

УДК 541.64 : 539(2+3)

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ
АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ

Гинзбург Б. М., Ашеров Б. А., Туйчиев Ш.

Новая методика обработки малоугловых рентгенограмм высокоориентированных аморфно-кристаллических полимеров применена для исследования влияния пластической деформации (ориентационной вытяжки) волокон из ПЭ высокой плотности и ПВС на их надмолекулярную организацию.

Определение больших периодов \bar{c} и других параметров надмолекулярной организации, проявляющихся на малоугловых рентгенограммах, а также их изменений при различных механических воздействиях стало в последние годы широко используемым приемом при установлении структурно-механических корреляций [1–5]. Естественно, что при этом существенное значение имеет надежность интерпретации рентгенограмм. Важную роль в развитии теории малоуглового рентгеновского рассеяния ориентированными полимерами сыграли работы Цванкина [3, 6]; в частности, им были введены переходные зоны между кристаллитами и аморфными участками и впервые предложена методика обработки малоугловых рентгенограмм, по которой определяли не только среднюю величину \bar{c} , но и средние размеры кристаллитов \bar{a} . Методика Цванкина [3, 6] основывается на сопоставлении относительных полушириин расчетных и экспериментальных кривых $I(s)$ распределений интенсивности в малоугловом рефлексе. В развитие работ [3, 6] нами была предложена методика обработки малоугловых рентгенограмм [7], по которой сопоставляются целиком (или почти целиком) экспериментальные кривые $I(s)$ с кривыми, рассчитанными для одномерных паракристаллических решеток по формулам, приведенным в работах [7, 8].

При расчетах $I(s)$ функции H_1 , описывающие плотность распределения кристаллитов по размерам, считали гауссовыми; аналогичные функции H_2 для аморфных участков описывали Г-распределением.

$$H_2(b_j) = \frac{(vb_j)^m}{b_j \Gamma(m)} \exp(-vb_j) \quad (1)$$

Кроме значений \bar{c} и \bar{a} , методика [7] позволяет оценить величину переходной зоны t между кристаллитами и аморфными участками, параметр m , определяющий вид функции H_2 , и дисперсию функции H_1 .

В данной работе предложенная методика применена для обработки экспериментальных данных, полученных при изучении влияния пластической деформации (вытяжки) волокон из ПЭ высокой плотности и ПВС на их надмолекулярную организацию.

Волокна из ПЭ формовали из расплава, а ПВС – из 40%-ных водных растворов. Вытяжку волокон из ПЭ проводили при температурах вытяжки $T_v=55$ и 100° , ПВС – 205° . Рентгенографические измерения проводили, используя Си K_α -излучение, фильтрованное Ni.

Из всех теоретических кривых $I(s)$ малоуглового рассеяния рентгеновых лучей с каждой экспериментальной, с учетом ошибок измерений, совпадало [7] не более двух-четырех. Для дальнейшего дифференцирования теоретических кривых привлекали данные о размерах кристаллитов L , определяемых по формуле Селякова-Шерпера на основании измерений ширины профилей меридиональных рефлексов. Размеры L являются вторыми средними [9], тогда как средние размеры кристаллитов \bar{a} , используемые при расчетах теоретических кривых малоуглового рассеяния [3,5–8], являются первыми средними или среднечисленными. Поэтому, если все кристаллиты входят в систему больших периодов, то в принципе должно соблюдаться неравенство $L \geq \bar{a}$. В модели, использованной при расчетах [7, 8], в размер \bar{a} входят две переходные зоны, каждая длиной t ; размером кристаллита, проявляющимся в большеугловых рефлексах, считали величину $(\bar{a}-2t)$. Тогда предыдущее неравенство должно быть изменено: $L \geq (\bar{a}-2t)$.

С размером кристаллита, полученным из большеугловых данных, сопоставляли величину L_{mp}

$$L_{mp} = (\bar{a}-2t) + \Delta_a^2 / (\bar{a}-2t), \quad (2)$$

где Δ_a^2 – дисперсия размеров кристаллитов, задаваемая при расчетах.

Предложенная нами методика (так же, как и методики, предложенные ранее [3, 6, 10]) применима, если получена кривая $I(s)$ от одномерной решетки, т. е. кривая $I(s)$ не искажена влиянием толщины фибрillard [11], перекосов кристаллитов [11], разориентацией [12] и т. д. При высокой ориентации полимеров (волокон, пленок), дающих штриховые рефлексы, вытянутые вдоль направления слоевых линий, кривые, снятые в перпендикулярном направлении к слоевым линиям, являются практически неискаженными кривыми $I(s)$ от одномерных решеток.

