

УДК 541.64:539.26:535.42

**СОПОСТАВЛЕНИЕ СВЕТОДИФРАКЦИОННЫХ  
И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ О ДЕФОРМАЦИИ  
СФЕРОЛИТОВ В ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНА**

*Гинзбург Б.М., Рашидов Д., Монева И.Т.*

Методом малоуглового рассеяния линейно поляризованного света определяли степень растяжения сферолитов  $\lambda_s$  в пленках из ПЭ низкой плотности при их одноосном растяжении, строили зависимости  $\lambda_s$  от степени растяжения образца  $\lambda_0$ ; при этом варьировали температуру кристаллизации пленок (30, 80, 105°) и температуру их последующего растяжения (20, 60, 85, 105°). Зависимости  $\lambda_s$  от  $\lambda_0$  сопоставляли с зависимостями  $\lambda_{мр}$  от  $\lambda_0$ , полученными ранее ( $\lambda_{мр}$  — степень растяжения меридиональных лучей сферолитов, определенная методом малоугловой рентгенографии). В пределах обратимой деформации образцов ( $\lambda_0 \approx 1,4$ ) наблюдали удовлетворительное количественное соответствие значений  $\lambda_s$  и  $\lambda_{мр}$ , причем это соответствие тем лучше, чем выше температура кристаллизации. При более высоких значениях  $\lambda_0$  зависимости  $\lambda_s(\lambda_0)$  и  $\lambda_{мр}(\lambda_0)$  постепенно выходят на насыщение, причем для обеих зависимостей насыщение наступает примерно при одинаковых значениях  $\lambda_0$ . При температуре растяжения 20° насыщение наблюдали при значении  $\lambda_0 \approx 3$ .

В работе [1] методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей было исследовано влияние температуры кристаллизации и температуры растяжения на механическую устойчивость кристаллитов в сферолитсодержащих образцах из ПЭ низкой плотности.

Механическую устойчивость характеризовали величиной угла сдвига  $\eta$ , по достижении которого (в результате растяжения образцов) кристаллиты разрушались, а затем формировалась новая надмолекулярная организация (НМО) с новыми кристаллитами. Величину угла сдвига  $\eta$  на всех стадиях растяжения определяли по формуле

$$\eta = \arccos d^0/d^1, \tag{1}$$

где  $d^1$  — большой период, рассчитанный по угловому положению  $\varphi_m^1$  максимума интенсивности в малоугловом рефлексе на экваторе рентгенограммы ( $d^1 = \lambda/\varphi_m^1$ );  $d^0$  — большой период в исходном образце ( $d^0 = \lambda/\varphi_m^0$ ) (рис. 1);  $\lambda$  — длина волны.

В работе [2] было показано, что при растяжении кристаллитов поперек направления осей макромолекул степень их удлинения  $\lambda_{мр}$  вдоль направления растяжения можно определять по формуле

$$\lambda_{мр} = \sec \eta, \tag{2}$$

где величина  $\eta$  определяется по формуле (1) на основании рентгенографических данных.

Формулу (2), очевидно, можно применять для оценки удлинений кристаллитов в лучах сферолитов ПЭ, находящихся в полярных (меридиональных) областях (см. рис. 1): в этих кристаллитах оси макромолекул перпендикулярны направлению растяжения. Если предположить, что лучи

сферолитов достаточно монолитны в радиальном направлении (по крайней мере, настолько, что при малых удлинениях образцов деформация луча эквивалентна деформации сферолита), то величина  $\lambda_{\text{мр}}$  должна быть близка к степени удлинения сферолита в целом. Сопоставление значений  $\lambda_{\text{мр}}$  со значениями удлинений сферолитов, полученными каким-либо независимым методом, представляет интерес в плане подтверждения указанных предположений (и тем самым правомочности использования формулы (2) для оценки деформации сферолитов). Кроме того, формула (2)

