

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1973

УДК 541.64:543.422.8

**ВЛИЯНИЕ ВЫТЯЖКИ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН
НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ВДОЛЬ СЛОЕВЫХ
ЛИНИЙ МАЛОУГЛОВЫХ РЕНТГЕНОГРАММ**

**Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, П. А. Ильченко,
К. Б. Курбанов, М. А. Мартынов, Ш. Туйчиев,
С. Я. Френкель**

При увеличении степени вытяжки w полимерных волокон и пленок из изотактического полипропилена (ИПП) [1] и поливинилового спирта (ПВС) [2] было обнаружено «расплывание» рефлекса вдоль слоевых линий на малоугловых рентгенограммах (МР). Ширину распределения интенсивности вдоль R^* , если рефлекс штриховой формы, обычно связывают с поперечными размерами фибрилл [3]. Таким образом, изменения МР при увеличении w можно трактовать как результат уменьшения этих размеров. В данной работе приводятся результаты количественной оценки поперечных размеров фибрилл для волокон из ПВС и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с различной величиной w . Кроме того, предлагаются некоторые новые методические приемы, позволяющие провести такую оценку.

Экспериментальная часть

Исследовали волокна из ПВС, сформованные по «сухому» способу и вытянутые при температуре вытяжки $T_b = 205^\circ$. Волокна из ПЭВД, сформованные из расплава, вытагивали при 50 и 100°. Детали технологических условий получения волокон из ПВС приведены в [2], а волокна из ПЭВД получали на тех же стендах и при тех же условиях (кроме температурных), что и волокна из ИПП в работе [4].

Ряд методик, позволяющих оценить поперечные размеры фибрилл, используя ширину распределения интенсивности малоугловых рефлексов вдоль R , был предложен в работах [5, 6]. Все они касаются только того случая, когда рефлекс имеет форму штриха. Наиболее удобной нам представляется методика, основанная на определении интенсивности малоуглового рефлекса в зависимости от наклона оси волокна к направлению первичного пучка [5, 6]. При этом можно использовать щелевую коллимацию, т. е. измерять интенсивность рефлекса, проинтегрированную по R . Далее, используя известную формулу [5]

$$I_m(a) = I_m(0) \exp \left\{ -\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{D}{C} \right)^2 \operatorname{tg}^2 a \right\}, \quad (1)$$

где $I_m(a)$ и $I_m(0)$ — интенсивность малоуглового рефлекса в максимуме при наклонном и перпендикулярном ($a = 0$) положении образца к оси рентгеновского пучка соответственно, D — поперечный размер фибриллы; C — большой период; a — угол отклонения образца от перпендикуляра к направлению пучка излучения, и, построив по данным эксперимента зависимость

$$\sqrt{-\lg \frac{I_m(a)}{I_m(0)}} = f(\operatorname{tg} a), \quad (1')$$

* R — обычно принятое [3] обозначение направления вдоль слоевых линий в цилиндрических координатах обратного пространства.

определяют D . Такой способ определения поперечных размеров фибрill был применен для ориентированных полимеров в [6].

Более простым (но менее точным) является следующий способ. С помощью измерительного микроскопа или компаратора по границам пачернения на МР определяют размеры рефлекса вдоль $R(S_R)$ и вдоль меридиана $Z(S_Z)$. Из обычных измерений интенсивности ионизационным способом, как правило, известна ширина распределения интенсивности вдоль Z . Считая в первом приближении, что $\Delta\varphi_R \text{эксп} / \Delta\varphi_Z \text{эксп} = S_R / S_Z$ и вводя поправки на ширину первичного пучка, определяют $\Delta\varphi_R \text{эксп}$ и далее по обычным формулам [3] рассчитывают поперечный размер фибрill D_B .