Все исследованные нами волокна (кроме предельно вытянутых волокон из ПЭ) давали штриховые рефлексы на малоугловых рентгенограммах; среднеквадратичный угол отклонения осей макромолекул в кристаллитах от оси текстуры не превышал 10° ; толщина фибрillard не превышала 120 – 170 Å. Для некоторых волокон была определена степень кристалличности по методике Германса-Вайдингера *.

На рис. 1–3 представлены экспериментальные кривые $I(s)$ вдоль меридионального направления малоугловых рентгенограмм, а в табл. 1, 2 – результаты обработки этих кривых и других экспериментальных данных.

Для всех серий волокон большой период практически не изменяется с ростом степени вытяжки W . Это наблюдалось также в ряде наших работ и работ других исследователей. В работе [13] показано, что переориентация ПЭ приводит к сдвиговым деформациям кристаллитов и их разрушению; при последующей рекристаллизации величина \bar{c} остается такой же, если температуры первичной и вторичной вытяжек равны. Аналогичные процессы происходят при вторичном растяжении ориентированных пленок вдоль направления первичной ориентации [14]. Очевидно, и при вытяжке волокон происходит сдвиговая деформация кристаллитов, их разрушение и формирование новой структуры с той же величиной \bar{c} .

Весь интервал изменений W (для высокоориентированных фибрillardных систем) следует, очевидно, разделить на две части. При малых и средних W наблюдается практическая неизменность формы кривых $I(s)$ (для серии волокон из ПЭ этот этап изменений W отчетливо наблюдается при $T_v=55^\circ$, если $W=420$ – 600% ; для ПВС – $W=50$ – 400%). Соответственно остается неизменной интенсивность аппроксимирующих рассчитанных кривых $I(s)$. Это означает, что все параметры одномерной решетки также не меняются. Исключение составляет разность плотностей кристаллических и аморфных участков $\Delta\rho$, которая в расчетах принимается равной единице. Тогда экспериментально наблюдаемое падение интегральной интенсивности и интенсивности в максимуме рефлекса I_{max} (в ~ 2 раза) следует приписать уменьшению $\Delta\rho$ (в $\sim 1,4$ раза).

Выводы об уменьшении $\Delta\rho$ с вытяжкой были сформулированы и ранее, однако они были сделаны без анализа формы $I(s)$ в целом.

* Степень кристалличности была определена М. А. Мартыновым, которому авторы искренне признательны.

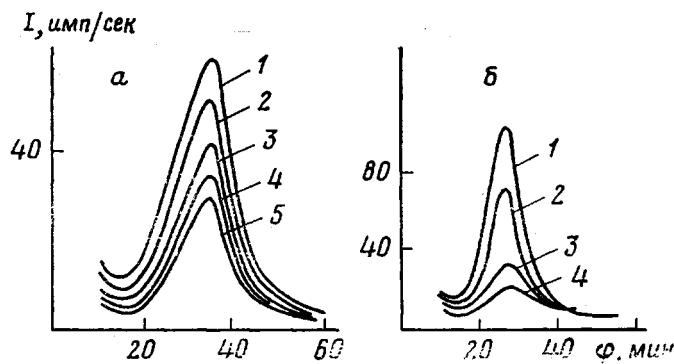


Рис. 1. Распределения интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей вдоль направления ориентации волокон из ПЭВП:

а: $T_b \approx 50^\circ$; $W = 420$ (1), 480 (2), 540 (3), 600 (4), 660% (5); б: $T_b \approx 100^\circ$, $W = 600$ (1), 750 (2), 900 (3), 1200% (4)

