

УДК 541.64:548.23

**ИЗУЧЕНИЕ ПОПЕРЕЧНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ**

Куксенко В. С., Орлова О. Д., Слуцкер Л. И.

В ориентированных кристаллических полимерах методами малоугловой и большеугловой рентгеновской дифракции исследовано изменение поперечных размеров фибрилл и кристаллитов при ориентационной вытяжке. Выявлено, что размер кристаллитов с увеличением степени вытяжки λ от 3–4 до предельной меняется слабо, тогда как диаметр фибрилл существенно уменьшается. При малых λ диаметр фибрилл в 2–3 раза превышает поперечный размер кристаллитов и наблюдается сближение их при больших λ . Сделано заключение о раскальвании фибрилл при ориентации полимеров, идущем в кристаллических областях по границам между кристаллитами.

Структурные изменения, происходящие при ориентационной вытяжке кристаллических полимеров, можно разбить на два этапа. На первом этапе, примерно до степени вытяжки $n=3-4$, исходная надмолекулярная структура практически полностью разрушается [1–5, 9] и формируется новая, характерная для ориентированного состояния фибриллярная структура [6–9] (рис. 1). Объем ориентированного полимера состоит из фибрилл, вытянутых вдоль оси ориентации, в которых чередуются кристаллические и аморфные области. Дальнейшая вытяжка вплоть до предельной не приводит к качественному изменению этой структуры, а меняются лишь ее параметры. Естественно связывать поэтому изменения механических свойств, происходящие при ориентации полимеров, с параметрами фибриллярной структуры. В работах [10, 11] показано, что деформация таких полимеров определяется свойствами внутрифибриллярных аморфных прослоек. Наблюдается корреляция между прочностью полимеров и степенью ориентации макромолекул [12], а также числом несущих нагрузку полимерных цепей в аморфных областях [11]. В работах [13, 14] сделано заключение об увеличении плотности аморфных прослоек при ориентации.

Относительно мало исследовано изменение поперечной гетерогенности при ориентационной вытяжке полимеров и ее влияние на механические свойства и на процессы разрушения. Согласно современным структурным представлениям, начальные стадии разрушения, связанные с разрывами макромолекул и образованием субмикроскопических трещин, локализуются в аморфных внутрифибриллярных прослойках [5, 15, 16]. В работе [16] показано, что поперечный размер субмикротрещин, образующихся в таких полимерах под нагрузкой, совпадает с диаметром фибрилл. Таким образом, процессы разрушения, начинающиеся в некоторых наиболее слабых аморфных прослойках и приводящие к разрыву всей аморфной прослойки, затухают на границах фибрилл, что, по-видимому, связано с существенным изменением условий разрушения на этих границах. Поперечная гетерогенность при таком рассмотрении оказывается определяющей масштабы протекания начальных стадий разрушения.

Именно это и повышает интерес к изучению поперечной гетерогенности и к изменению ее параметров при ориентационной вытяжке, являющейся в настоящее время основным методом упрочнения полимеров.

Наиболее прямыми физическими методами изучения поперечной гетерогенности являются электронная микроскопия и рентгеновская дифракция под большими и малыми углами, причем наиболее широко используются первые два метода. Однако эти методы не всегда дают результаты,