Наконец, можно при щелевой коллимации поворачивать ось волокна вокруг направления рентгеновского пучка так, чтобы менялся угол между осью волокна и направлением наибольшего размера приемной щели. Проделав обычные измерения зависимости интенсивности от угла рассеяния для нескольких углов поворота и считая в первом приближении, что распределения интенсивности рефлекса вдоль R [5] и Z описываются распределением Гаусса, можно определить $\Delta\varphi_R$ и $\Delta\varphi_Z$. Действительно, рассмотрим малоголовой рефлекс (полученный при коллимации точка — точка) в системе координат RZ , связанной с объектом (волокнами), и в системе координат $R'Z'$, связанной с приемной щелью (рис. 1). Направления OZ и OR являются меридианом и экватором рентгенограммы соответственно. Направление OR' параллельно направлению наибольшего размера приемной щели. В гауссовом приближении распределение интенсивности рефлекса в координатах RZ описывается формулой

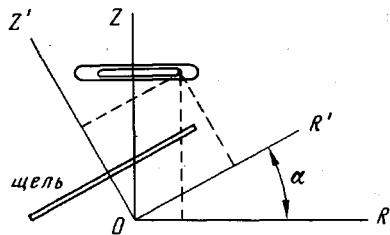


Рис. 1. Методика измерений при поворотах образца вокруг направления первичного пучка. α — угол между соответствующими осями координат

$$I(R, Z) = \frac{NI_1}{2\pi\Delta_Z\Delta_R} \exp \left[-\left(\frac{(Z - Z_0)^2}{2\Delta_Z^2} + \frac{R^2}{2\Delta_R^2} \right) \right], \quad (2)$$

где $I(R, Z)$ — плотность интенсивности в точке (R, Z) ; N — число рассеивающих единиц (фибрill); I_1 — интегральная интенсивность рассеяния от одной фибрillы; Z_0 — координата максимума рефлекса по Z

$$\begin{aligned} \Delta_Z &= k\varepsilon_Z \\ \Delta_R &= k\varepsilon_R \end{aligned} \quad (2')$$

где ε_Z и ε_R — полуширины распределения интенсивности вдоль Z и R соответственно; $k = 1/2\sqrt{2}\ln 2 \approx 0,42$. Используя известные формулы преобразования координат, запишем (2) в координатах $R'Z'$

$$\begin{aligned} I(R', Z') &= \frac{NI_1}{2\pi\Delta_Z\Delta_R} \exp \left\{ -\frac{R'^2}{2} \left(\frac{\sin^2 \alpha}{\Delta_Z^2} + \frac{\cos^2 \alpha}{\Delta_R^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sin 2\alpha}{2} R'Z' \left(\frac{1}{\Delta_Z^2} - \frac{1}{\Delta_R^2} \right) - \frac{\sin \alpha}{\Delta_Z^2} Z_0 R' \right\} \cdot \\ &\quad \cdot \exp \left\{ -\frac{Z'^2}{2} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{\Delta_Z^2} + \frac{\sin^2 \alpha}{\Delta_R^2} \right) + \frac{\cos \alpha}{\Delta_Z^2} Z'Z_0 - \frac{Z_0^2}{2\Delta_Z^2} \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

Если считать приемную щель бесконечно узкой и длинной, то измеряемое распределение интенсивности получим, произведя интегрирование (3) по R'

$$I(Z') = \frac{NI_1}{\sqrt{2}\bar{n}(\Delta_Z^2 \cos^2 \alpha + \Delta_R^2 \sin^2 \alpha)} \exp \left\{ -\frac{(Z' - Z_0 \cos \alpha)^2}{2(\Delta_Z^2 \cos^2 \alpha + \Delta_R^2 \sin^2 \alpha)} \right\} \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что воспринимаемую щелью распределение (как и распределения вдоль R и Z) является гауссовым. Учитывая уравнение (2), его полуширину можно определить как

$$\varepsilon = \frac{1}{k} \sqrt{\Delta_R^2 \sin^2 \alpha + \Delta_Z^2 \cos^2 \alpha}$$

