

УДК 543.422.8 : 541.64 : 620.162.2

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ  
ПРИ УПРУГОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ ВОЛОКОН  
ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, К. Б. Курбанов,  
Ш. Туйчиев

Исследование надмолекулярной структуры (НМС) полимерных образцов во время непосредственного механического воздействия на них может дать ценные сведения о взаимосвязи НМС и механических свойств. Авторы работ [1—6], применяя метод малоугловой рентгеновской дифракции, исследовали изменение больших периодов при упругом деформировании ориентированных волокон и пленок из различных полимеров: нативного коллагена [1], полиамида 6 (капрона) [2—5], полипропилена, поливинилового спирта (ПВС) [2—4], полиуретанов [6] и т. д.

В работах [2, 5, 6] наблюдали, что микродеформация (деформация больших периодов)  $\varepsilon_c$  несколько превосходит макродеформацию,  $\varepsilon_l$ , всего образца, причем расхождение между ними увеличивается с ростом деформации или приложенной нагрузки. Во всех случаях авторы объясняют этот факт неоднородной деформацией образцов.

Однако в некоторых случаях наблюдали равенство  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_l$  [2—4]. Естествен был вывод, что в этих случаях вся макродеформация складывается из «деформаций» больших периодов [2—4].

Принимая во внимание также обратимость изменений интенсивности малоуглового рефлекса I при малых упругих деформациях, Слуцкер и Куксенко [3] предложили способ определения плотности «большепериодных» аморфных участков в ориентированных волокнах и пленках.

В данной работе сделана попытка применить метод малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в сочетании с упругим деформированием образцов для исследования высокоориентированных волокон ПВС, предварительно подвергнутых различным степеням вытяжки при повышенных температурах.

Так как в предыдущих работах [7, 8] было показано, что с ростом степени высокотемпературной вытяжки происходит уплотнение внутрифибрillлярных аморфных участков, то естественно было ожидать усиления эффекта возрастания I (обычно наблюдаемого при нагружении ориентированных полимерных образцов [9]) для волокон с высокими степенями вытяжки; наблюдение ожидаемого усиления было бы независимым подтверждением роста плотности внутрифибрillлярных аморфных участков.

Материалы и методика измерений

В качестве объектов изучения были выбраны волокна из ПВС той же самой серии, что и в предыдущей работе [8] (серия А) — монофиламент «сухого» способа формования со степенями вытяжки W: 50, 200, 400, 600 и 800%; кроме того, исследовали другую серию волокон из ПВС (серия В) — полифиламент, сформованный «мокрым» способом и далее подвергнутый вытяжке вблизи температуры плавления на 45, 90, 160 и 180% \*.

\* Авторы признателны В. И. Рабиновичу и Л. Е. Утевскому за предоставление образцов волокон.

Две различные серии волокон были взяты только для того, чтобы убедиться, что вные зависимости от способа их получения и обработки наблюдаются качественно одинаковые закономерности изменений НМС с ростом  $W$  для каждой серии в отдельности. Различия в абсолютных величинах  $W$  для предельно вытянутых волокон обеих серий также обусловлены разной предысторией исходных волокон. В дальнейшем величины  $W$  играли только роль маркировки, позволяющей расположить волокна в каждой серии по мере возрастания  $W$ .

Пучок волокон с рабочей длиной 15 мм деформировали в специальном кольцевом динамометре [4] и оставляли под нагрузкой в течение 10–12 час. для замедления