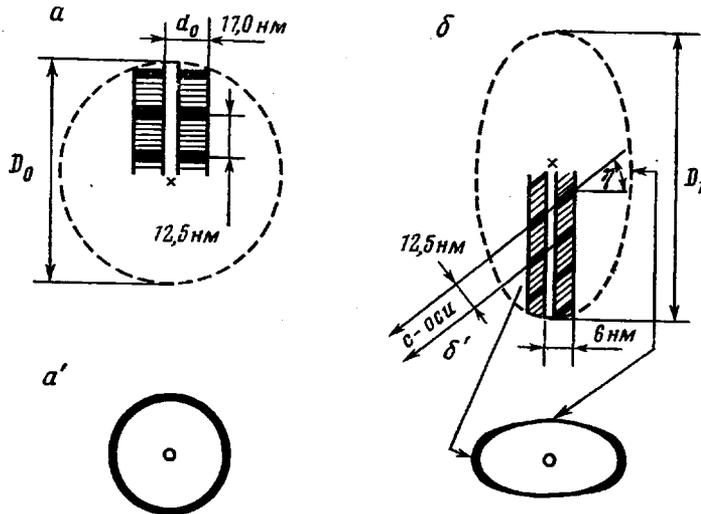


Рис. 1. Схема деформации сферолитов в пленках ПЭ, закристаллизованных при  $T_{\text{к}} = 105^\circ$  и растягиваемых в комнатных условиях (а, б) и схема соответствующих изменений малоугловых рентгенограмм (а', б'): а — исходное состояние; б — сферолит растянут в вертикальном направлении; 17 нм — исходное значение большого периода; 6 нм — значение большого периода в меридиональных областях деформированного сферолита; 12,5 нм — величина области когерентного рассеяния (размеры кристаллитов) поперек осей макромолекул, определенная по ширине большеугловых рефлексов 200

была получена на основе концепции о существовании больших сдвиговых деформаций кристаллитов в ПЭ даже при обратимых деформациях образцов [1—4]; поэтому совпадение значений  $\lambda_{\text{мр}}$  со значениями удлинений сферолитов, полученных независимым методом, послужило бы дополнительным аргументом в пользу такой концепции.

Степень удлинения сферолитов  $\lambda_s$  можно определить методом малоуглового рассеяния линейно поляризованного света по формуле [5]

$$\lambda_s = D_1/D_0 = (\text{tg } \mu)^{2/3}, \quad (3)$$

где  $D_0$ ,  $D_1$  — размеры сферолита соответственно до и после растяжения,  $\mu$  — угол отклонения максимума «лепестка» на  $H_v$ -дифрактограмме от меридиана.

В данной работе проведено исследование деформации сферолитов при одноосном растяжении пленок из ПЭ низкой плотности; при этом варьировали температуру кристаллизации и температуру растяжения.

Основное внимание уделено результатам светодифракционных исследований и их совместному обсуждению с данными малоугловой рентгенографии.

Съемку  $H_v$ -дифрактограмм проводили на тех же образцах, которые исследовали в работах [1, 3]. Кристаллизацию из расплава проводили при температурах  $T_{\text{к}} = 30, 80$  и  $105^\circ$ , получая оценки толщиной  $\sim 100$  мкм. Диаметр образующихся в них сфе-

ролитов, определявшийся по положению максимумов «лепестков» на  $H_v$ -дифрактограммах, составлял соответственно 5, 10 и 16 мкм. Одноосное растяжение пленок проводили при комнатной температуре ( $20 - 25^\circ$ ); кроме того, образцы, закристаллизованные при  $105^\circ$ , растягивали при температурах  $T_p = 60, 85$  и  $105^\circ$ . Растяжение образцов осуществляли ступенчато; на образец на расстоянии 2 мм друг от друга наносили метки, по перемещению которых определяли степень удлинения образца  $\lambda_0$ .  $H_v$ -дифрактограммы снимали непосредственно при температуре растяжения  $T_p$ .

Рассмотрим изменения  $H_v$ -дифрактограмм по мере растяжения образцов. На рис. 2 приведена серия  $H_v$ -дифрактограмм образцов ПЭ, закристаллизованных при  $105^\circ$  и растянутых при комнатной температуре. При малых степенях растяжения  $\epsilon = 40 - 60\%$  ( $\epsilon = (\lambda_0 - 1) \cdot 100\%$ ) наблюдали обратимые смещения «лепестков» к большим углам  $\mu$  (рис. 2, б), что со-