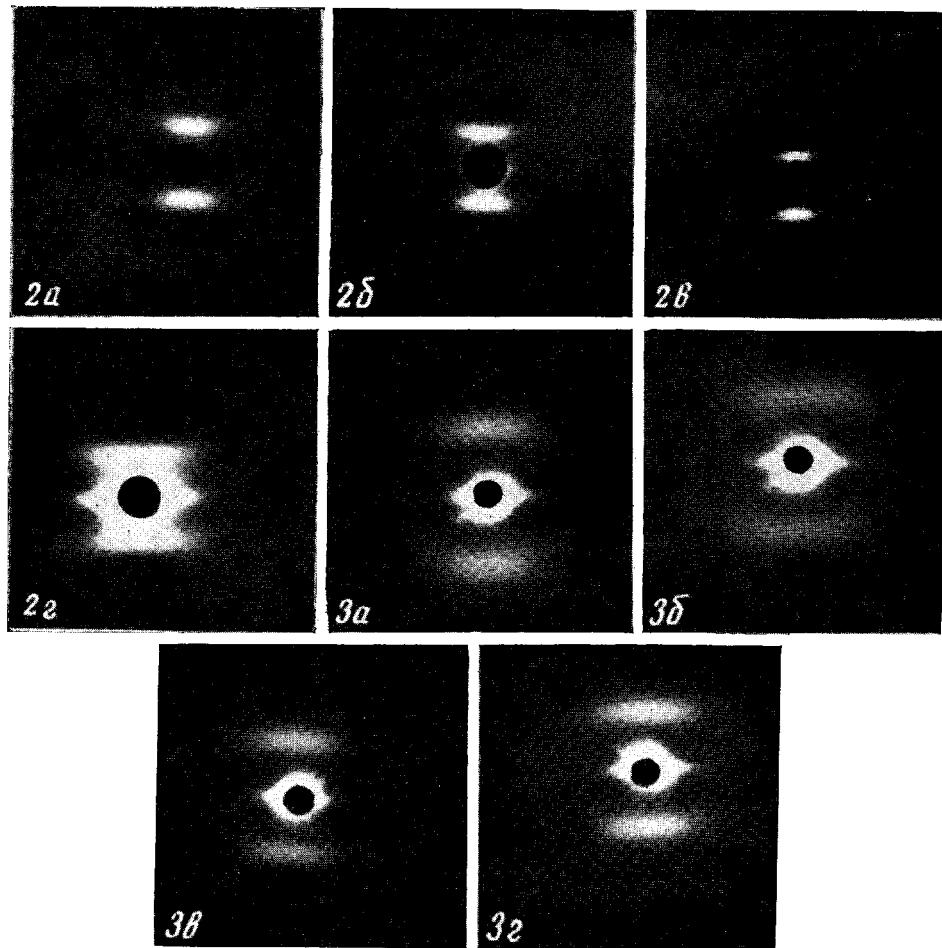


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы волокон из ПЭВД, подвергнутые вытяжке на 520 (а), 760 (б), 550 (в) и 1300% (г) при 50 (а, б) и 100° (в, г)

Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы волокон из полиамида-6, подвергнутые при 100 (а, б) и 200° (в, г) вытяжке на 300 (а, в) и 400% (б, г)

или

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_R^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon_z \cos^2 \alpha} \quad (5)$$

Очевидно, применение коллимации щель — щель не приведет к изменению (5). Полученный результат показывает, что достаточно произвести измерения при двух значениях α , чтобы определить Δ_R и Δ_z (или ε_R и ε_z). Ширину фибрilla определяли тремя упомянутыми способами. Образцы наклоняли на 15, 30 и 45°; поворот осуществляли на такие же углы. При толщине образцов $1/2\mu$ (μ — коэффициент поглощения) наклон образцов на 15, 30 и 45° приводит к тому, что соответствующие кривые рассеяния надо умножить на 1,02, 1,05 и 1,14 [6].