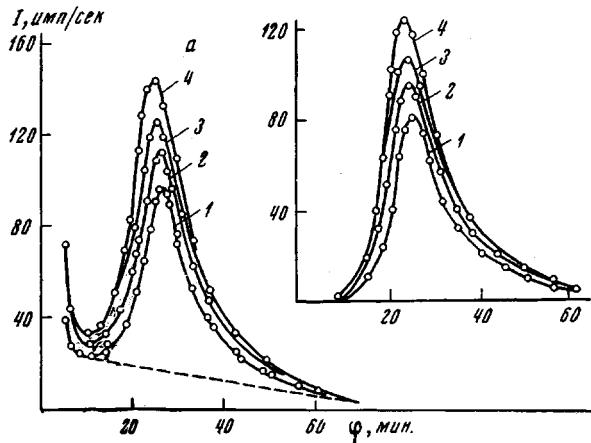
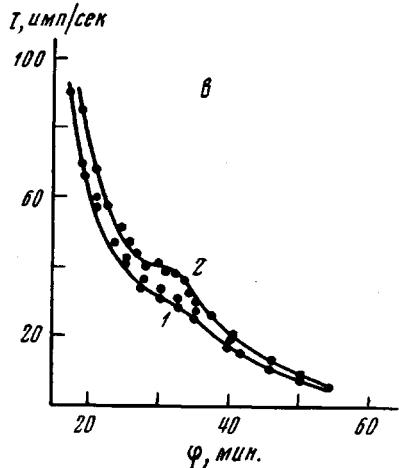
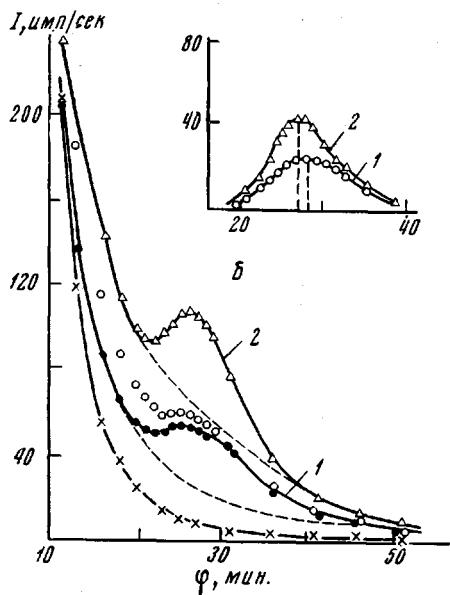


Рис. 1. Влияние деформации волокон на распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в меридиональном направлении:

*a* —  $W = 50\%$ , серия А: 1 —  $\epsilon_1 = 0\%$ ; 2 — 1,4%; 3 — 2,4%; 4 — 3,5%; *b* —  $W = 160\%$ , серия В: 1 — 0; 2 — 2,4% (— образец после разгрузки); 3 —  $W = 180\%$ , серия В: 1 — 0; 2 — 2,3% (на рис. *b* изображена кривая инструментального фона ( $\times$ ), одинаковая для всех рисунков; на рис. *a*, *b* вверху справа изображены кривые, полученные после отделения рефлекса от диффузного рассеяния (пунктирная линия)



релаксационных процессов. Затем замеряли длину волокон на горизонтальном компараторе ИЗА-2 с точностью до 0,06% и проводили рентгеновские исследования на установке КРМ-1. Расходимость первичного пучка составляла 2,9', а ширина пучка у приемной щели относительно центра гониометра — 5,1'; угловые размеры приемной щели — 1,4'. Использовали  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni.

Методики определения плотности кристаллитов  $\rho_i$ , доли кристаллитов в большом периоде  $k$  и других структурных характеристик волокон описаны в [8]; там же приведены значения этих характеристик для основной исследованной серии волокон А и условия приготовления волокон. Отделение малоуглового рефлекса от дифракционного фона проводили так, как показано на рис. 1. Измеряемые распределения  $I$  практически во всех малоугловых рефлексах были довольно асимметричными. Считая, что симметричность соблюдается только вблизи максимума, его угловое положение  $\phi_m$  определяли по середине ширины распределения на высоте, равной 0,9 максимальной интенсивности. Практически такое определение  $\phi_m$  равносильно его опре-

делению по максимуму, если точки на кривой распределения  $I$  сняты достаточно часто.

Величину  $\varepsilon_c$  рассчитывали по формуле

$$\varepsilon_c = \frac{\varphi_m(0) - \varphi_m(\varepsilon)}{\varphi_m(\varepsilon)} \quad (1)$$

После испытаний при максимальной исследованной деформации образцы разгружали, давали им «отдохнуть» в течение 12 час., после чего опять измеряли распределение под малыми (меридианное) и большими (экваториальное) углами, проверяя таким образом обратимость наблюдавшихся структурных изменений. Положение и интенсивность рефлексов оставались практически теми же, что и до деформирования образцов, что позволяет считать эти структурные изменения обратимыми.

