данных согласно формулам, полученным для обеих рассмотренных моделей (см. вклейку к стр. 1216).

Сpirальная модель. На рис. 5 представлена зависимость $d_E = f(\cos \eta_x)$. Интерсект с осью ординат дал значение $(D+t) \approx 85 \text{ \AA}$. С друг-

той стороны, прямая $d_E = f(\cos \eta_x)$ попадает при экстраполяции в область значений, где $\cos \eta_x \approx 1$; мы не склонны придавать значение абсолютным значениям η_0 , поскольку погрешность может быть очень большой, однако важно, что угол η_0 , безусловно, мал и это является аргументом в пользу того, что соответствующая зависимость отражает реальные соотношения между параметрами надмолекулярной структуры.

Поскольку $d_0 \approx 2R' + (D+t)$, то $2R' \approx 2R_0 \approx 40$ Å. По наклону прямой на рис. 5 получаем то же: $2R' \approx 40$ Å. Так как для выбранной модели (рис. 1) $D \approx 2R'$, то $t \approx 45$ Å. Подставив полученные значения параметров в выражение (5), получим

$$\eta_{\text{сп}}(\varepsilon) \approx \arccos \left[\frac{d_E(\varepsilon)}{40} - 2,1 \right] \quad (5a)$$

Рассчитанные по уравнению (5a) значения углов перекоса $\eta_{\text{сп}}$ хорошо согласуются со значениями η_x (таблица), а их максимальные значения — с критическими углами $\eta_{\text{кр}}$ перекоса кристаллитов, полученными при переориентации образцов ПЭ [8, 9].

Результаты обработки малоугловых рентгенограмм при
 $T_k = 30^\circ$ и $T_p = 20^\circ$

λ	d_E , Å	η_x	η'	$\eta_{\text{сп}}$	$\eta_{\text{ЛРБ}}$
		угл. град			
1,0	124	—	—	—	66
1,4	110	49	28	48	66
1,8	106	58	31	56	71
2,2	106	58	31	56	71
3,0	99	68	37	66	79

Построим зависимость $\sin \eta_x = f(\lambda)$ (рис. 6). Соответственно уравнению (16), по углу наклона получаем $\sin \eta_0 = 0,12$, т. е. угол η_0 — невелик, что согласуется с имеющимися представлениями о том, что молекулы перпендикулярны или почти перпендикулярны радиусу сферолита. Однако интересует $\sin \eta_0 \approx 0,70$ ($\eta \approx 44^\circ$) — слишком большое значение. Очевидно, механизм деформации спирали более сложен, чем простое растяжение: сначала происходит сдвиговая деформация внутри луча-спирали (рис. 7) (при этом угол перекоса резко возрастает), а затем происходит растяжение такой спирали. Таким образом, когда начинает проявляться спираль на МР, угол перекоса уже довольно велик (таблица). На рис. 6 (слева) представлен график изменения $\sin \eta_x$ от деформации спирали при растяжении без предварительного сдвига; к примеру, значение $\sin \eta_x \approx 0,75$ было бы тогда достигнуто лишь при $\varepsilon \approx 370\%$, тогда как реально оно достигается при $\varepsilon \approx 40\%$.

Итак, обработка экспериментальных данных на основании спиральной модели лучей сферолитов привела к ряду результатов, согласующихся с предсказываемыми этой моделью и с известными ранее из независимых источников.

Во-первых, зависимость $d_E = f(\cos \eta_x)$ хорошо аппроксимируется прямой линией, что предсказывалось моделью. Во-вторых, экстраполяцией этой прямой мы получили, что угол между осями макромолекул и направлением луча-радиуса сферолита близок к 90° , что соответствует общепринятым представлениям. В-третьих, значения критических углов перекоса кристаллитов $\eta_{\text{кр}}$, рассчитанные по формуле, модифицированной согласно этой модели, хорошо совпадают со значениями $\eta_{\text{кр}}$, полученными при исследовании процессов переориентации и кручения; в то же время значения $\eta_{\text{кр}}$, рассчитанные по первоначальной формуле Петерлина, значительно ниже (таблица).

Совокупность этих результатов позволяет предполагать, что спиральная модель отражает реальную структуру лучей сферолитов и их механические свойства. Следует, однако, отметить, что приведенные соображения все же не являются прямым доказательством спиральной структуры лучей сферолитов и наряду с этой моделью можно предложить другие модели, в частности модель луча, разбивающегося на блоки.

