

## ИЗУЧЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ СФЕРОЛИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИ- $\omega$ -УНДЕКАНАМИДА

Х. Г. АЙВАЗЯН, В. Г. БАРАНОВ, Т. А. ОСТАНИНА

Анализ изменения максимального азимутального рассеяния на  $H_V$ -картинах рассеяния при деформации пленок полимеров, содержащих сферолиты, позволяет определить фазоморфологический параметр  $l$ , величина которого характеризует способ деформации и структурные изменения отдельных сферолитов. Параметр  $l$  для пленок изотактического полипропилена равен  $\sim 2/3$ , что свидетельствует об аффинности деформации. Для объяснения  $l \sim 1/3$  при деформации пленок поли- $\omega$ -ундеканамида предложена простая оптическая схема, согласно которой экваториальные области сферолита по мере удлинения образца перестают вносить вклад в рассеяние света, что приводит к ускоренному уточнению рассеивающего элемента. Сопоставление изменений поперечных и продольных размеров рассеивающего элемента при деформации образца подтверждает эту схему.

### В в е д е н и е

Деформация полимерных систем, содержащих сферолиты, сопровождается более или менее сложными изменениями соответствующих картин рассеяния поляризованного света под малыми углами [1—3]. Если при деформации имеет место лишь трансформация формы сферолита от шаровидной к эллипсоидальной, то эти изменения заключаются в простом повороте рефлексов в сторону  $\mu > 45^\circ$  [2, 3]. Однако при наличии сложных и необратимых рекристаллизационных превращений, приводящих к изменению знака двулучепреломления в полярных областях сферолита [4, 5], наблюдается так называемое „расщепление“ рефлексов, детально описанное в работах [3, 6—8]. В общем случае, даже при весьма сложном азимутальном и угловом распределении интенсивности рассеяния, можно по направлениям максимального рассеяния определить как форму, так и размеры рассеивающих областей [9, 10]. При этом размеры  $R$  в направлении  $i$  рассчитываются по формуле

$$R_i = \frac{2\lambda'}{\pi \sin \theta_{mi}}, \quad (1)$$

где  $\lambda'$  — длина волны света в среде и  $\theta_{mi}$  — угол, определяющий отклонение рассеянного луча от падающего в азимутальном направлении  $\mu_i$  (угол отклонения от вертикали в плоскости наблюдения). В свою очередь, отношение наибольшего размера рассеивающего элемента к наименьшему есть [10]

$$\lambda_i = \frac{R_1}{R_2} = \operatorname{tg} \mu_m, \quad (2)$$

где  $\mu_m$  — азимутальное направление максимального рассеяния. Можно показать [11], что  $\lambda_s$  связано со степенью удлинения сферолита  $\lambda_s$  соотношением

$$\lambda_s = (\lambda_l)^n = (\text{tg } \mu_m)^n, \quad (3)$$

где  $n$  в зависимости от типа сферолита и способа деформации изменяется в интервале  $0 < n < 1$ . Для объемных сферолитов и аффинной деформации  $n = 2/3$ ; изменение  $n$  свидетельствует либо об отклонении от аффинности, либо о сложных структурных перестройках внутри сферолита.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны изотактический полипропилен („Моуплен“,  $[\eta]$  в тетралине при  $135^\circ\text{C}$  равно 3,83) и поли- $\omega$ -ундеканамид, характеристики которого приведены в работе [16]. Пленки полипропилена толщиной в 100 мк (ИПП) получались плавлением гранул полимера под прессом при  $T_1 = 240^\circ\text{C}$  и последующим охлаждением в воде (ИПП 1) или на воздухе (ИПП 2); образец ИПП 1 содержал сферолиты с  $\bar{R} = 2,5$  мк, а образец ИПП 2 — с  $\bar{R} = 5,1$  мк. В свою очередь пленки поли- $\omega$ -ундеканамида толщиной в 200 мк (ПУА) формовались также на термостатируемом прессе при  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  при последующем охлаждении в масляной бане с  $T_2 = 80^\circ\text{C}$  (ПУА 1) и  $T_2 = 165^\circ\text{C}$  (ПУА 2). В полном соответствии с результатами работы [16] образцы ПУА 1 содержали обычные, отрицательные сферолиты с  $\bar{R} = 4,5$  мк, а образцы ПУА 2 имели кольцевое строение с  $\bar{R} = 9$  мк и  $\rho = 4$  мк.