**Теоретические основы применения упругого деформирования для определения плотности аморфных участков.** В одной из предыдущих работ [10] показано, что для фибриллы со строго периодическим чередованием двух типов цилиндрических участков вдоль ее оси распределение  $I$  вдоль координаты  $R$  обратного пространства на первой слоевой линии описывается следующей формулой:

$$I(R) = \frac{c^2 N^2}{4} \cdot \sin^2(\pi k) \left[ \eta_1 D_1^2 \cdot \frac{I_1(u_1)}{u_1} - \eta_2 D_2^2 \cdot \frac{I_1(u_2)}{u_2} \right]^2, \quad (2)$$

где  $c$  — большой период,  $N$  — число больших периодов в фибрилле,  $k$  — доля кристаллита (или аморфного участка) в большом периоде,  $\eta$  — электронная плотность,  $D$  — диаметр,  $u = \pi DR$ , причем индексы 1 и 2 относятся к кристаллическим и аморфным участкам фибриллы соответственно,  $I_1$  — функция Бесселя первого рода.

Если ввести аппроксимацию  $\sin \pi k \approx 4k(1-k)$  [3] и считать, что  $D_1 = D_2$ , то при деформации  $\varepsilon$  системы  $n_0$  некогерентных фибрилл в достаточно широком пучке волокон получим

$$I(R, \varepsilon) = 4c_0^2 n_0 N^2 k_0^2 \frac{(1 - k_0 + \varepsilon)^2}{(1 + \varepsilon)^4} \left[ \frac{I_1(u)}{u} \cdot D^2 \right]^3 [\eta_1 - \eta_2(\varepsilon)]^2, \quad (3)$$

где

$$\eta_2(\varepsilon) = \eta_{20} / \left( 1 + \frac{\varepsilon}{1 - k_0} \right) \quad [3], \quad (4)$$

а нулевой индекс означает отнесение к недеформированному состоянию фибриллы. При выводе (3) и (4) принимается, что: 1) деформацией кристаллов можно пренебречь по сравнению с деформацией аморфных прослоек; 2) масса полимерного вещества в аморфных прослойках остается неизменной.

При щевелой коллимации, используя результаты [11], получим

$$I(\varepsilon) = \frac{16}{3\pi^2} \cdot c_0^2 n_0 N^2 k_0^2 D^3 \frac{(1 - k_0 + \varepsilon)^2}{(1 + \varepsilon)^3} [\eta_1 - \eta_2(\varepsilon)]^2 \quad (3a)$$

По аналогии с работой [3] введем обозначения

$$\begin{aligned} i(\varepsilon) &\equiv \sqrt{I(\varepsilon)} \\ j(\varepsilon) &\equiv \frac{i(\varepsilon)}{i(0)} \end{aligned} \quad (5)$$

$$F(\varepsilon) \equiv j(\varepsilon) (1 + \varepsilon)^{1.5} - 1$$

Учитывая, что  $\eta_{20} / \eta_1 = \rho_{20} / \rho_1$ , получим для «гладких» фибрилл ( $D_1 = D_2$ )

$$F_r(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{(1 - k_0)(1 - \rho_{20}/\rho_1)}, \quad (6)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_{20}$  — плотности кристаллических и аморфных участков соответственно.

Определив максимальную интенсивность рефлекса при обычных измерениях с щелевой коллимацией  $I(\varepsilon)$  и, далее, величину  $n$  — тангенс угла наклона на графиках зависимости  $F_{\text{эксп}}(\varepsilon) = f(\varepsilon)$  (рис. 2), можно рассчитать  $\rho_{20}$  по формуле

$$\frac{\rho_{20}}{\rho_1} = 1 - \frac{1}{(1 - k_0)n}, \quad (7)$$

что и было предложено впервые в работе [3].

Перечислим, однако, некоторые вполне реальные особенности НМС ориентированных волокон и пленок, которые не учитываются двухфазной моделью и могут повлиять на ход зависимости  $I(\varepsilon)$ .