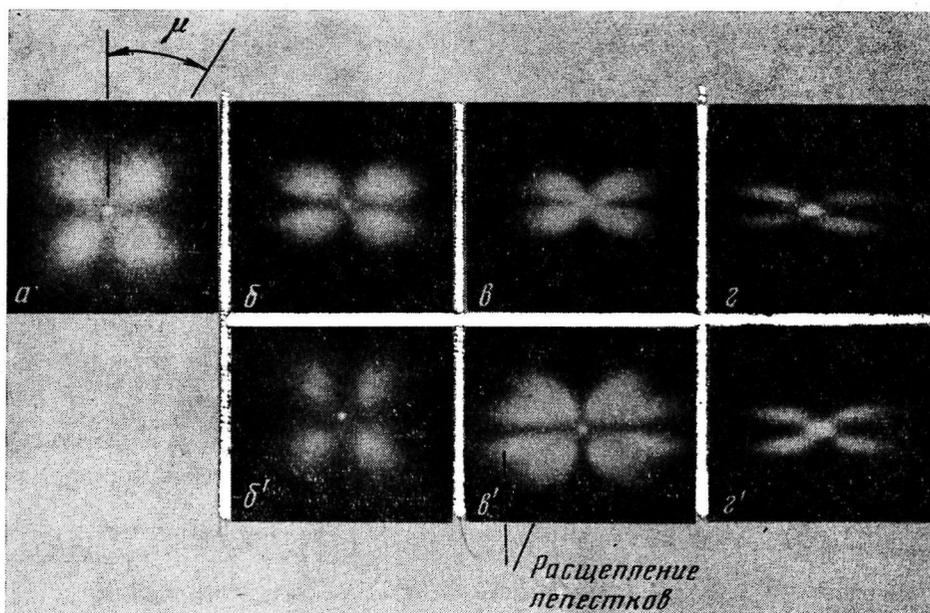


Рис. 2. Изменения  $H_v$ -картин дифракции линейно поляризованного света по мере растяжения образцов, закристаллизованных при  $T_k = 105^\circ$ ; растяжение в комнатных условиях; относительное удлинение  $\epsilon = 0$  (а), 40 (б), 105 (в) и 450% (г) (а-г: образцы находятся под нагрузкой); остаточное удлинение  $\epsilon = 0$  (б'), 70 (в') и -400% (г') (б'-г': образцы после разгрузки)

ответствует растяжению сферолитов в направлении приложенной силы. Область обратимых изменений  $H_v$ -дифрактограмм примерно соответствует области обратимых изменений малоугловых и большеугловых рентгенограмм [1, 3], а также геометрических размеров образцов.

При дальнейшей деформации образцов азимутальный угол, под которым наблюдали максимум интенсивности рассеяния в «лепестке», еще более увеличивается (рис. 2, в). Деформация становится необратимой, а при разгрузке образцов на  $H_v$ -дифрактограммах наблюдали расщепление лепестков (картина становится 8-лепестковой) (рис. 2, в'). Отметим, что при непрерывной съемке в процессе растяжения без разгрузки расщепления  $H_v$ -дифрактограмм можно не увидеть (рис. 2, в, г).

Расщепление  $H_v$ -дифрактограмм обычно объясняют образованием в деформированных сферолитах областей с различным знаком двойного лучепреломления относительно радиального направления [6]. Прямые доказательства этого были получены в работе [7] на сферолитсодержащих образцах из полиамида 6.

На «расщепленных»  $H_v$ -дифрактограммах областям с новой надмолекулярной организацией, сформировавшейся в результате необратимой перестройки исходной структуры, соответствуют узкие рефлексy, близкие к экватору, а областям с исходной надмолекулярной организацией — более широкие «лепестки», максимумы интенсивности которых лежат при  $\mu < 45^\circ$ , т. е. эти последние области образуют фигуру, вытянутую поперек направления растяжения. Ранее такие результаты на образцах из полиамида 6 были получены в работе [7]. Вытянутость поперек направления растяжения согласуется с тем, что после трансформации меридиональных обла-

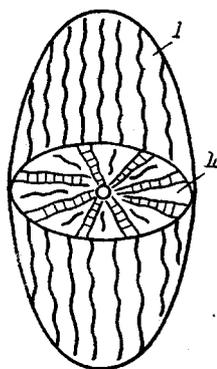


Рис. 3

Рис. 3. Схема деформированного сферолита, объясняющая появление 8-лепестковой  $H_v$ -дифрактограммы (см. рис. 2,  $a'$ ): I — участки сферолитов, трансформированные в фибриллярную структуру, II — остатки исходной структуры