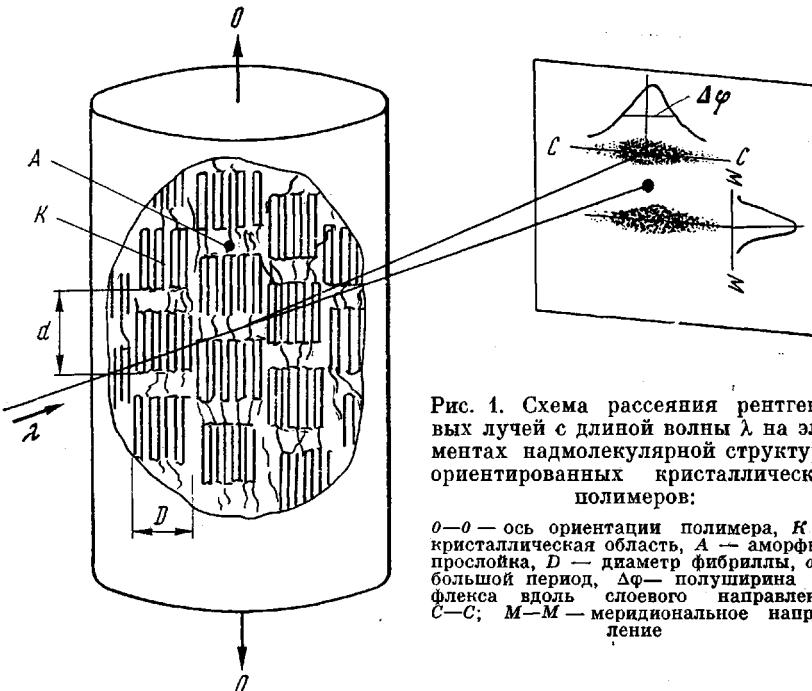


Рис. 1. Схема рассеяния рентгеновых лучей с длиной волны λ на элементах надмолекулярной структуры ориентированных кристаллических полимеров:

$O-O$ — ось ориентации полимера, K — кристаллическая область, A — аморфная прослойка, D — диаметр фибриллы, d — большой период, $\Delta\varphi$ — полуширина рефлекса вдоль слоевого направления $C-C$; $M-M$ — меридиональное направление

адекватные истинным поперечным размерам фибрилл. В частности, результаты, полученные с помощью электронной микроскопии, могут быть существенно искажены методами препарирования. Не всегда структура поверхностных слоев, с которых снимают реплики, тождественна объемной. Наиболее близки к истинным результаты электронных микрофотографий от тонких пленок на просвет [28].

В данной работе для оценки параметров поперечной гетерогенности использовали методы большеугловой и малоугловой рентгеновской дифракции.

Объектами исследования служили пленки из поликаапролактама (капрон) и волокон поливинилового спирта (ПВС). Капроновые образцы готовили из промышленной пленки ПК-4, имевшей $n=4$, но уже с полностью сформированной фибриллярной структурой, соответствовавшей схеме на рис. 1. Исходную пленку вытягивали при температуре вытяжки $T_b=190^\circ$ до различных степеней вытяжки вплоть до предельной с $n=8$. Образцы из ПВС готовили из волокон, уже имевших трехкратную пластификационную степень вытяжки, вытягиванием при $T_b=240^\circ$ до различных n , вплоть до предельных ($n=18$). Исходные образцы ПВС (так же, как и капрон) обладали хорошо ориентированной фибриллярной структурой.

Большеугловые измерения проводили на установке УРС-50 ИМ, малоугловые — на малоугловом дифрактометре с щелевой и точечной коллимациями и использованием рентгеновских трубок БСВ-11 и БСВ-7 с медным излучением.

Большеугловые измерения. Поперечный размер кристаллитов L_k (область когерентного рассеяния рентгеновых лучей [17]) оценивали из полуширины большеугловых экваториальных рефлексов по формуле [18]

$$L_k = \frac{0,92\lambda}{\Delta\varphi \cdot \cos \theta/2}, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения, θ — угол максимума интенсивности рефлекса, $\Delta\phi$ — угловая полуширина рефлекса. L_k для капрона вычисляли в двух направлениях из полуширин рефлексов [100] и [001], для ПВС — в одном направлении по [100]. Для образцов ПВС размеры оценивали по двум порядкам отражения — [100] и [200]. При этом оказалось, что искаженность кристаллической решетки мала ($\Delta d/d \approx 1\%$, d — межплоскостное расстояние), что позволяет оценивать L_k с достаточной точностью по одному порядку отражения.

Из таблицы видно, что L_k практически не меняются с увеличением n . Лишь для ПВС при больших n наблюдается небольшое уменьшение L_k .