По двум порядкам широкоугловых экваториальных рефлексов определяли поперечные размеры кристаллитов, используя формулу Шерера.

Малоугловые измерения проводили на установке КРМ-1, широкоугловые — на установке УРС-50ИМ. Малоугловые фоторентгенограммы получали на самодельных камерах. Во всех случаях использовали CuK_α -излучение, фильтрованное Ni.

Результаты и их обсуждение

Эффект расширения малоуглового рефлекса вдоль R с ростом w был обнаружен не только для волокон из ПВС и ИПП, но также и для волокон из ПЭВД (рис. 2) и полиамида-6 (рис. 3). Снижение температуры вытяжки приводит к уменьшению эффекта. При температурах вытяжки ниже средней температуры кристаллизации при формировании малоугловой рефлекс от ориентированной системы обычно сильно размыт вдоль R , однако с ростом w дальнейшего размытия практически не наблюдается. Малоугловые фоторентгенограммы серии образцов ПВС, из которой были выбраны волокна, исследованные в работе, приведены в [2].

На рис. 4 представлены некоторые кривые рассеяния, иллюстрирующие влияние наклона или поворота волокна.

Наклон волокон α_n приводит к смещению максимума рефлекса в сторону больших углов ($\phi(\alpha_n) = \phi(0) / \cos \alpha_n$), а поворот α_n в сторону малых ($\phi(\alpha_n) = \phi(0) \cos \alpha_n$). Здесь значки «и» и «п» относятся к наклону и повороту образцов соответственно, а экспериментально определяемый угол, при котором наблюдается максимум рассеяния, при $\alpha = 0$ и данной длине волны излучения λ может быть записан в виде $Z_0 = \phi(0) / \lambda$. Для корректного проведения количественных оценок весьма существенно отделение рефлекса от диффузного рассеяния. При исследовании с помощью «методики наклонов» измеряемой величиной является интенсивность в максимуме рефлекса I_m . С ростом α_n величина I_m уменьшается, а диффузное рассеяние (дифракционный фон) мало меняется вплоть до $\alpha_n = 45^\circ$. Поэтому для определения кривой диффузного рассеяния, общей для всех α_n , использовали кривую для $\alpha_n = 45^\circ$. Отделение рефлекса проводили, плавно соединяя участки кривой по обе стороны от рефлекса (рис. 5, a). Проводя такое отделение многократно, получали среднее значение диффузного фона при $\phi = \phi_m$, служившее началом отсчета для определения I_m . Расстояния от точки начала отсчета до оси абсцисс и до касательной, отделяющей рефлекс (рис. 5, a), приблизительно равные между собой и обозначенные на рисунке ΔI — это максимальные ошибки, вносимые в $I_m(\alpha)$ произвольным отделением рефлекса от диффузного рассеяния. Ошибки, определяемые точностью измерений интенсивности, значительно меньше, чем $\Delta I / I$, и их можно было не учитывать. Очевидно, измерения $I_m(\alpha)$ при разных α_n — неравноточны. Дифференцируя (1'), получим

$$\frac{\Delta f}{f} = \left(\frac{\Delta I_m(\alpha)}{I_m(\alpha)} + \frac{\Delta I_m(0)}{I(0)} \right) \cdot \frac{1}{\lg \frac{I_m(\alpha)}{I_m(0)}}, \quad (6)$$

где $\Delta I_m(0) \approx \Delta I_m(\alpha) \approx \Delta I$.