Деформация и наблюдение картин рассеяния проводились на приборе, описанном в работе [8], в изотермических условиях при  $T_2 = 20^\circ\text{C}$  (ИПП и ПУА) и при  $T_2 = 80^\circ\text{C}$  (ПУА); степень удлинения образца определялась по изменению расстояния между метками, нанесенными на исследуемую пленку. Изменения  $H_V$ -картин рассеяния при деформации пленок ИПП 1 и ИПП 2 типичны для полимерных пленок, содержащих сферолиты, т. е. по мере роста степени удлинения происходит довольно медленный разворот рефлексов в сторону  $\mu_m > 45^\circ$ , не осложненный качественными превращениями (см., напр. [2] и [11]).

При деформации пленок ПУА 1 и ПУА 2 как при  $20^\circ\text{C}$ , так и при  $80^\circ\text{C}$  на начальных стадиях удлинения ( $\lambda_s < 1,30$ ) изменения „сферолитных“ картин рассеяния качественно совпадают с ИПП (см. рис. 1 и 2). „Кольцевые“ рефлексы для пленок ПУА 2 при деформации изменяются следующим образом. При  $H_V$ -поляризации эти рефлексы так же, как и „сферолитные“, разворачиваются в сторону  $\mu_m > 45^\circ$ ; при  $V_V$ -поляризации рефлексы перемещаются в сторону больших, а при  $H_h$  — в сторону меньших углов  $\theta_m$ , что отражает тот факт, что „кольцевая“ периодичность увеличивается в направлении растяжения и уменьшается в направлении, нормальном к нему (см. рис. 3). Однако при  $\lambda_s > 1,15$

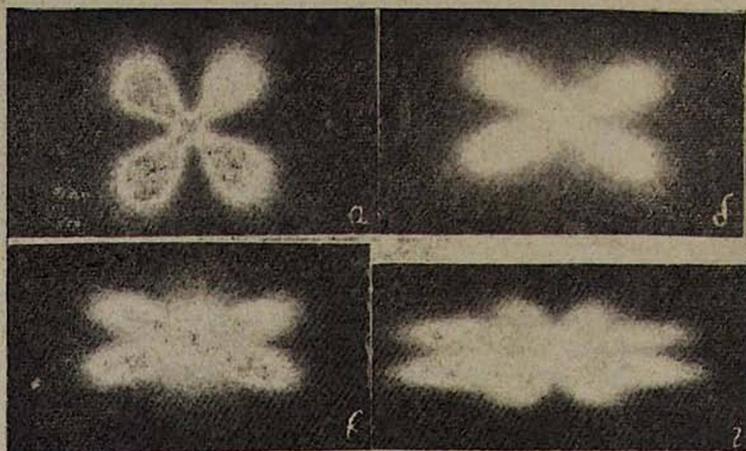


Рис. 1. Изменение  $H_V$ -картин рассеяния при деформации образцов ПУА 1: а —  $\lambda_s = 1,0$ ; б —  $\lambda_s = 1,10$ ; в —  $\lambda_s = 1,3$ ; г —  $\lambda_s = 1,8$ .



Рис. 2. Изменение  $H_V$ -картин рассеяния при деформации образцов ПУА 2 (малые углы): а —  $\lambda_s = 1,0$ ; б —  $\lambda_s = 1,1$ ; в —  $\lambda_s = 1,2$ .