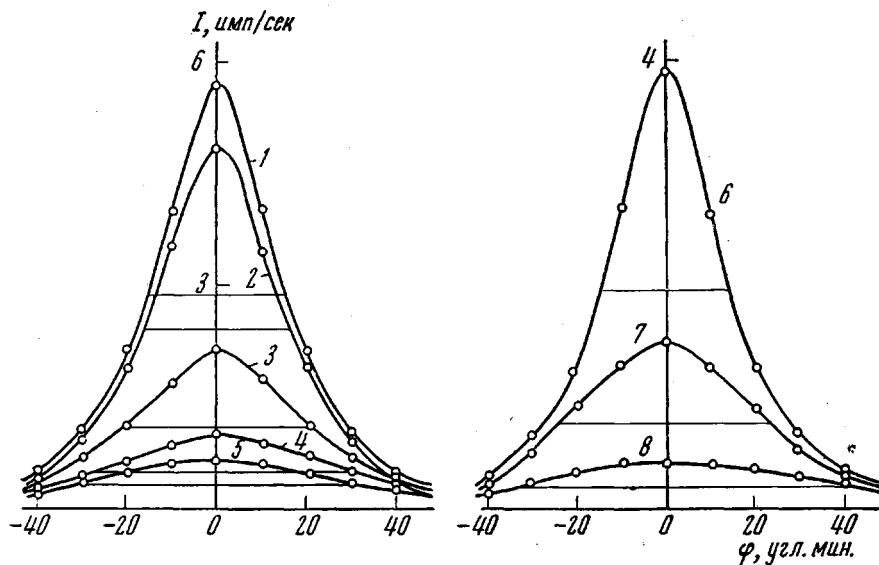


Рис. 2. Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния вдоль слоевого направления капрона (1–5) и ПВС (6–8) при $n=4$ (1); 4,9 (2); 5,6 (3); 6,4 (4); 7,2 (5); 3 (6); 9,6 (7) и 15,9 (8)

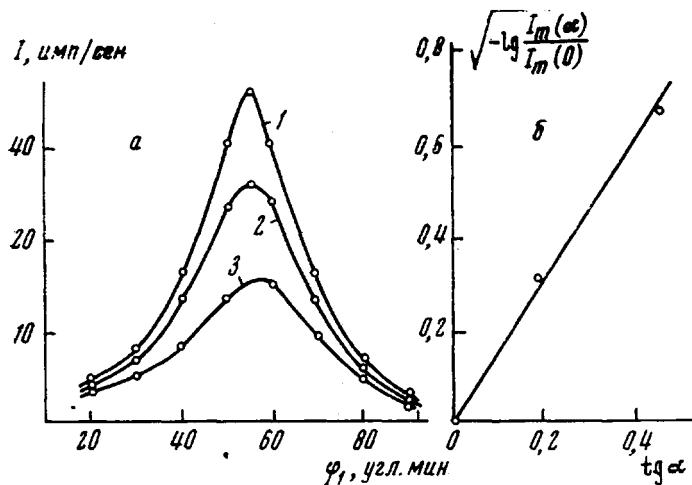


Рис. 3. Изменение интенсивности малоуглового рассеяния при $\alpha=0$ (1); 10 (2) и 25° (3) (см. текст)

Малоугловые измерения. Для исследуемых капроновых и ПВС-образцов наблюдается хорошо выраженный малоугловой слоевой рефлекс, обусловленный наличием своеобразной одномерной решетки, построенной из чередующихся с достаточной регулярностью вдоль оси фибрill более плотных кристаллических и менее плотных аморфных областей (рис. 1). Это позволяет оценить поперечный размер или диаметр фибрill D , который оценивали двумя способами. В первом случае измеряли полуширину малоуглового рефлекса $\Delta\phi$ в экваториальном направлении, т. е. в направле-

ния $C-C$ (рис. 1) и $D_{\Delta\phi}$ вычисляли по формуле [19, 20]

$$D_{\Delta\phi} \approx \frac{\lambda}{\Delta\phi} \quad (2)$$

Из рис. 2 видно, что при увеличении n $\Delta\phi$ увеличивается, а интенсивность рефлекса I падает. Вычисленные по формуле (2) $D_{\Delta\phi}$ приведены в таблице.

Сопоставление поперечных размеров кристаллитов L_k и диаметров фибрилл D при различных степенях вытяжки полимеров

Полимер	n	$L_k, \text{ \AA}$	$D_{\Delta\phi}, \text{ \AA}$	$D_H, \text{ \AA}$	$L_k, \text{ \AA}$	$D, \text{ \AA}$
					после отжига	
Капрон	4,0	60	160	150	—	—
	4,9	60	140	135	95	150
	5,6	60	115	100	90	125
	6,4	60	90	85	85	100
	7,2	60	70	65	85	95
	8,0	60	65	60	80	90
ПВС	3,0	95	195	—	—	—
	4,7	95	190	—	—	—
	6,0	95	180	—	—	—
	10	90	100	—	—	—
	12,5	75	75	—	—	—
	16	65	65	—	—	—

Второй способ оценки D основан на зависимости от этой величины интенсивности в максимуме малоуглового рефлекса $I(\alpha)$ при накоплении образца относительно направления первичного пучка [21, 22]

$$-\lg \frac{I_{\max}(\alpha)}{I_{\max}(0)} \approx 1,21 \frac{D_B}{d} \operatorname{tg} \alpha, \quad (3)$$

где α — угол наклона оси фибриллы относительно направления первичного пучка, d — величина большого периода.