Из (6) следует, что при малых α ошибки велики из-за близости значений $I_m(0)$ и $I_m(\alpha)$; при больших α ошибки велики из-за малости абсолют-

ных значений $I_m(\alpha)$. Можно принять, что вес измерения при данном α_a равен

$$P_\alpha = \frac{1}{(\Delta f/f)^2} \quad (7)$$

С наибольшим весом на графиках $\sqrt{-\lg \frac{I_m(\alpha)}{I_m(0)}} = f(\lg \alpha)$ оказываются точки при $\alpha_a = 15^\circ$. С учетом весов отдельных точек определяли среднезвешенное значение величин $b = (-\pi^2/3)D_n^2/C^2$ и соответствующую среднеквадратическую ошибку. Значения D_n приведены в таблице; стандартное отклонение для D_n не превышало 10%.

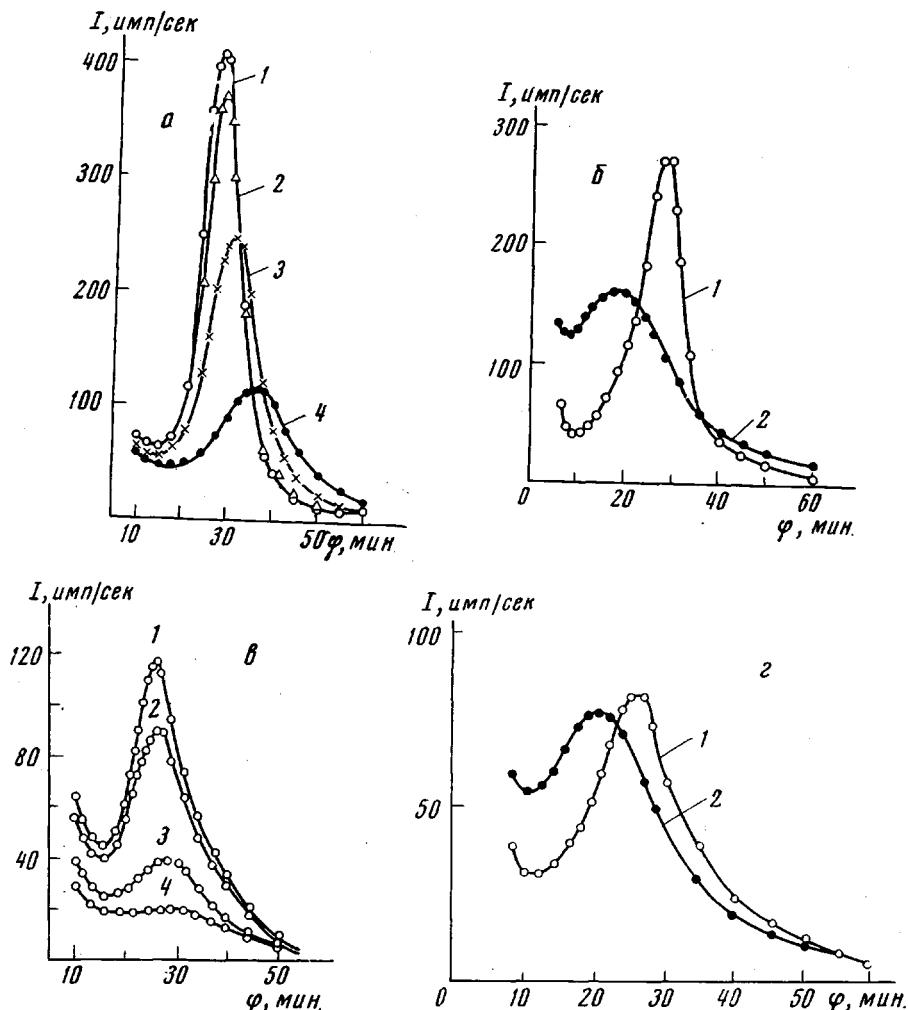


Рис. 4. Влияние наклона (а, б) и поворота образцов (б, в) на распределение интенсивности малоуглового рассеяния от волокон из ПЭВД ($T = 100^\circ$, $w = 550\%$) (а, б) и ПВС ($T = 205^\circ$, $w = 50\%$) (в, г) при $\alpha_a = 0$ (1); 15° (2); 30° (3) и 45° (4) (а, б) и $\alpha_n = 0$ (1); 45° (2) (б, в)

Величины D_n , полученные разными способами, удовлетворительно согласуются. Во всех случаях ошибки в определении D не превышают $\pm 10\%$ (по границам почернения до $\pm 20\%$). В таблице приведены также величины поперечных размеров кристаллитов (L), определенные примерно с той же относительной погрешностью 10%.