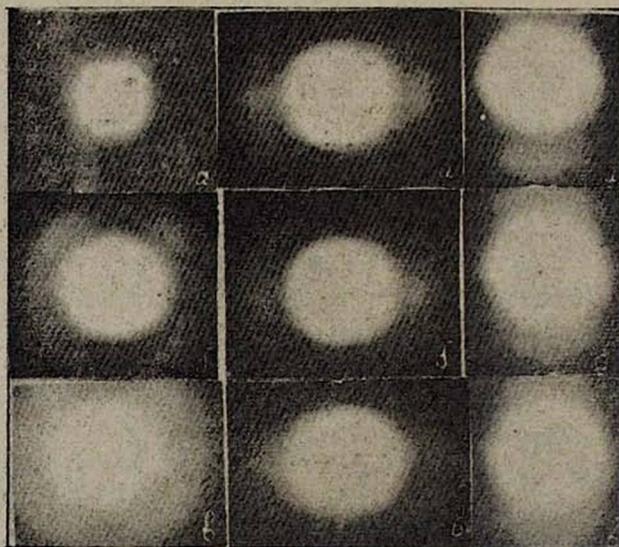


Рис. 3. Изменения  $H_V$ -,  $V_V$ - и  $H_h$ -картин рассеяния при деформации образцов ПУА 2 (большие углы): а —  $\lambda_s = 1,0$ ; б —  $\lambda_s = 1,05$ ; в —  $\lambda_s = 1,1$ .

„кольцевые“ рефлексы практически полностью исчезают, что, в свою очередь, указывает на исчезновение „кольцевой“ периодичности внутри сферолита. Дальнейшие изменения структуры ПУА можно проследить по „сферолитным“  $H_V$ -картинам рассеяния. Из рис. 1 следует, что расворот рефлексов продолжается вплоть до разрыва образца ( $\lambda_s \approx 1,8$ ). Следует отметить, что при  $\lambda_s > 1,4$  на картине рассеяния помимо обычных рефлексов в области малых  $\theta$  появляются новые „сферолитоподобные“ рефлексы (рис. 1г), однако в настоящее время причины их появления не совсем ясны и в данной работе этот эффект обсуждаться не будет.

### Обсуждение результатов

Как следует из соотношения (3), особенности деформации сферолитов могут быть описаны феноменологически показателем степени  $n$  правой части этого соотношения. Для этого необходимо построить зависимость  $\lg \operatorname{tg} \mu$  от  $\lg \lambda_s$  и по углу наклона определить величину  $n$  для данной полимерной системы и условий деформации. На рис. 4

приведены такие построения для ИПП и ПУА. Из рисунка видно, что образцы ИПП в хорошем приближении имеют угол наклона, близкий к  $2/3$ . Небольшое отклонение  $n \approx 0,8$  от  $2/3$  для ИПП 2 может быть объяснено наличием в системе полидисперсности по размерам сферолитов, при которой наибольший вклад в рассеяние дают сферолиты с  $R$ , большим среднеарифметического [13], а их степень удлинения может несколько отставать от степени удлинения малых сферолитов и образца [14], что и приводит к  $n > 2/3$ .

Несколько труднее объяснить значение  $n \approx 1/3$ , наблюдаемое для образцов ПУА (см. рис. 4). Формально это означает, что деформация сферолита как бы опережает деформацию образца в целом, т. е. степень удлинения сферолита ( $\lambda_l = \operatorname{tg} \mu_m$ ) в каждый данный момент значительно больше степени удлинения образца ( $\lambda_s$ ). В принципе можно представить себе такое соотношение механических характеристик сферолита и матрицы, при котором возникнет описанная выше ситуация. Однако наиболее просто и естественно этот эффект можно объяснить следующим образом. В соответствии со схемой, приведенной на рис. 5, предположим, что в

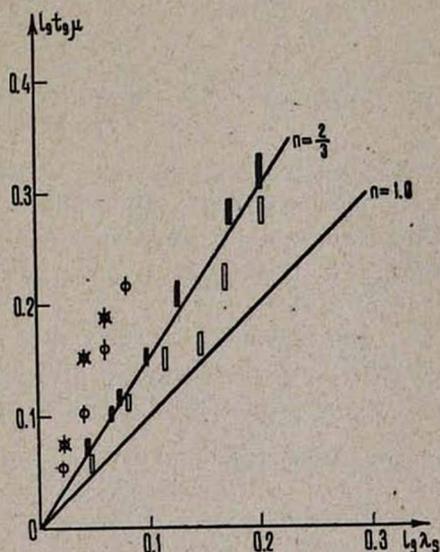


Рис. 4. Зависимость  $\lg \operatorname{tg} \mu$  от  $\lg \lambda_s$  (прямоугольники зачерненные — ИПП 1 светлые — ИПП 2; круги открытые — ПУА 1 и с крестиком — ПУА 2).