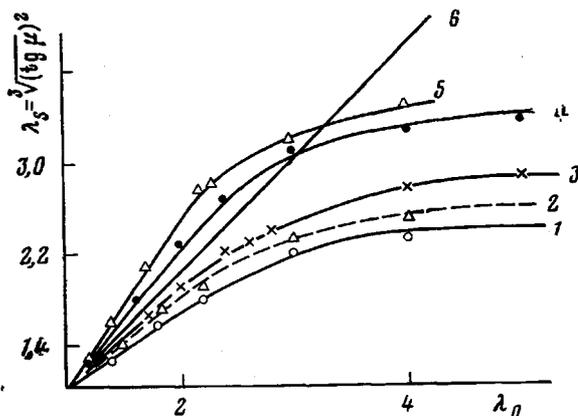


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость деформации сферолита  $\lambda_s$  от деформации образца  $\lambda_0$ : 1 — температура кристаллизации  $\sim 30^\circ$ , температура растяжения  $\sim 20^\circ$  (серия 30 — 20); 2 — серия 80 — 20; 3 — серия 105 — 20; 4 — серия 105 — 85; 5 — серия 105 — 105; 6 —  $\lambda_s = \lambda_0$

стей сферолитов в фибриллярную структуру остатки сферолита образуют фигуру, действительно удлиненную поперек направления растяжения (рис. 3).

На рис. 4 представлены зависимости  $\lambda_s = f(\lambda_0)$ . Кривые 1 — 3 демонстрируют влияние  $T_k$  (или размеров исходных сферолитов) на деформацию образцов, а кривые 3 — 5 — влияние  $T_p$ .

При комнатной  $T_p$  для всех температур кристаллизации  $T_k$  характерно отставание деформации сферолитов  $\lambda_s$  от деформации образца  $\lambda_0$ . Особенностью всех зависимостей  $\lambda_s = f(\lambda_0)$  является наличие вначале некоторой линейной области, а затем выход на плато, т. е. деформация сферолитов перестает возрастать при продолжающемся растяжении образцов.

Можно предположить, что в области плато деформация образцов происходит за счет проскальзывания деформированных сферолитов относительно друг друга [8]. Однако отставание  $\lambda_s$  от  $\lambda_0$  может быть вызвано и другими причинами: растяжением межсферолитных областей и образованием микротрещин, разрушением остатков сферолитной структуры и переходом ее в фибриллярную.

По-видимому, вдали от предразрывных деформаций последний процесс играет доминирующую роль. Действительно, простое проскальзывание сферолитов, не сопровождающееся внутренней их перестройкой, никак не проявилось бы на рентгенограммах и  $H_v$ -дифрактограммах. Образование микротрещин приводило бы к характерным изменениям картин дифракции, не наблюдаемым, однако, экспериментально.

С другой стороны, образование фибриллярной структуры начинается на сравнительно ранних стадиях деформации сферолитов, что подтверждается многочисленными электронно-микроскопическими исследованиями ([9–11]).

Образование фибриллярной структуры четко регистрируется и применяется нами методами. На меридиане малоугловых рентгенограмм (или вблизи него) появляются штриховые рефлексы (см. рис. 1 в работе [1]), а на  $H_v$ -дифрактограммах происходит упомянутое расщепление

Изменение степени вытяжки меридиональных лучей сферолитов  $\lambda_{\text{мр}}$ , определенной методом малоугловой рентгенографии, и степени вытяжки сферолитов  $\lambda_s$ , определенной методом малоуглового рассеяния линейно поляризованного света, с ростом степени вытяжки образцов  $\lambda_0$  при  $T_p \approx 20^\circ$

$T_k$	$\lambda_0$	$\lambda_{\text{мр}}$	$\lambda_s$	$T_k$	$\lambda_0$	$\lambda_{\text{мр}}$	$\lambda_s$	$T_k$	$\lambda_0$	$\lambda_{\text{мр}}$	$\lambda_s$	
30	0	0	0	80	0	0	0	105	0	0	0	
	1,4	1,1	1,3		1,4	1,2	1,4		1,4	1,4	1,3	1,4
	1,8	1,2	1,6		1,8	1,2	1,8		1,8	1,8	1,3	1,7
	2,2	1,2	1,8		2,2	1,4	1,9		2,2	1,6	2,0	2,0
	3,0	1,3	2,2		3,0	1,8	2,3		3,0	2,8	2,4	2,4
	4,0	—	2,2		4,0	1,8	2,4		4,0	2,8	2,6	2,6
5,5	—	2,2				5,5	2,8	2,7	2,7			

4-лепестковой картины. При этом следует подчеркнуть, что образующиеся фибриллы рассеивают свет когерентно в пределах границ сферолита или корреляционной области (рис. 3).

