

УДК 539(2+3):541.64

**УВЕЛИЧЕНИЕ ПРОДОЛЬНОЙ НЕРЕГУЛЯРНОСТИ  
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
ПРИ ОРИЕНТИРОВАНИИ ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ВОЛОКОН**

*Л. И. Слуцкер*

Методом рентгеновской дифракции изучена причина увеличения дисперсности (разброса) размеров больших периодов в поливинилспиртовых (ПВС) волокнах с ростом степени их вытяжки  $\lambda$  в диапазоне вытяжек от средних до предельных. С помощью анализа формы профиля большеугловых меридиональных рентгеновских рефлексов показано, что с увеличением  $\lambda$  волокон ПВС дисперсность продольных размеров кристаллитов в них не меняется: отношение среднеквадратичного отклонения к среднему размеру кристаллитов остается постоянным и равным  $\sim 0,20$ . Сделано заключение о том, что в волокнах ПВС с ростом  $\lambda$  (в рассматриваемом диапазоне  $\lambda$ ) происходит увеличение дисперсности размеров межкристаллитных аморфных прослоек, в результате чего и увеличивается дисперсность размеров больших периодов. Это означает, что с ростом степени вытяжки увеличивается беспорядок во взаиморасположении кристаллитов вдоль оси ориентации волокон. Высказано предположение, что увеличение дисперсности размеров аморфных прослоек происходит в результате продольного раскальвания фибрill, когда блоки-кристаллиты в кристаллических участках фибрill сдвигаются друг относительно друга.

Как известно, при рассеянии рентгеновых лучей ориентированными кристаллическими полимерами наличие больших периодов (более или менее регулярного чередования вдоль оси ориентации аморфных и кристаллических участков) вызывает появление малоугловых меридиональных рентгеновских рефлексов (рис. 1).

В работе [1] было показано, что в поливинилспиртовых (ПВС) волокнах, вытянутых при различных температурах, с ростом степени термической вытяжки  $\lambda_{\text{терм}}$  (начиная с некоторой ее величины) увеличивается относительная дифракционная ширина малоуглового рентгеновского рефлекса  $\Delta\phi/\Phi_m$ , где  $\Delta\phi$  — угловая ширина рефлекса вдоль меридиана рентгенограммы при интенсивности, равной половине от максимальной, а  $\Phi_m$  — угловое положение рефлекса (рис. 1). Например, для волокон ПВС, вытянутых при  $240^\circ$ , было найдено, что с ростом  $\lambda_{\text{терм}}$  от 2,0 до 4,2  $\Delta\phi/\Phi_m$  увеличивается более чем в 2 раза (от 0,17 до 0,40).

Увеличение ширины малоуглового рефлекса свидетельствует о том, что в этих волокнах с ростом вытяжки увеличивается дисперсность (разброс) размеров больших периодов [2—5]. Для количественной оценки степени дисперсности размеров больших периодов в полимерах было выведено соотношение [3—5]

$$\frac{\Delta_c}{c} = 0,06 + 0,55 \frac{\Delta\Phi}{\Phi_m}, \quad (1)$$

где  $c$  — средний размер, а  $\Delta_c$  — среднеквадратичное отклонение размеров больших периодов.

На основании этого соотношения можно сделать вывод, что в указанной серии волокон ПВС ( $240^\circ$ ) в том же диапазоне  $\lambda_{\text{терм}} \Delta_c / c$  возрастает почти в 2 раза (от 0,16 до 0,28).

Так как большие периоды состоят из чередующихся вдоль оси ориентации кристаллических и аморфных областей, то увеличение дисперсности их размеров может происходить за счет увеличения дисперсности размеров: 1) кристаллических участков, 2) аморфных участков, 3) кристаллических и аморфных участков.

Цель данной работы — выяснение причин наблюдаемого увеличения дисперсности размеров больших периодов в волокнах ПВС. Для решения этого

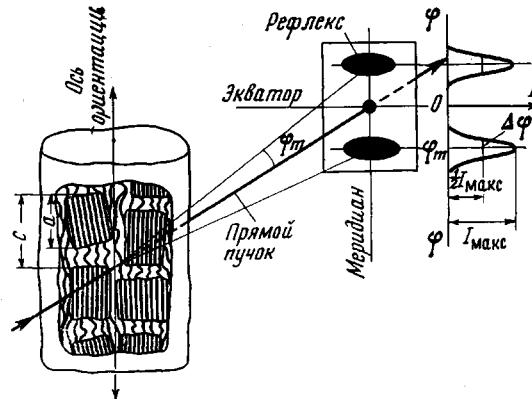


Рис. 1. Схема малоугловой рентгеновской дифракции от ориентированных аморфно-кристаллических полимеров:  
с — размер большого периода,  $a$  — размер кристаллического участка,  $I$  — интенсивность,  $\varphi$  — угол дифракции