процессе деформации сферолита в областях, нормальных к направлению растяжения, происходит поворот эллипсоидов поляризуемости в этом направлении, и по мере роста степени удлинения все большая и большая доля сферолита перестает участвовать в рассеянии (поляриды скрещены и один из них совпадает с направлением растяжения). При этом рассеивающий элемент (не сферолит!) будет иметь  $\lambda'$ ,

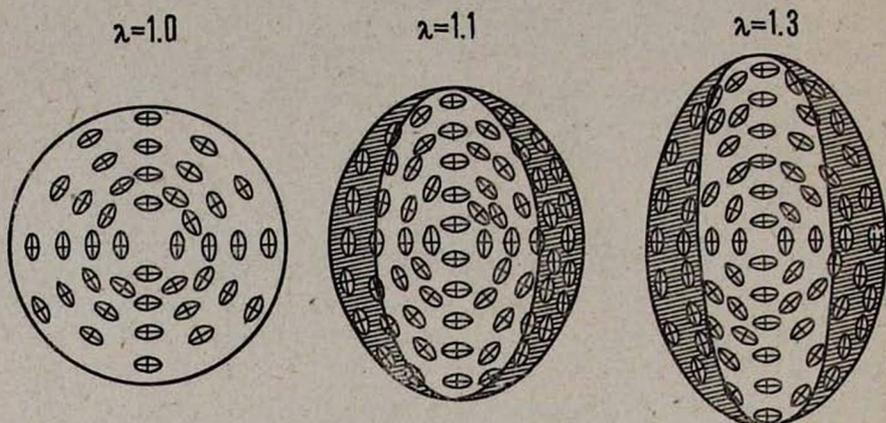


Рис. 5. Схема изменений ориентации эллипсоидов поляризуемостей при деформации сферолитов ПУА.

превышающее  $\lambda_l$  сферолита, поскольку заштрихованные области (рис. 5) не пропускают света при нашем способе наблюдения ( $H_V$ -поляризация). Таким образом, кажущееся превышение степени удлинения сферолита при деформации может быть объяснено при помощи простой оптической схемы.

Для проверки высказанных предположений обратимся к соотношению (1), связывающему размеры сферолита в заданном направлении с положением  $\theta_{\max, l}$ . Выберем два направления:  $\mu = 0^\circ$  (т. е. направление растяжения) и  $\mu = \frac{\pi}{2}$  (нормальное к нему) и будем определять из картин рассеяния  $\bar{R}_{\mu=0^\circ} \equiv R_1$  и  $\bar{R}_{\mu=\frac{\pi}{2}} \equiv R_2$ , сравнивая их с  $R_0$ , т. е. с размером исходного, не деформированного рассеивающего элемента. При этом в случае аффинной деформации имеем

$$R_1 = \lambda_s R_0, \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{R_0}{\sqrt{\lambda_s}},$$

или

$$\frac{R_1}{R_0} = \lambda_s,$$

$$\left(\frac{R_0}{R_2}\right)^2 = \lambda_s. \quad (4a)$$

Экспериментальные результаты этой проверки приведены на рис. 6, из которого следует, что на самом деле, продольные размеры рассеивающего элемента увеличиваются в строгом соответствии со степенью удлинения образца, а поперечные уменьшаются значительно быстрее, как это и следует из схемы на рис. 5. Причины такого поведения сферолитов не могут быть объяснены на основании описанных выше рассмотрений и потребуют, вероятно, дополнительных структурных исследований. Однако уже сейчас можно предположить, что ответственным за необычные перестройки сферолитов ПУА является их „кольцевое“ строение, связанное, по всей видимости, со спиральной структурой „лучей“ каждого сферолита [15] даже в тех случаях, когда „кольца“ не наблюдаются оптическими методами (ПУА 1), что может быть объяснено малой по сравнению с длиной волны периодичностью колец [12].

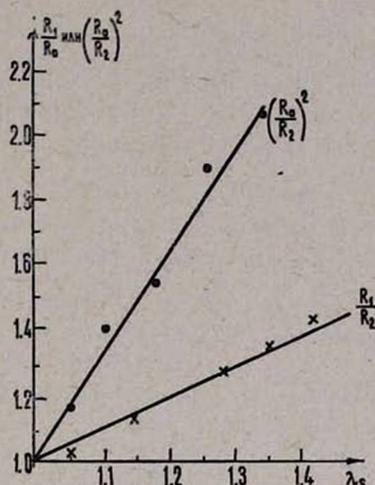


Рис. 6. Изменение поперечных  $R_2$  и продольных  $R_1$  размеров рассеивающего элемента при деформации ПУА.