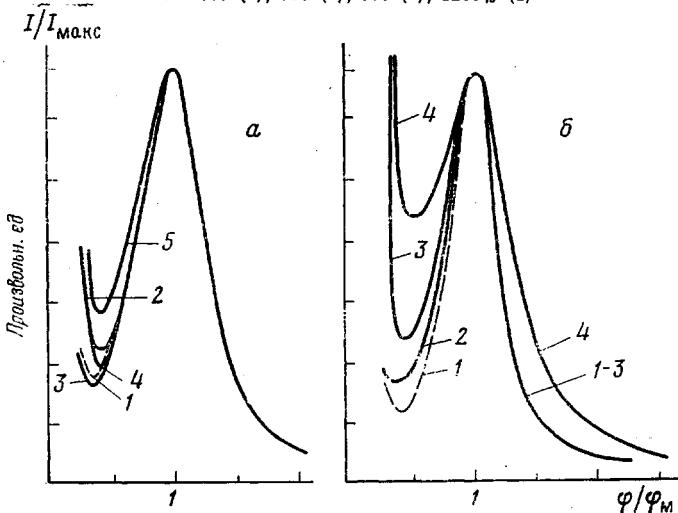


Рис. 2. Те же распределения, что на рис. 1, но в измененном масштабе, используемом для сопоставления кривых с теоретическими (положения максимумов всех кривых совпадают)

При значениях W , близких к предразрывным, пока не представляется возможным сделать однозначные выводы о причинах дальнейшего уменьшения $I(s)$, поскольку малоугловой рефлекс становится слабым и трудно оценить влияние перекосов кристаллитов на профиль малоугловых рефлексов в меридиональном направлении. В частности, перекос кристаллитов (который проявляется в изменении формы рефлекса от штриховой к слабо или полностью разрешенной четырехточке [15, 16]) может приводить к изменению ширины $I(s)$. Изменения формы малоугловых рефлексов, свидетельствующие о перекосах кристаллитов, четко наблюдались на малоугловых рентгенограммах исследованных здесь волокон из ПЭ при предразрывных значениях W ; для волокон ПВС форма рефлексов оставалась штриховой. Если пренебречь возможным влиянием перекосов, то получим, что $\Delta\varphi$ практически не уменьшается по сравнению со значением, достигнутым на первых стадиях роста W , а уменьшение $I(s)$ обусловлено главным образом изменениями параметров одномерной решетки (увеличением дисперсии больших периодов и доли переходных зон и т. д.).

Рассмотрим несколько примеров. Для волокон из ПЭВП ($T_b = 100^\circ$) экспериментально наблюдается падение I_{\max} в ~ 5 раз. Изменения пара-

Таблица 1

Влияние вытяжки на надмолекулярную организацию волокон на ПЭВИ

Степень вытяжки W , %	Большой период a , Å	$I^p_{\text{макс}}$ рассчитанной кривой усл. ед	$I^2_{\text{макс}}$ экспериментальной кривой	Параметр m функции H_2	Продольные размеры кристаллитов, Å			Переходная зона t , Å	Степень кристалличности, %	
					a	$\bar{L}_{\text{мпр}}$	\bar{L}^{002}		объемная $(\bar{a} - t)/c$	весовая $K_{\Gamma-\text{B}}$
Температура вытяжки $T_b \approx 55^\circ$										
420	143	125	125	5	60	60	80–85	0	40	50
480	143	125	105	5	60	60		0	40	—
540	152	125	83	5	60	70		0	40	—
600	152	125	63	5	60	70		0	40	—
660	152	95	58	2	80	50		16	40	50
Температура вытяжки 100°										
600	182	150	160	5	70–90	70–100	90–100	0	40–50	67
750	182	145	100	5						—
900	177	120	45	5						
1200	168	100	30	2						72

Примечание. $I^p_{\text{макс}}$ — интенсивность в максимуме рассчитанной кривой, аппроксимирующей экспериментальную и дающей наилучшее согласие продольных размеров кристаллитов с размерами \bar{L}^{002} , определенными по ширине рефлексов (002). $K_{\Gamma-\text{B}}$ — кристалличность, определенная по методике Германса-Вайдингера.

Таблица 2

Влияние вытяжки на надмолекулярную организацию волокон из ПВС
($T_b = 205^\circ$; обозначения те же, что в табл. 1)

W , %	c	$I^p_{\text{макс}}$ усл. ед	$I^2_{\text{макс}}$	m , Å	\bar{a} , Å	$\bar{L}_{\text{мпр}}$, Å	\bar{L}^{020} , Å	t , Å	$(\bar{a} - t)/c$, %	$K_{\Gamma-\text{B}}$, %
50	210	100	96	5	80	65	65	17	30	—
400	210	100	40	5	80	65	70	17	30	—
600	210	61	35	2	105	70	70	21	40	—
800	204	59	17	2	100	60	80	46	27	30

Примечание. Размер \bar{L}^{020} определяли по ширине меридионального рефлекса (020) (вдоль оси ориентации направлена ось b).