Увеличение  $T_k$  приводит к лучшему соответствию  $\lambda_s$  и  $\lambda_0$ ; при  $T_k=80$  и  $105^\circ$  значения  $\lambda_s$  и  $\lambda_0$  практически совпадают до  $\lambda_0 \approx 2$ ; с повышением  $T_k$  растут размеры сферолитов и кристаллитов внутри них, а это увеличивает их устойчивость к механическим нагрузкам и смещает область перестроек в сторону более высоких значений деформации. Эти выводы вполне согласуются с данными малоугловых и большеугловых рентгеновских измерений [1–3].

Фибриллярная структура появляется при достижении критического угла сдвига в наименее устойчивых кристаллитах. Для различных лучей сферолита значение  $\eta$  может быть различным, однако рассмотрим значения  $\eta$  для меридиональных лучей, расположенных вдоль направления растяжения, так как изменения размеров именно этих и близких к ним лучей определяют изменения  $\lambda_s$ .

В таблице приведены результаты рентгенографических и светодифракционных измерений при  $T_p \approx 20 - 25^\circ$  и различных  $T_k$ . Рентгенографические данные заимствованы из работы [1].

Для всех серий образцов величина  $\eta$  достигает максимального значения при  $\lambda_0 \approx 3$ . В хорошем соответствии с этими данными удлинение сферолитов  $\lambda_s$  резко замедляется или полностью прекращается при тех же значениях  $\lambda_0$  (рис. 4).

Рассмотрим влияние  $T_p$  на деформацию сферолитов: чем выше  $T_p$ , тем выше идут кривые на рис. 4, а при  $T_p=85$  и  $105^\circ$  начальным участкам кривых соответствует превышение деформации сферолита  $\lambda_s$  над деформацией образца  $\lambda_0$ . Если  $\lambda_s > \lambda_0$ , то одним из возможных объяснений этого может быть существование каких-то элементов структуры, последовательно соединенных со сферолитами в направлении растяжения, но менее податливых, чем сферолиты. Такими элементами, очевидно, являются фибриллы, вытянутые из сферолита (рис. 3).

Согласно малоугловым рентгенограммам, полученным при  $T_p=105^\circ$  [1], фибриллярная структура образуется на самых ранних стадиях деформации. Значит, уже при малых деформациях имеются менее податливые структуры, чем сферолит в целом. Это согласуется с предложенным объяснением, почему именно при высоких  $T_p$  обнаруживается явное превышение  $\lambda_s$  над  $\lambda_0$ .

При малых деформациях образца  $\lambda_0$  наблюдали удовлетворительное соответствие  $\lambda_0$ ,  $\lambda_s$  и  $\lambda_{мр}$  (см. таблицу), однако с ростом  $\lambda_0$  значения  $\lambda_{мр}$  все больше отстают от значений  $\lambda_s$  и  $\lambda_0$ . Это объясняется тем, что по достижении критических деформаций сдвига кристаллитов и критических значений  $\lambda_{мр} = \sec \eta_{кр}$  происходит переход исходной структуры в фибриллярную, постепенно исчезают кристаллиты, дающие вклад в экваториальное малоугловое рентгеновское рассеяние, тогда как корреляционные области сферолитов и сам образец продолжают деформироваться.

Результаты, полученные нами, свидетельствуют о некоторых новых возможностях изучения одних и тех же или тесно связанных параметров структуры и структурных перестроек указанными дифракционными методами. Корреляция результатов исследования деформации сферолитосодержащих систем обоими методами проявилась в следующем: 1) характер зависимостей удлинения сферолитов  $\lambda_s$  (определяемого методом дифракции света) и удлинения меридиональных лучей  $\lambda_{мр}$  (определяемого рентгенографически) от удлинения образцов  $\lambda_0$  качественно одинаков; 2) области деформации образца, при которых происходит переход исходной надмолекулярной организации в новую, фибриллярную, согласно измерениям обоими методами, хорошо совпадают для различных серий образцов, отличающихся условиями приготовления и деформации; 3) численные значения  $\lambda_s$  и  $\lambda_{мр}$  удовлетворительно согласуются между собой при малых  $\lambda_0$  для различных серий образцов.