Модель луча, разбивающегося на блоки. Поскольку экспериментальные значения η_x довольно велики, мы можем воспользоваться только формулой (8б). Экстраполяция зависимости $d_e = f(\eta_x)$ (рис. 8) до пересечения с вертикалью при $\eta_x = \pi/2$ дает значение $(D+t) \approx 85 \text{ \AA}$. С другой стороны, в исходном состоянии $d_0 = 2R' + D + t = 125 \text{ \AA}$; получаем $2R' \approx 40 \text{ \AA}$. По формуле (8) нельзя определить толщину блоков, даже если бы они были одинаковы по толщине. Крупные блоки при увеличива-

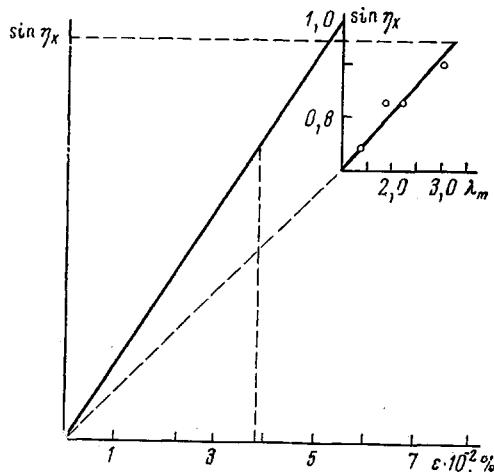


Рис. 6

Рис. 6. Теоретическая зависимость $\sin \eta_x = f(\lambda)$ для равномерно растягиваемой спирали и та же зависимость (в правом верхнем углу), полученная экспериментально.

Рис. 7. Схема деформации спиральных лучей сферолита в меридиональных областях: а — исходная спираль, б — спираль, подвергнутая сдвиговой деформации, в — растянутая спираль, предварительно подвергнутая сдвиговой деформации

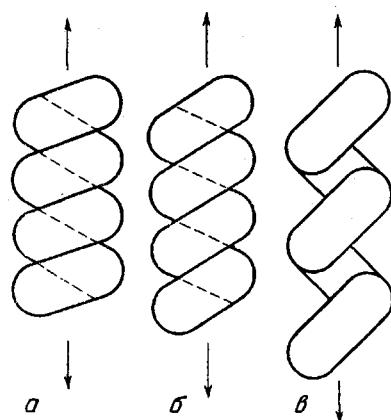


Рис. 7

ющейся деформации разбиваются на все более тонкие, причем, по-видимому, существует некоторая минимальная толщина D_{\min} , ниже которой блоки разрушаются и трансформируются в фибрillлярную структуру [7]. По положению точечных рефлексов на концах штрихов [6, 7], образующих крестообразный рефлекс, или просто по концам штрихов можно определить этот минимальный размер ($D_{\min} \approx 60 \text{ \AA}$). Если следовать концепции о плавлении кристаллитов при перестройках в результате пластической деформации, то должно соблюдаться равенство поверхностных свободных энергий для кристаллитов новой структуры и кристаллитов старой структуры, достигших критических (минимальных) размеров [9]. В новой фибрillлярной структуре размеры кристаллитов вдоль осей макромолекул, по данным большеголового рассеяния*, равны $\sim 100 \text{ \AA}$, т. е. довольно близки к продольным размерам блоков. Следовательно, поперечные размеры кристаллитов в новой структуре также должны быть близки к минимальной толщине блоков, что подтверждается экспериментально: поперечные размеры кристаллитов по рефлексам 110, 200 и 020 равны соответственно 60, 60 и 70 \AA . Принимая, что $D_{\min} \approx 60 \text{ \AA}$, имеем $t \approx 25 \text{ \AA}$,

* Размеры определяли по формуле Шеррера по ширине профилей рефлексов 002 в случае продольных размеров и $h k 0$ — в случае поперечных.

$(2R'+D) \approx 100$ Å. Подставив значения параметров для модели ЛРБ в формулу (9), получим

$$\eta_{\text{ЛРБ}} \approx \arccos \left[\frac{d_E - 60 \sin \eta_x - 25}{100} \right] \quad (9a)$$

В целом оценки большинства аналогичных параметров для обеих моделей согласуются удовлетворительно, однако численные значения углов перекоса $\eta_{\text{ЛРБ}}$ хуже согласуются со значениями η_x (таблица) и полученными нами ранее данными о критических углах перекоса при переориентации [8, 9], чем значения $\eta_{\text{сп}}$.