Из рис. 3, а видно, что при изменении наклона образца интенсивность в максимуме падает. На рис. 3, б приведена обработка данных рис. 3, а, позволяющая из наклона прямой оценить D_B (таблица). Отметим, что диаметры фибрилл, вычисленные из малоугловых измерений двумя способами, практически совпадают.

Обсуждение результатов

Сопоставим результаты большеугловых и малоугловых измерений. Из рис. 4 видно, что как для капрона, так и для ПВС наблюдается заметное уменьшение диаметра фибрилл с увеличением n , тогда как L_k практически не меняется. Наблюдаются лишь небольшое уменьшение L_k для ПВС при больших n . Второе важное обстоятельство — диаметр фибрилл D существенно превышает L_k при малых n и сближение этих размеров наблюдается при больших n . Если считать, что размер кристаллической области, определяемый из полуширины большеугловых экваториальных рефлексов, должен давать поперечный размер фибрилл, то можно констатировать резкое различие в размерах фибрилл, получаемых из большеугловых и малоугловых рентгеновских измерений. Поэтому, прежде чем обсуждать изменение диаметра фибрилл при ориентационной вытяжке, проанализируем применимость большеугловых и малоугловых рентгеновских методов для оценок их поперечных размеров.

Уширение малоуглового слоевого рефлекса может быть вызвано не только уменьшением диаметра фибрилл, но, например, «перекашиванием» кристаллических областей. Но такое перекашивание должно приводить не только к общему уширению рефлекса, но и к его расщеплению [27]. Однако какое-либо расщепление рефлексов для исследуемых объектов не было замечено.

Относительно большеуглового метода отметим, что размер области, вычисляемой из ширины дифракционного пика, — это область когерентно-

го рассеяния [17], которую мы будем называть кристаллитом. Кристаллические области (рис. 1) можно отождествлять с кристаллитом только в том случае, если вся кристаллическая область является областью когерентного рассеяния. Если же внутри кристаллической области имеются границы раздела, дробящие область на несколько кристаллитов, то из большеугловых рефлексов будут вычисляться размеры отдельных кристаллитов, а не всей кристаллической области.

Наличие границ раздела в кристаллических областях ориентированных полимеров легко допустить. Действительно, при ориентационной вы-

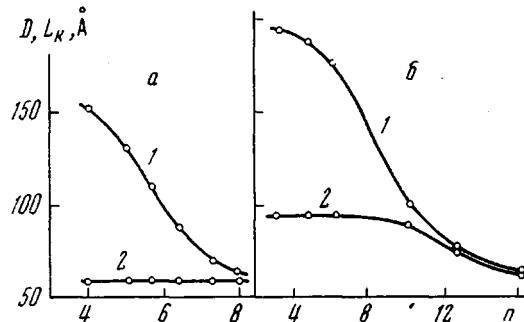


Рис. 4. Зависимость D (1) и L_k (2) от n для капрона (а) и ПВС (б)

тяжкое происходит полный распад исходной неориентированной структуры и формирование новой фибрillярной, причем эти процессы протекают в поле механических напряжений, которые могут приводить к сдвиговым нарушениям внутри формирующихся кристаллических областей, а также замедлять процессы рекристаллизации, приводящие к равновесному состоянию, т. е. к более совершенным кристаллическим областям. Можно думать, что отжиг образцов в свободном состоянии, приводя к рекристаллизации [23, 24], будет способствовать исчезновению некоторых границ раздела и приводить к увеличению кристаллитов. Из таблицы видно, что значения L_k после отжига капроновых образцов при 215° заметно увеличились, приближаясь к диаметру фибрill D , которые после отжига мало изменились.