В заключение подчеркнем, что используемые значения  $\lambda_{мр}$  получены на основе развиваемых нами представлений о возможных больших сдвиговых деформациях кристаллитов в лучах сферолитов не только при пластической, но и при упругой деформации образцов. Полученные в данной работе корреляции свидетельствуют в пользу указанных представлений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург Б. М., Рашидов Д., Султанов Н. Влияние температуры кристаллизации и температуры растяжения на механическую устойчивость кристаллитов в сферолитах полиэтилена.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2279.
2. Ginzburg B. M., Sultanov N., Rashidov D. Investigation of Changes in Supramolecular Organization of Oriented Films of Low Density Polyethylene in the Process of Reorientation.— J. Macromolec. Sci. B, 1974, v. 9, № 4, p. 609.
3. Гинзбург Б. М., Рашидов Д., Шепелевский А. А., Султанов Н., Туйчиев Ш. О происхождении кольцевого рефлекса на малоугловых рентгенограммах сферолитосодержащих полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2973.
4. Гинзбург Б. М., Султанов Н., Френкель С. Я. Изменения надмолекулярной организации ориентированных полиэтиленовых пленок при их переориентации под разными углами.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 12, с. 2691.
5. Samuels R. J. Morphology of Deformed Polypropylene. Quantitative Relations by Combined X-Ray, Optical and Sonic Methods.— J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, p. 1741.
6. Стейн Р. Оптические методы исследования полимеров.— В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1966, с. 131.
7. Баранов В. Г., Гаспарян К. А., Френкель С. Я. Наблюдение прямой генетической связи между сферолитами и ориентационным надмолекулярным порядком.— Докл. АН СССР, 1963, т. 183, № 1, с. 137.
8. Андрианова Г. П., Ефимов А. В., Стырикович Н. М., Козлов П. В. Влияние пластификации на деформационные свойства кристаллического полипропилена.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 4, с. 705.
9. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 552.
10. Журков С. И., Маризин В. А., Масникова Л. П., Слущер А. И. Электронно-микроскопическое изучение процесса ориентирования поликапроамида.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 6, с. 1041.

11. Гальперин Е. Л., Миндрул В. Ф., Смирнов В. К. Электронно-микроскопическое и электронографическое исследование деформации тонких сферолитных пленок поливинилиденфторида.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 9, с. 1949.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР  
Душанбинский государственный педагогический институт  
им. Т. Г. Шевченко  
Центральная лаборатория полимеров  
Болгарской Академии Наук

Поступила в редакцию  
11.VI.1980

COMPARISON OF LIGHT-DIFFRACTION AND X-RAY DATA ABOUT  
THE DEFORMATION OF SPHERULITES IN POLYETHYLENE FILMS

*Ginzburg B. M., Rashtidov D., Moneva I. T.*

Summary

The degree of spherulites stretching  $\lambda_s$  in LDPE films during their uniaxial drawing has been determined by small-angle linearly polarized light scattering. The dependences of  $\lambda_s$  on the degree of sample drawing  $\lambda_0$  were built with the variation of the temperature of films crystallization (30, 80, 105°) and of the temperature of their following stretching (20, 60, 85, 105°). The dependences of  $\lambda_s$  on  $\lambda_0$  are compared with dependences of  $\lambda_{sx}$  on  $\lambda_0$  obtained earlier ( $\lambda_{sx}$  is the degree of stretching of meridional beams of spherulites determined by the small-angle X-ray spectroscopy). In limits of reversible deformation of samples ( $\lambda_0 \approx 1.4$ ) the satisfactory quantitative correspondence of  $\lambda_s$  and  $\lambda_{sx}$  values is observed being improved with increasing of the crystallization temperature. For higher  $\lambda_0$  values the dependences  $\lambda_s(\lambda_0)$  and  $\lambda_{sx}(\lambda_0)$  trend to the limit corresponding to the approximately equal  $\lambda_0$  values for both dependences. At the stretching temperature being equal to 20° this limit was attained at  $\lambda_0 \approx 3$ .