вопроса мы изучали как меняется дисперсность продольных размеров кристаллических участков в образцах с разной степенью вытяжки в серии волокон ПВС с температурой вытяжки  $240^\circ$ , наиболее подробно изученной в работе [1]. При этом вначале для всех образцов серии оценивалась дисперсность продольных размеров кристаллитов, а затем для каждого образца отдельно рассматривался вопрос о дисперсности продольных размеров кристаллических участков.

Такой подход вызван тем, что средний размер и дисперсность продольных размеров кристаллитов может, вообще говоря, отличаться от среднего размера и дисперсности продольных размеров кристаллических участков, так как кристаллические участки фибрилл в ряде случаев имеют блочное строение — в них входит несколько кристаллитов [6, 7]. При этом не исключено, что эти кристаллиты могут быть сдвинуты друг относительно друга вдоль оси ориентации, как схематически представлено на рис. 2.

Все образцы изучаемой серии волокон ПВС с разными степенями вытяжки вытягивали в термокамере с постоянной по длине температурой ( $240^\circ$ ). Время пребывания каждого образца при этой температуре (время вытягивания)  $\tau$  было одинаковое и составляло 20 сек. Однаковое время вытягивания для образцов с разными степенями вытяжки обеспечивалось за счет подбора соотношения скоростей волокна на входе в термокамеру и выходе из термокамеры.

Исходным для термовытяжки волокном служило волокно ПВС мокрого метода формования с трехкратной пластифициционной вытяжкой.

Дисперсность продольных (вдоль оси ориентации) размеров кристаллических участков и кристаллитов можно характеризовать коэффициентом вариации этих размеров  $\Delta_a/a$  и  $\Delta_b/b$ , где  $a$  и  $b$  — средние размеры,  $\Delta_a$ ,  $\Delta_b$  — среднеквадратичные отклонения размеров кристаллических участков и кристаллитов соответственно.

Величину  $\Delta_h/h$  для данного образца можно оценить из анализа формы профиля большеуглового меридионального рефлекса, записанного вдоль радиуса рентгенограммы [8–10]. Для этой цели мы пользовались меридиональным рефлексом [002]. Рефлексы записывали при работе «на просвет» на дифрактометре УРС-50ИМ с газовым счетчиком. Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение (длина волн 1,54 Å), фильтрованное никелем. Рефлекс [002] лежит на угле  $2\theta = 75^\circ$ . Рефлекса [004] на медном излучении нет.

Масштаб записи был  $1 \text{ м} \cdot \text{м}^{-1} = 1,5$  угл. мин. Угловая полуширина пучка \*  $\Delta\Phi_{\text{пучка}}$  и угловая ширина приемной щели  $\Delta\Phi_{\text{пр. щели}}$  были в 7–10 раз меньше полуширин рефлексов  $\Delta\Phi$ . Таким образом, и прямой пучок, и приемная щель были достаточно узкими и не вносили искажений в профиль записываемых рефлексов.

В нашу задачу не входило прецизионное определение  $\Delta_h/h$  в различных образцах данной серии. Нас интересовали оценочные значения этой величины и, что самое

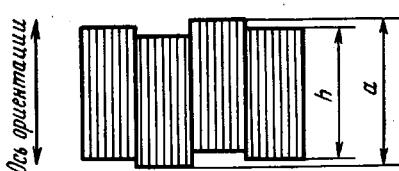


Рис. 2

Рис. 2. Кристаллический участок фибриллы, состоящий из нескольких кристаллитов

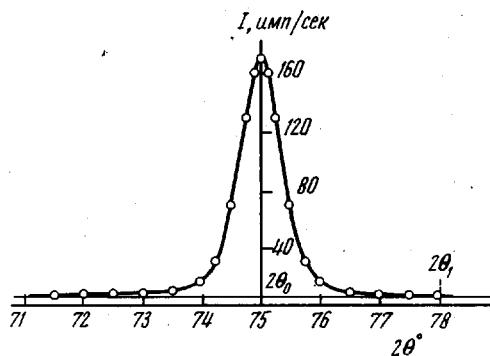


Рис. 3

Рис. 3. Меридиональный рентгеновский рефлекс [002] для волокна ПВС при температуре вытяжки, равной  $240^\circ$  и  $\lambda_{\text{терм}} = 5,7$

главное, ответ на вопрос, меняется ли величина  $\Delta_h/h$  с ростом  $\lambda$ . В связи с этим мы не проводили исправлений экспериментальных профилей на  $K_\alpha$ -дублет и не вводили поправки на PL-фактор (поляризационный фактор и фактор Лоренца). Наличие  $K_\alpha$ -дублета не должно вносить существенных искажений в профиль рефлексов, так как исследуемые рефлексы имеют полуширину 60–80 угл. мин., а, следовательно, междудублетное расстояние на угле  $2\theta_0 = 75^\circ$  составляет  $1/5 - 1/6$  от их полуширинны.