При применении «методики поворотов» измеряемой величиной является полуширина рефлекса. Поворот образца приводит к возрастанию измеряемого диффузного рассеяния, что обусловливает, в свою очередь, усиление асимметрии рефлекса (рис. 5, б). Влиянием диффузного рассеяния можно пренебречь, если смещение максимума рефлекса происходит не сильнее, чем по закону косинуса. Дополнительным критерием корректности измерений может служить то обстоятельство, что, пока диффузное рассеяние не влияет на рассеяние в максимуме рефлекса, величина I_m должна

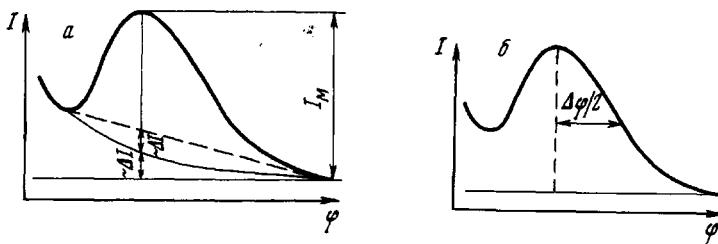


Рис. 5. Схемы, поясняющие определение I_m (а) при наклонах (а) и определение $\Delta\varphi$ при поворотах образца (б)

уменьшаться с ростом w . При соблюдении указанных условий ширину рефлекса определяли по той части индикатрисы, которая находится справа от максимума (рис. 5, б), так как она в меньшей степени может быть искажена влиянием диффузного рассеяния.

Все результаты обработки экспериментальных кривых и определений границ почертнения на фоторентгенограммах представлены в таблице, из которой следует, что с ростом w величина L почти не изменяется, а вели-

Поперечные размеры кристаллитов и фибрилл в волокнах ПВС и ПЭВД

T_B , °C	w , %	L	D_H	D_P	D_B	
		Å				
П В С						
205	50	130	170	160	165	
205	600	120	130	—	110	
П Э В Д						
50	520	50	115	110	90	
50	760	50	80	90	80	
100	550	60	120	130	110	
100	1300	60	90	—	90	

чина D уменьшается в 1,2–1,5 раза; при этом величина D всегда несколько больше величины L и приближается к ней при больших w . В заключение отметим, что кроме влияния поперечных размеров некогерентных фибрилл на $\Delta\varphi_R$ может оказывать воздействие межфибриллярная упаковка [3], или, что то же самое, «извилистость» слоев, образующих кристаллические и аморфные прослойки [7]. В первом приближении можно считать, что «извилистость» * равносильна разбиению слоев на некогерентные участки перекошенной формы. В тех случаях, когда в системе существует два типа

* В этом случае выделение фибрилл довольно условно и вместо их поперечных размеров следует говорить о поперечных размерах областей когерентного рассеяния (или радиусах взаимодействия кристаллических участков в экваториальном направлении).