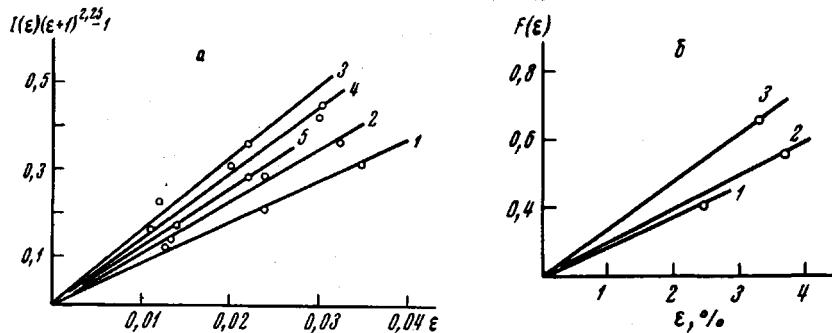


Рис. 2. Зависимость  $F(\varepsilon_i)$  от деформации волокон:  
а — серия А:  $W = 50$  (1); 200 (2); 400 (3); 600 (4); 800% (5); б — серия В:  
 $W = 45$  (2); 90 (3); 160% (1)

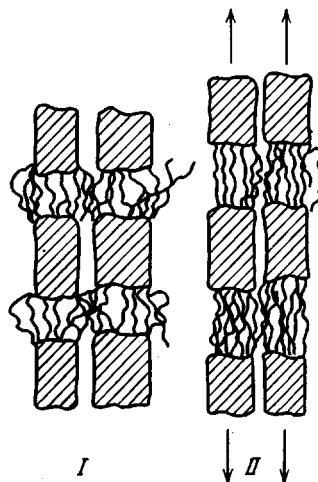


Рис. 3. Схема затягивания частиц цепей из межфибриллярного пространства при упругом нагружении ориентированных полимеров:

I — свободный, II — нагруженный

1. Реальные волокна и пленки неоднородны по своей структуре. Если даже исключить из рассмотрения кристаллиты, то в них существуют области с резко различной деформируемостью. Например, можно полагать, что имеется распределение по плотностям внутрифибриллярных аморфных участков. В частности, это проявляется в том, что при контрастировании иодом волокон [8] или пленок [12] в некоторых случаях не спадает до нуля, а проходит через некоторый минимум. Следовательно, в этих случаях большие периоды, как «продольные» элементы НМС, должны быть неоднородны по своим деформационным свойствам.

2. Кристаллические участки больших периодов, по-видимому, могут заметно деформироваться при нагружении. Они могут представлять собой области, состоящие из отдельных блоков типа «мозаики» [8, 13] или разбиваться на подобные блоки при растяжении с последующим проскальзыванием их друг относительно друга.

Заметные обратимые деформации кристаллических участков «большепериодной структуры» мы наблюдали при «косой» переориентации полиэтиленовых пленок,

3. Наконец, можно предположить, что масса аморфных участков не остается неизменной при деформации, а увеличивается за счет затягивания части цепей из межфибриллярного пространства. Влияние последнего фактора можно попытаться выразить в аналитической форме. Для этого будем, например, считать, что аморфные участки фибриллы представляют собой пучности, выступающие части которых являются одновременно частью межфибриллярного пространства (рис. 3). Допустим, плотность межфибриллярных участков при растяжении образца меняется мало или, по крайней мере, меняясь, остается более или менее однородной.

Тогда интенсивность рассеяния по-прежнему определяется формулой (3) для фибрилл с постоянным размером вдоль оси («гладких» фибрилл), но при этом необходимо учитывать изменения электронной плотности  $\eta_2$  не по формуле (4), а по формуле, предложенной в предыдущей работе [11]

$$F'(\varepsilon) = \frac{\eta_{20}}{(1 - \varepsilon c_0/D_{20})^2 \left(1 + \frac{\varepsilon}{1 - k_0}\right)} + \quad (8)$$

Подставив (8) в (3а) и (5) и проводя несложные преобразования, получим

$$\begin{aligned} F'(\varepsilon) = & \frac{\varepsilon}{(1 - k_0) \left(1 - \frac{\rho_{20}}{\rho_1}\right)} + \\ & + \frac{\rho_{20}}{\rho_1 - \rho_{20}} \left[1 - \frac{1}{(1 - \varepsilon c_0/D_{20})^2}\right] \end{aligned} \quad (9)$$

Появление второго слагаемого в правой части уравнения (9) отличает его от уравнения (6).