В качестве первого приближения можно считать, что радиальная ширина рефлекса определяется практически только продольными размерами кристаллитов. Такое предположение можно сделать на основании данных работ [2, 11–13], в которых указано, что в ориентированных полимерах нарушение порядка кристаллической решетки в направлении осей макромолекулы малы и они оказывают слабое влияние на радиальную ширину меридионального рефлекса.

Тогда записанные нами профили рефлексов [002] практически определяются только функцией распределения продольных размеров кристаллитов и, следовательно, величиной  $\Delta_h/h$ .

Запись рефлексов проводили в большом диапазоне углов  $2\theta$ , чтобы как можно дальше записать «хвосты» рефлексов (рис. 3). Фон отсекали прямой линией. Мы считали, что профиль симметричен относительно угла  $2\theta_0$ , где  $\theta_0$  – брэгговский угол для отражающей системы плоскостей.

Далее проводили анализ формы профилей записанных рефлексов. Одна половина профиля задавалась таблично в виде  $I = f(\omega)$ , где, согласно [8],  $\omega = \frac{\cos 2\theta_0}{\lambda} \Delta(2\theta)$ .

При этом угловые расстояния  $\Delta(2\theta)$  в радианах отсчитывали от угла  $2\theta_0$ .

Для того, чтобы еще уменьшить влияние  $K_\alpha$ -дублета на конечные результаты исследований, мы брали ту половину профиля, которая расположена в области углов, меньших  $2\theta_0$ , так как составляющая дублета  $K_\alpha$  оказывает на нее меньшее влияние.

\* Угловая полуширина пучка – угловая ширина при интенсивности, равной половине от максимальной.

Затем вычисляли трансформанту Фурье  $V(t)$  для функции  $f(\omega)$ , приведенную к  $V(0)=1,0$ .

$$V(t) = \frac{\int_0^{\omega_1} f(\omega) \cos(2\pi\omega t) d\omega}{\int_0^{\omega_1} f(\omega) d\omega}, \quad (2)$$

где  $t$  – параметр,  $\omega_1$  – значение аргумента (соответствующее некоторому значению угла  $2\theta_1$ , при котором  $f(\omega)$  обращается в нуль (рис. 3).

Легко видеть, что величина  $\omega$  имеет размерность  $\text{Å}^{-1}$ . Следовательно,  $t$  должен иметь размерность  $\text{Å}$ , так как аргумент для выражения  $\cos(2\pi\omega t)$  в формуле (2)

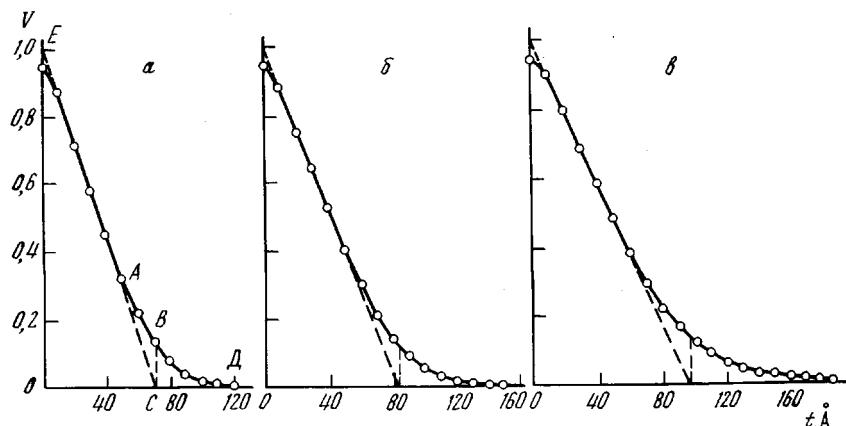


Рис. 4. Трансформанты Фурье для функций, описывающих профили рефлексов [002] для волокон ПВС при температуре вытяжки 240° и  $\lambda_{\text{терм}}=2,0$  (a); 3,2 (b) и 5,7 (c)

должен быть безразмерным. Функцию  $V(t)$  вычисляли на ЭВМ М-220 с транслятором Т-1 по стандартной программе для вычисления интегралов с параметром  $t$  типа

$$\int_0^t f(x) \cos(2\pi xt) dx.$$

Каждое значение интеграла при данном  $t$  делили на постоянное число, равное площади под кривой  $f(\omega)$ , т. е. на значение интеграла  $\int_0^{\omega_1} f(\omega) d\omega$ .