метров одномерной решетки (кроме $\Delta\rho$) приводят к уменьшению $I_{\text{макс}}$ в 1,5 раза; дополнительное уменьшение $I_{\text{макс}}$ (в 1,5 раза) может быть вызвано уменьшением поперечных размеров областей когерентного рассеяния или эффективных поперечных размеров фибрилл. Следовательно, для объяснения наблюдаемых изменений $I_{\text{макс}}$ необходимо снова предположить уменьшение $\Delta\rho$ по крайней мере в 1,4 раза. Для волокон из ПВС величина $I_{\text{макс}}$ падает также в ~5 раз; совокупное влияние изменений параметров одномерной решетки приводит (табл. 2) к уменьшению $I_{\text{макс}}$ в ~1,7 раза; дополнительное уменьшение $I_{\text{макс}}$ (в 1,2–1,5 раза) может быть вызвано уточнением фибрилл. Следовательно, для объяснения наблюдаемых изменений $I_{\text{макс}}$ необходимо предположить уменьшение $\Delta\rho$ в ~1,4 раза, т. е. и в этом случае $\Delta\rho$ изменяется примерно так же, как на первых стадиях роста W .

Ранее в литературе также проводилась количественная оценка вклада изменений различных параметров структуры в уменьшение $I_{\text{макс}}$ при вытяжке волокон и пленок. В большинстве публикаций отмечалась неизменность полуширины рефлексов с ростом W .

Однако иногда наблюдалась закономерные изменения полуширины с ростом W . Не останавливаясь на возможных причинах, приводящих к подобному явлению, отметим, что именно изменения полуширины служили в некоторых работах основанием для оценки изменений параметров одномерной решетки (тогда как в нашей работе учитываются изменения формы кривой в целом, а полуширина может в принципе не меняться); изменения полуширины иногда связывались только с изменениями дисперсии больших периодов, а учет вклада различных факторов в уменьшение I_{\max} проводился в предположении, что переходные зоны отсутствуют (тогда как полуширина рефлекса и его интенсивность зависят от величины переходной зоны).

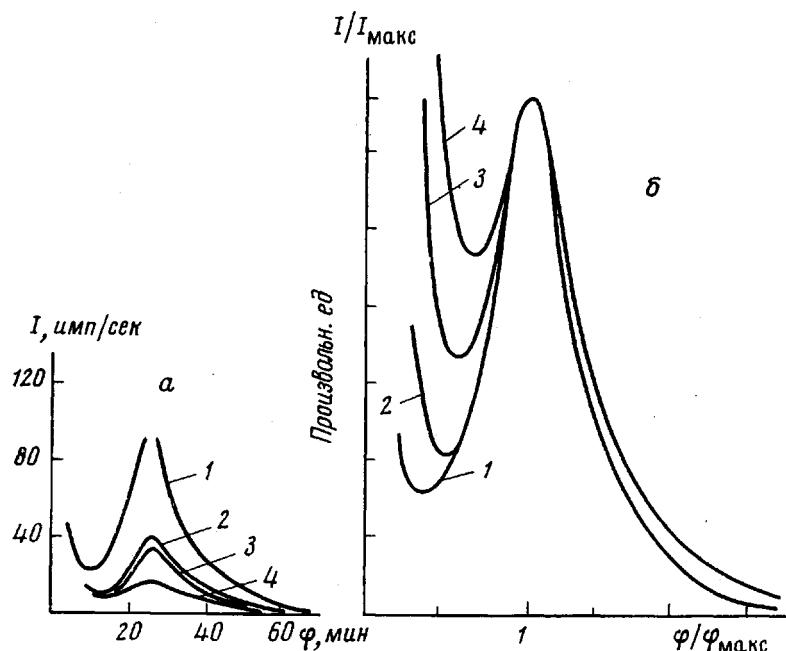


Рис. 3. Распределения интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей вдоль направления ориентации волокон из ПВС:
а — экспериментальные, б — в измененном масштабе; $T_b=205^\circ$, $W=50$ (1),
 400 (2), 600 (3), 800% (4)

При ориентационной вытяжке происходят разрывы макромолекул [17]; это может приводить к образованию удлиненных аморфных участков в местах разрывов и еще большего количества укороченных участков — в непосредственной близости от них [18], что объясняет увеличение асимметрии функции H_2 и дисперсии больших периодов при предразрывных значениях W . Отметим, что для большинства образцов волокон параметр $m=5$, а при больших W $m=2$. По-видимому, соответствующие функции H_2 более реальны, чем экспоненциальная или гауссова *, использовавшиеся ранее.