Таким образом, приведенные результаты позволяют сделать некоторые заключения об особенностях трансформации надмолекулярной структуры при ориентационной вытяжке полимеров. Уже при $n \sim 3-4$ формируется характерная для ориентированного состояния фибрillярная структура. Диаметр фибрill, а следовательно, и поперечный размер кристаллических областей, чередующихся вдоль фибрill, определяются условиями вытяжки. Кристаллические области имеют блочный характер строения. При дальнейшей вытяжке идет постепенное утоньшение фибрill за счет их раскалывания и проскальзывания одной части относительно другой. Это раскалывание в кристаллических областях идет по границам кристаллитов, не приводя к их дроблению, пока диаметр фибрill не станет равным поперечному размеру отдельных кристаллитов. Дальнейшая вытяжка протекает, уже затрагивая сами кристаллиты (рис. 4, б, кривая 2). Эти результаты согласуются с наблюдением раскалывания кристаллитов в работе [25]. Раскалывание фибрill при ориентационной вытяжке и уменьшение их поперечных размеров приводит, по нашему мнению, к серьезным внутри- и межфибрillярным изменениям и лежит в основе упрочняющего действия вытяжки, приводящей к более равномерному распределению механической нагрузки по сечению фибрill. Действительно, появление скальвающих напряжений указывает на неравномерность распределения напряжений по сечению фибрillы, которая может быть вызвана разнодлинностью отрезков полимерных це-

лей, проходящих через аморфные области в различных участках их сечения, различной степенью ориентации, различной плотностью и т. д. Раскалывание фибрилл приводит к дроблению внутрифибриллярных областей на участки с более узким распределением по длинам цепей и увеличением их ориентации в аморфных областях [12]. Вполне естественно допустить при проскальзывании фибрилл увеличение упорядоченности межфибриллярных прослоек, что приводит к все большей обособленности фибрилл с увеличением n . Эта обособленность, по-видимому, и ограничивает масштабы протекания начальных стадий разрушения нагруженных полимеров размерами аморфных внутрифибриллярных прослоек. Действительно, как уже отмечалось [22], поперечные размеры субмикротрешин, образующихся в полимерах под действием нагрузки, практически совпадают с поперечным размером аморфной прослойки. Это указывает на то, что условия протекания механохимических процессов [26], лежащих в основе зарождения субмикротрешин, резко сменяются на границах фибрилл.

Таким образом, утоньшение фибрилл, наблюдающееся с увеличением степени ориентационной вытяжки, приводит к упорядочению в расположении цепей в аморфных областях, что в свою очередь обеспечивает более равномерное распределение механических напряжений, а также ограничивает масштабы начальных стадий разрушения полимеров под действием механической нагрузки.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hendus, Kolloid-Z., 165, 32, 1959.
2. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Высокомолек. соед., 7, 1041, 1965.
3. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.
4. R. Peterlin, K. Sackovic, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 212, 51, 1966; J. Appl. Phys., 38, 4152, 1967.
5. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C32, 297, 1971.
6. R. Bonart, R. Hozemann, Makromolek. Chem., 34, 105, 1960.
7. P. F. Dismore, W. O. Statton, J. Polymer Sci., C13, 133, 1966.
8. W. Glenz, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B4, 473, 1970.
9. С. Низамидинов, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 488, 1968.
10. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963.
11. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 1002.
12. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттерен, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
13. A. Peterlin, R. Cogneliusen, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1273, 1968.
14. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гиззбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2025, 1970.
15. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 12, 100, 1970.
16. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 14, 413, 1972.
17. Н. Сакович, R. Hozemann, W. Wilke, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 234, 1000, 1969.
18. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. ГИТЛ, 1952.
19. O. E. A. Bolduan, R. S. Bear, J. Polymer Sci., 6, 271, 1951.
20. W. O. Statton, J. Polymer Sci., 41, 143, 1959.
21. R. S. Bear, O. E. A. Bolduan, Acta Crystallogr., 3, 230, 236, 1950.
22. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A12, 1787, 1970.
23. E. W. Fischer, H. Goddard, W. Piesczek, J. Polymer Sci., C32, 149, 1971.
24. W. O. Statton, J. Polymer Sci., C32, 219, 1971.
25. Ю. А. Зубов, В. И. Селихнова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 353, 1967.
26. С. Н. Журков, В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Физика твердого тела, 13, 2004, 1971.
27. Д. Я. Цапинин, Диссертация, 1970.
28. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., A12, 1949, 1970.