Продифференцировав (9) по  $\varepsilon$ , получим выражение для тангенса угла наклона касательной  $n'$  при  $\varepsilon = 0$

$$n' = \frac{1}{(1 - k_0)(1 - \rho_{20}/\rho_1)} - \frac{2c_0}{D_{20}} \cdot \frac{\rho_{20}/\rho_1}{1 - \rho_{20}/\rho_1} \quad (10)$$

Путем несложных преобразований получим далее

$$\frac{\rho_{20}}{\rho_1} = \left[1 - \frac{1}{(1 - k_0)n'}\right] / \left[1 - \frac{2c_0}{D_{20}} \cdot \frac{1}{n'}\right] \quad (11a)$$

или, поскольку обычно  $c_0 \approx D_{20}$ , то

$$\frac{\rho_{20}}{\rho_1} \approx \left[1 - \frac{1}{(1 - k_0)n'}\right] / [1 - 2/n'] \quad (11b)$$

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены примеры некоторых экспериментальных кризых. Во всех случаях отчетливо наблюдается эффект возрастания  $I$  при упругом деформировании волокон.

Значения полуширины распределения  $I$  в меридиональном направлении заметно не изменяются при упругой деформации волокон, что согласуется с литературными данными [3].

С ростом  $W$  для волокон серии А наблюдается (рис. 2) заметный рост величины  $n$  (см. уравнение (7)). Однако при самых высоких степенях вытяжки наблюдается прекращение роста или даже небольшое уменьшение  $n$ .

Качественно такой ход  $n$  наблюдается вне зависимости от того, какая деформация —  $\varepsilon_l$  или  $\varepsilon_c$  — берется в качестве  $\varepsilon$ . Так как  $\varepsilon_c$  обычно несколько больше  $\varepsilon_l$ , то при проведении  $F(\varepsilon_c)$  в виде прямой линии получатся меньшие значения  $\rho_{20} / \rho_1$ . Если начертить  $F(\varepsilon_c)$ , не спрямляя ее, то получится выпуклая кривая; тогда, если определять  $n$  по наклону касательной к  $F(\varepsilon_c)$  в начале координат, то будем практически иметь полное соответствие между значениями  $\rho_{20} / \rho_1$ , полученными обоими способами.

В принципе, в качестве  $n$  правильнее всегда использовать тангенс угла наклона касательной к  $F(\varepsilon_c)$  в начале координат, так как всевозможные несовершенства модели механического поведения фибрилл должны проявляться сильнее с ростом растяжения.

Для волокон серии В проводили только одно нагружение (рис. 1, б, в), но и в этом случае отчетливо видна та же качественная зависимость: сначала рост, а затем падение  $n$  (рис. 2, б).

Естественно рост  $n$  объясняется увеличением плотности внутрифибриллярных аморфных участков. Менее понятно уменьшение  $n$  при больших  $W$ , если оставаться в рамках модели фибрилл с неизменной массой аморфных участков.

Если зависимость  $F_r = f(\varepsilon)$ , описываемая для этой модели уравнением (6), линейна, то зависимость  $F' = f'(\varepsilon)$  по (9) отклоняется от прямой тем больше, чем больше  $\varepsilon$  и  $c_0 / D_{20}$ .

С увеличением  $W$  обычно  $c_0$  остается постоянным или слегка увеличивается [7, 8, 14], однако диаметр фибрилл ( $\approx D_{20}$ ), судя по расширению малоугловых рефлексов вдоль направления слоевых линий [8], может уменьшаться. Поэтому отклонение  $F'(\varepsilon)$  от прямой линии должно проявляться тем сильнее, чем больше  $W$ . Такая тенденция, действительно, наблюдается для волокон из ПВС (рис. 2, а), однако из-за малости допустимых  $\varepsilon$  ее проявление недостаточно сильное.

Численные значения  $\rho_{20} / \rho_1$ , рассчитанные по (7), составляют 0,70—0,80. В то же время величины  $\rho_{20} / \rho_1$ , полученные для тех же самых образцов с помощью контрастирования иодом [8], несколько выше (0,86—0,92).

Если же использовать формулу (11б), то для  $\rho_{20} / \rho_1$  получим значения 0,87—0,97. Так как при этом для всех волокон принимается соотношение  $c_0 \approx D_{20}$  (что, по-видимому, несправедливо), то немонотонность хода  $\rho_{20} / \rho_1$  в зависимости от  $W$  сохраняется. Возможно, поэтому получился также явно завышенным верхний предел (0,97) отношения  $\rho_{20} / \rho_1$ .