Поступила 29.IX 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Stein, M. B. Rhodes. J. Appl. Phys., 31, 1873 (1960).
2. К. А. Гаспарян, Я. Голоубек, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель. Высокомолекулярное соединение, А10, 86 (1968).
3. Ю. А. Рапьян. Диссертация, ЕрГУ, 1969.
4. J. J. van Aartsen, R. S. Stein. J. Polymer Sci., B5, 901 (1967).
5. J. J. van Aartsen, R. S. Stein. J. Polymer Sci., A2-9, 295 (1971).
6. V. G. Baranov, K. A. Gasparyan. J. Polymer Sci., A2-8, 1015 (1970).
7. В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, Р. С. Зурабян, Э. С. Эдилян, С. Я. Френкель. Высокомолекулярное соединение, А11, 1247 (1969).
8. Х. Г. Айвазян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель. Высокомолекулярное соединение, 8, 1915 (1971).
9. В. Г. Баранов. Высокомолекулярное соединение, 8, 2117 (1966).
10. К. А. Гаспарян, И. Н. Березняк, Р. Г. Мирзов, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель. Механика полимеров, деп. ВИНТИ, 1972.
11. В. Г. Баранов, П. А. Бевзирианян, А. А. Гаспарян, Ю. А. Рапьян. Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 47 (1970).
12. Х. Г. Айвазян, А. Г. Бояджян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель. Изв. АН АрмССР, Физика, 6, 492 (1971).
13. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, А. А. Шепелевский. Высокомолекулярное соединение, А9, 1876 (1967).
14. В. А. Карин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш. Высокомолекулярное соединение, А9, 267 (1967).

15. С. Я. Френкель. Дополнение 1 к книге Ф. Джемл Полимерные монокристаллы Химия, Л., 1968.
16. X. Г. Айвазян, А. Г. Бояджян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель. Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 368 (1972).

ՊՈԼԻՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ԵՎ ՊՈԼԻ- $\omega$ -ՈՒՆԴԵԿԱՆԱՄԻԴԻ ՍՖԵՐՈԼԻՏՆԵՐԻ  
ԴԵՖՈՐՄԱՑԻԱՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Խ. Գ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՌԱՆՈՎ, Տ. Ա. ՕՍՏԱՆԻՆԱ

Սֆերուլիտներ պարունակող պոլիմերային թաղանթների դեֆորմացիայի ժամանակ կատարվող մաքրմալ աղիմուտալ ցրման փոփոխության անալիզը ցրման  $H_V$ -նկարների վրա թույլ է տալիս որոշել ոչ ֆենոմենոլոգիական պարամետրը, որի մեծությունը բնորոշում է դեֆորմացիայի ձևը և առանձին սֆերուլիտների ստրուկտուրայի փոփոխությունները: Իզոտակտիկ պոլիպրոպիլենի թաղանթների համար  $n$ -ը հավասար է  $2/3$ , որը ասում է դեֆորմացիայի աֆինության մասին: Պոլի- $\omega$ -ունդեկանամիդի թաղանթների դեֆորմացիայի դեպքում  $n$ -ը հավասար է  $1/3$ , որի բացատրության համար առաջարկվում է պարզ օպտիկական սխեմա:

STUDY OF SPHERULITE DEFORMATION OF POLYPROPYLENE  
AND POLY- $\omega$ -UNDECANAMIDE

Kh. G. AIVAZIAN, V. G. BARANOV, T. A. OSTANINA

When analyzing the variation of maximal azimuthal scattering at  $H_V$ -patterns taken during the deformation of spherulite containing polymer films, one gets a phenomenological parameter "n", the value of which describes the mechanism of deformation and the structural change of a single spherulite. For isotactic polypropylene films "n" is  $2/3$ , which implies the affinity of deformation. To account for the value of  $n \sim 1/3$ , obtained during the deformation of [poly- $\omega$ -undecanamide films a simple optical model is proposed. A comparison of variations in transverse and longitudinal dimensions of a scattering element during the deformation of a sample confirms the proposed scheme.