В случае ПЭ (табл. 1) величина переходных зон очень мала и в пределах погрешности результатов измерений равна нулю; в работе [10] также получены данные о малой величине переходных зон различных образцов

* Кривые $I(s)$, рассчитанные при экспоненциальном виде H_2 ($m=1$), хорошо аппроксимировали некоторые экспериментальные кривые $I(s)$, полученные для волокон из изотактического ПП, вытянутых при температурах (20°), близких к температуре стеклования, а также для пленок из капрона, подвергнутых длительному воздействию растягивающей нагрузки в работе [2]. Большая асимметрия H_2 в этих случаях, очевидно, связана с появлением значительного количества разорванных аморфных участков.

ПЭ. Малая степень кристалличности и большие переходные зоны в случае ПВС (табл. 2) объясняются его плохой кристаллизуемостью из водных растворов. Увеличение переходных зон при предразрывных значениях W и образование переходных зон заметной величины могут быть обусловлены сильными некоррелированными сдвигами кристаллических блоков (относительно друг друга вдоль направления вытяжки) в пределах области ко-герентного рассеяния шириной $\sim 100 \text{ \AA}$. Эти сдвиги могут, по-видимому, фиксироваться усиленным межмолекулярным взаимодействием, возникающим за счет водородных связей (ПВС), либо при понижении T_g до температур, близких к температуре стеклования, что наблюдалось нами для волокон из ПП. В ПЭ теплового движения молекул при охлаждении образцов в технологических условиях, очевидно, всегда достаточно, чтобы уменьшить переходные зоны, образующиеся при деформации, поскольку температура стеклования ПЭ низка по сравнению с комнатной.

Объемная степень кристалличности $(\bar{a}-t)/\bar{c}$, как и следовало ожидать [5], несколько меньше весовой степени кристалличности $K_{\text{г-в}}$.

Авторы признательны Д. Я. Цванкину и В. И. Герасимову за обсуждение результатов и ценные замечания.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Джайл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 378.
2. А. И. Слуцкер, Докторская диссертация, Ленинград, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1968.
3. Д. Я. Цванкин, Докторская диссертация. Ленинград, Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, 1970.
4. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел. «Наука», 1974.
5. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, «Мир», 1976, стр. 462, 579.
6. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 1964.
7. Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, Высокомолек. соед., A20, 894, 1978.
8. Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Докл. АН ТаджССР, 19, 18, 1976.
9. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. ГИТЛ, 1952, стр. 130.
10. С. Г. Vonk, J. Appl. Cryst., 6, 81, 1973.
11. Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, Высокомолек. соед., A20, 1525, 1978.
12. Б. А. Ашеров, Ю. В. Бресткин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Деп. ВИНИТИ, № 877—75, 1975.
13. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, Д. Рашидов, J. Macromolec. Sci., B9, 609, 1974.
14. Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Д. Рашидов, Е. А. Леоско, М. А. Мартынов, Высокомолек. соед., A16, 1317, 1974.
15. G. Meinel, A. Peterlin, Europ. Polymer J., 7, 657, 1971.
16. K. Sakaoku, N. Morosoff, A. Peterlin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 31, 1973.
17. С. И. Велиев, Кандидатская диссертация. Баку. Азербайджанский ун-т им. С. М. Кирова, 1970.
18. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1972, 51.

THE EFFECT OF THE PLASTIC DEFORMATION OF HIGH-ORIENTED AMORPHOUS-CRYSTALLINE POLYMERS ON THEIR SUPERMOLECULAR STRUCTURE AS STUDIED BY THE X-RAY METHOD

Ginsburg B. M., Asherov B. A., Tutchiev Sh.

Summary

This paper presents a new method for the treatment of the small-angle X-Ray diagrams of high-oriented amorphous-crystalline polymers to investigate the effect of the plastic deformation (orientational extrusion) of the high density PE and PVC on their supermolecular organization.