Обработка кривой  $V(t)$  и позволила получить интересующие нас сведения о дисперсности размеров кристаллитов в данном образце.

**Дисперсность продольных размеров кристаллитов.** Были сосчитаны трансформанты Фурье функций  $f(\omega)$ , описывающих форму экспериментальных профилей меридиональных рентгеновских рефлексов [002] для термовытянутых волокон с  $\lambda_{\text{терм}}=2,0; 3,2$  и  $5,7$  ( $\lambda_{\text{терм}}=5,7$  близка к предельной степени вытяжки  $\lambda_{\text{предел}}=5,9$ ) (рис. 4). Полученные кривые по виду похожи на теоретический вид трансформанты для симметричного профиля дебаевской линии, приведенный в [8–10]. Единственным отличием является некоторый «загиб» трансформанты при  $t$ , близких к нулю. Это обусловлено тем, что функция  $f(\omega)$  обращается в нуль при  $\omega_1$ , которое недостаточно велико. Последнее определяется вопросами отсечения фона для рефлекса [002], возможностью записи его «хвостов» как можно дальше и др. [8–10]. В работах [8, 9, 14] рекомендуется исправить кривую  $V(t)$  путем экстраполяции прямолинейного участка кривой  $V(t)$  на  $t=0$  и изменить

масштаб по оси ординат так, чтобы в экстраполированной точке при  $t=0$   $V(t)=1,0$ . Именно так и были исправлены трансформанты на рис. 4.

Касательная к кривой  $V(t)$  при  $t=0$ , наклон которой совпадает с наклоном прямолинейного участка кривой, пересекает ось  $t$  в точке  $C$  (рис. 4), значение  $t$  в которой равно среднему значению продольного размера кристаллитов  $h_1$ . Согласно [9], величина  $h_1$  должна быть несколько меньше величины  $h$ , полученной из дифракционной полуширины рефлекса. Из площади под кривой  $V(t)$  можно найти среднеквадратичный размер кристаллитов  $h_2$  [9, 10].

Из таблицы видно, что  $h_1$  действительно несколько меньше  $h$  для всех трех образцов;  $h_2$  несколько больше  $h_1$  и близок к  $h$ .

Согласно [9, 10], из рис. 4 можно найти относительные среднеквадратичные отклонения

(3)

$$\sqrt{\frac{S_{ABC}}{S_{\text{ед}}}} = \frac{\varepsilon_-}{h_2}, \quad \sqrt{\frac{S_{BCD}}{S_{\text{ед}}}} = \frac{\varepsilon_+}{h_2},$$

где  $\varepsilon_-$  и  $\varepsilon_+$  — среднеквадратичные отклонения размеров кристаллитов по недостатку (в сторону меньших значений) и по избытку (в сторону больших значений) соответственно.

Обработка кривых, приведенных на рис. 4, дала следующие результаты (таблица). Для каждого образца  $\varepsilon_-/h_2 \approx \varepsilon_+/h_2$  и, следовательно, функции распределения длин кристаллитов оказались приблизительно симметричными. Тогда можно записать (помня также, что  $h \approx h_2$ ), что

$$\frac{\Delta_h}{h} \approx \frac{\Delta_h}{h_2} \approx \frac{\varepsilon_- + \varepsilon_+}{2h_2}$$

Для каждого образца значения  $\Delta_h/h$  представлены в таблице. Видно, что с ростом степени вытяжки дисперсность продольных размеров кристаллитов не меняется.

**Дисперсность продольных размеров кристаллических участков.** В работе [7] изучалась та же серия волокон ПВС и было найдено, что при  $\lambda_{\text{терм}} \geq 3,2$  в поперечном сечении фибриллы содержится всего один кристаллит. Тогда для образцов с  $\lambda_{\text{терм}} = 3,2$  и  $5,7$   $a=h$  и  $\Delta_a/a = \Delta_h/h$ .