некогерентных фибрилл с одинаково и достаточно сильно перекошенными кристаллитами (но перекошенными в противоположных направлениях), малоугловая рентгенограмма имеет вид «четырехточки» [8]. Однако любой штриховой рефлекс можно считать состоящим из многих слившихся «четырехточек», если имеется распределение по перекосам. Таким образом, используя в расчетах $\Delta\varphi_r$ без учета внутренней искаженности фибрилл (перекошенности кристаллитов), мы занижаем средний размер фибрилл. Чтобы разделить влияние искажений и размеров, по-видимому, как и в широкоугловых измерениях, требуется, по крайней мере, два порядка малоугловых рефлексов. Очевидно, с ростом w имеют место оба эффекта — и утоньшение фибрилл, и увеличение перекошенности кристаллитов («извилистости» слоев); превалирование одного эффекта над другим зависит от условий растяжения и, по-видимому, от типа полимера. Так, для волокон из ПВС [2] наблюдается лишь монотонное расплывание малоуглового рефлекса вдоль слоевой линии, а для сильно вытянутых волокон из ПЭВД ясно наблюдается тенденция к образованию «четырехточки» (рис. 2). В последнем случае, если воспользоваться обозначениями и результатами работы [8], то рентгенограммы на рис. 2, б, г лучше всего соответствуют следующим параметрам фибриллы со случайным распределением кристаллитов в них: $t = 0,415$; $\varepsilon = 0,5$; $\alpha = 3$; $\beta = 0$; а величины bt/a равны 0,6 (рис. 2, б) и 0,8 (рис. 2, г) (здесь ε и α имеют уже другой смысл).

Выводы

1. С ростом степени вытяжки волокон из поливинилового спирта полистирина высокого давления и полиамида-6 на малоугловых рентгенограммах наблюдается расширение рефлекса вдоль направления слоевых линий, которое можно связать с двумя эффектами — утоньшением фибрилл и увеличением степени перекошенности кристаллитов в них. В реальных объектах, по-видимому, имеют место оба эффекта, и превалирование одного над другим зависит от условий растяжения, от типа полимера и т. д.

2. Предложена новая методика оценки $\Delta\varphi_r$, связанная с поворотом оси волокон вокруг направления рентгеновского пучка.

3. Различные способы оценки минимальных размеров фибрилл D (без учета искажений) методами малоугловой рентгенографии дают удовлетворительно согласующиеся результаты, показывающие, что с ростом степени вытяжки величина D может уменьшаться в 1,5 раза, приближаясь к попеченному размеру кристаллитов, оцененному по широкоугловым измерениям.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Balta-Calleja, A. Peterlin, J. Mater. Sci., 4, 722, 1969.
2. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 2025, 1970.
3. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
4. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, И. Т. Монева, А. А. Хусаинов, С. Я. Межирова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А13, 2218, 1971.
5. O. E. A. Bolduan, R. S. Bear, J. Polymer Sci., 6, 274, 1951.
6. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слудкер, Высокомолек. соед., А12, 1787, 1970.
7. Ronart, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, B211, 14, 1966.
8. В. И. Герасимов, Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., А11, 2652, 1969.

EFFECT OF THE DRAWING OF POLYMER FIBERS
ON THE INTENSITY DISTRIBUTION ALONG THE LAYER LINES
OF SMALL ANGLE X-RAY DIFFRACTION PATTERNS

*Yu. V. Brestkin, B. M. Ginzburg, P. A. Il'chenko,
K. B. Kurbanov, M. A. Martynov, Sh. Tuchtev,
S. Ya. Frenkel'*

S u m m a r y

It is shown that with increasing draw ratio of poly(vinyl alcohol), low-density polyethylene and polyamide-6 fibers, the small angle x-ray diffraction patterns show broadening of the reflection along the layer lines, which can be attributed to two effects: thinning of fibrils and greater skewness of crystallites in them. Both effects seem to be present in actual samples and which of them prevails depends on the drawing conditions, polymer type, etc. A new method of estimation of the width of the intensity distribution along the layer lines is suggested, associated with the turning of the fibers axis about the x-ray beam direction. The results obtained by different methods of estimation of fibril dimensions D (without allowance for distortion) using small angle x-ray diffraction analysis are in fair agreement and show that with increasing draw ratio, D can decrease as much as 1,5 times, approaching the laterale dimension of crystallites estimated by large wide measurements.