В заключение отметим, что предлагаемая здесь последовательность изменений структуры (сначала — сдвиговая деформация, а затем — либо разворот спирали, либо разбиение на блоки) согласуется с последовательностью изменений МР: при $T_p = 20^\circ$ сначала наблюдается сильное смещение максимума интенсивности экваториального рассеяния в сторону больших углов (рис. 4, б), что соответствует утоньшению меридиональных фибрill за счет сдвиговой их деформации, а потом появляются «крестообразные» рефлексы (рис. 4, в), обусловленные «расщеплением» целостного луча сферолита и образованием спиралей или ЛРБ. При высоких температурах (100–105°) из-за снижения механической устойчивости лучей сферолитов

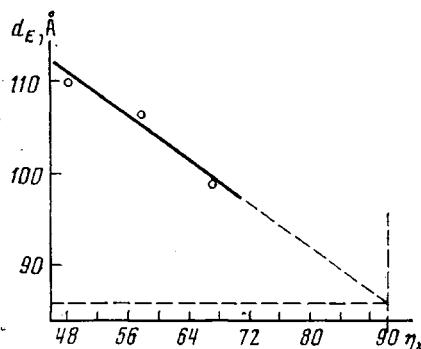


Рис. 8. Зависимость $d_E = f(\eta_x)$

больших смещений экваториального рассеяния на МР не наблюдается; уже при сравнительно малых деформациях дискретное рассеяние вблизи экватора малоугловых рентгенограмм практически исчезает, а вместо него появляются «крестообразные» рефлексы; таким образом, сначала разрушаются лучи в меридиональных областях сферолита (исчезает в соответствующих областях периодичность в тангенциальном направлении), а вместо этого образуются спиральные структуры или ЛРБ, не дающие такой тангенциальной периодичности. Последующее усиление интенсивности «крестообразных» рефлексов связано с распространением разрушающего влияния растяжения на лучи, удаленные от меридиональных областей сферолита, их превращением в «спирали» или ЛРБ и ориентацией этих структур вдоль оси растяжения.

Таким образом, вне зависимости от модели, объясняющей появление «крестообразных» рефлексов, деформацию сферолитов при низких T_p , согласно наблюдениям за МР, можно разбить на четыре последовательных этапа: деформация экваториальных областей, сдвиговая деформация лучей в меридиональных областях, образование спиральных структур или лучей, разбивающихся на блоки, и образование фибрillлярной структуры. Последние три этапа в большом интервале деформаций образца могут протекать одновременно.

В случае высоких T_p , близких к температуре плавления, меняется последовательность инициирования того или иного этапа: сначала, как и при низких T_p , деформируются экваториальные области, затем образуется фибрillлярная или ориентированная ламеллярная структура, почти одновременно со вторым этапом происходят сильные сдвиговые деформации в меридиональных областях сферолитов и образуются спиральные структуры или лучи, разбивающиеся на блоки.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
 2. Р. Стейн, в кн. «Новейшие методы исследования полимеров» под ред. Б. Ки, гл. IV, «Мир», 1966.
 3. Б. М. Гинзбург, Д. Рашидов, Высокомолек. соед., *B16*, 632, 1974.
 4. А. Н. Й. Неун, Text. Res. J. *19*, 163, 1949; J. Amer. Chem. Soc., *70*, 3138, 1948; *71*, 1873, 1949; *72*, 2284, 1950.
 5. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., *A12*, 2599, 1970.
 6. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., *A12*, 2136, 1970.
 7. Б. М. Гинзбург, Д. Рашидов, А. А. Шепелевский, Б. А. Ашеров, Высокомолек. соед., *A18*, 1208, 1976.
 8. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., *A13*, 2691, 1971.
 9. В. М. Ginzburg, N. Sultanov, D. Rashidov, J. Macromolec. Sci., *B9*, 609, 1974.
 10. Б. М. Гинзбург, Д. Рашидов, Н. Султанов, Высокомолек. соед., *A16*, 2279, 1974.
 11. A. Peterlin, G. Meinel, Makromolek. Chem., *142*, 227, 1971.
-