Однако проведенные оценки показывают, что если расчетные значения  $\rho_{20} / \rho_1$ , полученные с помощью упругого деформирования и другими методами, заметно расходятся, то эти расхождения можно значительно уменьшить, если несколько видоизменить фибриллярную модель структуры волокон так, чтобы часть цепей межфибриллярного пространства затягивалась внутрь аморфных участков фибрилл при их продольном растяжении.

В заключение отметим рост  $I$  при обратимой деформации даже в тех волокнах, где в исходном состоянии наблюдается лишь едва заметное плато (рис. 1, б, в).

В предыдущей работе было показано, что если аморфные участки образуют пучности, то их плотность  $\rho_2(\varepsilon)$  при деформации может проходить через минимум; соответственно величина  $I$  должна проходить через максимум. Очевидно, для исследованных волокон, если в них существуют пучности, средняя ориентация аморфных участков еще мала, а плотность не проходит через минимальное значение даже при предразрывных  $\varepsilon$ .

Авторы искренне признательны Ю. В. Бресткину за обсуждение некоторых результатов и С. Я. Френкелю за стимулирование работы и ее поддержку.

## Выводы

1. Методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей исследованы волокна из поливинилового спирта (с различной степенью термовытяжки) при их упругом деформировании в комнатных условиях. Полученные значения  $\rho_{20} / \rho_1$  составляют 0,70—0,80, тогда как с помощью контрастирования иодом тех же самых волокон получены значения 0,86—0,92.

2. Предложена модель фибриллы, учитывающая изменение массы аморфных участков при растяжении за счет затягивания части цепей из межфибриллярного пространства. Формулы, полученные для этой модели, приводят к некоторому повышению расчетных значений  $\rho_{20} / \rho_1$  и позволяют уменьшить расхождение с результатами, полученными с помощью контрастирования. Из этих же формул следует, что в случае справедливости предложенной модели экспериментально определяемая величина  $F(\varepsilon)$  не находится в прямой пропорциональной зависимости от  $\varepsilon$  и отклоняется от линейности тем больше, чем больше  $\varepsilon$ .

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 III 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Rundall, Nature, 169, 1029, 1952.
2. А. И. Слуцкер, Диссертация, 1967.
3. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
4. А. А. Ястребинский, Диссертация, 1965.
5. D. R. Veesford, H. Bevan, Polymer, 5, 247, 1964.
6. H. Zahn, U. Winter, Kolloid-Z., 128, 142, 1952.
7. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещенко, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., А10, 1194, 1968.
8. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 2025, 1970.
9. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963.
10. Б. М. Гинзбург, Ю. В. Бресткин, К. Б. Курбанов, Кристаллография, 15, 1061, 1970.
11. Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Высокомолек. соед., А13, 1749, 1971.
12. E. W. Fischer, H. Goddar, G. E. Schmidt, Makromolek. Chem., 119, 170, 1968.
13. R. Hosemann, J. Appl. Phys., 34, 25, 1963.
14. T. Mochizuki, J. Chem. Soc. Japan, 81, 44, 1960.

---

## SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING DURING ELASTIC DEFORMATION OF POLY (VINYL ALCONOL) FIBERS

B. M. Ginzburg, N. Sultanov, K. B. Kurbanov, Sh. Tuichiev

### Summary

The application of the small-angle x-ray scattering method to density determination in intrafibillar amorphous regions of oriented fibers and films is critically examined. It is shown that a number of peculiarities of the supramolecular arrangement of oriented polymers, not accounted for in a simple two-phase model, can lead to too low values of the calculated density of amorphous regions.

## ОПЕЧАТКИ

В статье Б. М. Гинзбурга и др. «Малоугловое рассеяние рентгеновых лучей при упругом деформировании волокон из поливинилового спирта», А13, 1993, 1971, формулу (8) следует читать:

$$\eta_2(\epsilon) = \frac{\eta_{20}}{(1 - \epsilon c_0/D_{20})^2 \left( 1 + \frac{\epsilon}{1 - k_0} \right)}.$$