Для образца с  $\lambda_{\text{терм}}=2,0$  дисперсность размеров больших периодов сравнительно мала ( $\Delta_c/c=0,16$ ) (см. выше). При такой сравнительно низкой

#### Средние размеры и относительные среднеквадратичные отклонения размеров кристаллитов в волокнах ПВС

$\lambda_{\text{терм}}$	$h, \text{ \AA}$	$h_1, \text{ \AA}$	$h_2, \text{ \AA}$	$\frac{\varepsilon_-}{h_2}$	$\frac{\varepsilon_+}{h_2}$	$\frac{\Delta_h}{h}$
2,0	89	71	82	0,19	0,21	0,20
3,2	101	84	92	0,19	0,22	0,20
5,7	118	95	112	0,20	0,25	0,22

дисперсности (хотя в поперечном сечении фибриллы расположено приблизительно четыре кристаллита [7]) относительные продольные сдвиги этих кристаллитов друг относительно друга не могут быть велики. Тогда и для этих образцов  $a \approx h$  и  $\Delta_a/a \approx \Delta_h/h$ .

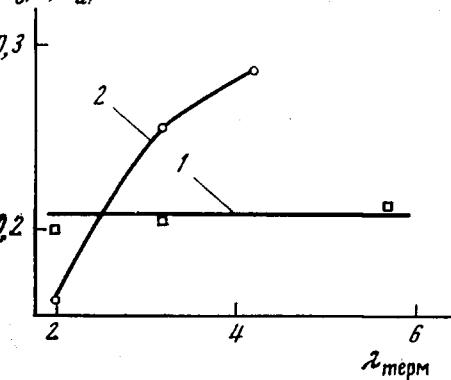


Рис. 5. Коэффициенты вариации продольных размеров кристаллических участков (1) и больших периодов (2) для волокон ПВС, вытянутых при  $240^\circ$

Таким образом, для изучаемой нами серии волокон с ростом  $\lambda_{\text{терм}}$  дисперсность продольных размеров кристаллических участков (которая совпадает с дисперсностью продольных размеров кристаллитов) практически не меняется (рис. 5, кривая 1). Дисперсность размеров больших периодов, как было показано выше, растет приблизительно в 2 раза (рис. 5, кривая 2).

Следовательно, в рассматриваемом диапазоне вытяжек для изучаемой серии волокон ПВС наблюдаемое увеличение дисперсности размеров больших периодов происходит за счет увеличения дисперсности размеров межкристаллитных аморфных прослоек, т. е. с ростом степени вытяжки происходит увеличение беспорядка во взаиморасположении кристаллитов вдоль оси ориентации.

В работе [7], где, в частности, изучалась эта серия волокон ПВС, был сделан аналогичный вывод о сдвигах кристаллитов друг относительно друга в кристаллических участках фибрилл на основании сравнения изменения диаметра фибрилл и поперечных размеров кристаллитов с ростом  $\lambda$ .

Совпадение выводов в данной работе и в [7] об относительных сдвигах кристаллитов повышает надежность полученных результатов. В [7] было дано объяснение этому явлению. Сдвиги кристаллитов происходят из-за неравномерного распределения нагрузки по сечению фибриллы, так как отрезки проходных цепей в аморфных прослойках имеют разную длину и, следовательно, не одновременно воспринимают нагрузку.

Указанные сдвиги, вероятно, лежат в основе упрочняющего действия вытяжки, приводящей к более равномерному распределению нагрузки по поперечному сечению фибриллы и всего образца.

Следствием этих же сдвигов кристаллитов (ухудшения их взаимного расположения), по-видимому, и является увеличение дисперсности размеров межкристаллитных аморфных прослоек.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию  
29 VI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Слуцкер, А. В. Савицкий, Л. Е. Угевский, И. М. Старк, О. С. Леликов, Высокомолек. соед., A13, 2785, 1971.
2. Д. Я. Цванкин, Диссертация, 1970.
3. Л. И. Слуцкер, Диссертация, 1973.
4. Л. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A17, 262, 1975.
5. Л. И. Слуцкер, В. Н. Кузьмин, Высокомолек. соед., A17, 490, 1975.
6. Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, П. А. Ильинченко, К. Б. Курбанов, М. А. Мартынов, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 621, 1973.
7. В. С. Куксенко, О. Д. Орлова, Л. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A15, 2517, 1973.
8. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, гл. 12, стр. 404.
9. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, ГИТЛ, 1952, гл. V, стр. 131.
10. Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 738.
11. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 353, 1967.
12. В. П. Лебедев, М. И. Шлыкова, И. А. Окладнов, Высокомолек. соед., B9, 122, 1967.
13. W. Wilue, Acta Cryst., 21A, 242, 1966.
14. Б. И. Уоррен, Сб. Успехи физики металлов, «Металлургия», 1968, вып. 5.