

УДК 541.64:539.3

## ОСОБЕННОСТИ УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛИТОВ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Иемонкулов К., Сидорович А. А.

Методом рентгеновской дифракции в больших углах измерено изменение параметров решетки кристаллитов при растягивающем нагружении ряда ориентированных полимеров. При общем продольном растяжении решеток установлены различные случаи изменения поперечных размеров ячеек (сжатие и растяжение). Аномальное поперечное растяжение решетки ПЭ связывается с ростом искажений при нагружении.

Структурное изучение ориентированных полимеров в нагруженном состоянии — интересное направление, поскольку ведет к пониманию условий повышения механических свойств ориентированных полимеров (прочности, жесткости, механотермостойкости) и к детализации сведений о самой структуре. Основным методом структурного изучения нагруженных полимеров является метод рентгеновской дифракции — большеугловой и малоугловой. В работах [1—5] получен значительный комплекс данных по поведению молекулярной и надмолекулярной структур полимеров под нагрузкой. Со временем появляется все большее число ориентированных полимеров (как гибкоцепных, так и жесткоцепных), обладающих сверхвысокими значениями разрывной прочности (до  $3 \cdot 10^3$ — $5 \cdot 10^3$  МПа и выше), что позволяет вести структурное изучение при весьма высоких напряжениях.

В настоящей работе рассматриваются особенности упругого деформирования решеток кристаллитов ряда ориентированных полимеров (наиболее подробно ПЭ) при их продольном (т. е. вдоль оси ориентации) растягивающем нагружении достаточно высокими нагрузками.

Исследовали ПЭ высокоориентированный по методу [6] с кратковременной разрывной прочностью  $\sim 5 \cdot 10^3$  МПа, технические ориентированные волокна гибкоцепных полимеров поликарбоната (ПКА) и ПВС, а также жесткоцепных полимеров полиамидобензимидазола (ПАБИ) и поли-*n*-фенилентерефталамида марки Кевлар-49 (К-49<sup>1</sup>).

Для нагружения образцов применяли пружинный динамометр, с помощью которого можно было подавать на образцы растягивающую нагрузку величиной до  $\sim 100$  Н. Нагрузку на образце определяли и контролировали по упругой деформации проградуированной пружины с точностью до 0,5 Н. Изменения положения нагрузителя на гoniометре позволило измерять контуры как меридиональных, так и экваториальных рефлексов.

Рентгенодифракционные измерения проводили в области больших углов ( $2\theta \approx 15^\circ$ — $75^\circ$ ) на излучении  $CuK_\alpha$  при комнатной температуре. Основной измеряемой величиной являлось положение центра интенсивности рефлекса (дифракционный угол  $2\theta_m$ ). По изменению  $2\theta_m$  при разных напряжениях определяли силовые зависимости соответствующих межплоскостных расстояний.

Относительное изменение межплоскостного расстояния  $\varepsilon = \Delta d/d_0$  ( $d_0$  — исходное расстояние) вычисляли по формуле (из уравнения Вульфа — Брэгга)

$$\varepsilon = -\operatorname{ctg} \theta_m \cdot \Delta \theta_m \quad (1)$$

На рис. 1 приведены примеры измеренных угловых контуров рефлексов ПЭ: меридионального 002 и экваториальных 110, 200 и 020 в ненагруженном и нагруженном максимальным напряжением ( $2 \cdot 10^3$  МПа) образцах. Измерения проводили и при промежуточных напряжениях. Видно, что растягивающее напряжение вызывает угловые сдвиги рефлексов. От-

<sup>1</sup> Отечественным аналогом К-49 является терлон.

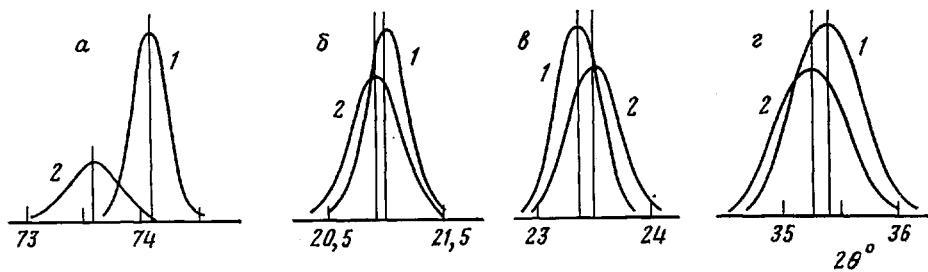


Рис. 1

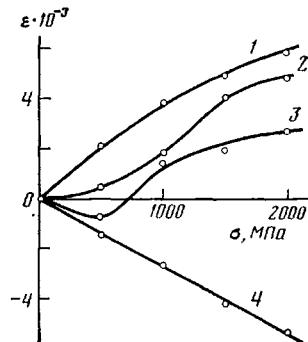


Рис. 2

Рис. 1. Влияние нагружения образцов при комнатной температуре на рефлексы ПЭ: 002 (а), 110 (б), 200 (в) и 020 (г); 1 — образец без нагрузки, 2 —  $\sigma = 2 \cdot 10^3$  МПа. Растягивающее нагружение — вдоль направления [002]

Рис. 2. Относительная деформация решетки ПЭ по кристаллографическим направлениям: [002] (1), [020] (2), [110] (3) и [200] (4)

метим также изменение (уменьшение) интенсивности рефлексов. Изменения положения и интенсивности рефлексов под нагрузкой носили обратимый характер: после снятия нагрузки исходная картина восстанавливалась.

Обратим внимание на направления сдвигов различных рефлексов. Меридиональный рефлекс 002 сдвигается в сторону меньших углов. В соответствии с уравнением (1) это отвечает увеличению межплоскостного расстояния, т. е. естественному увеличению расстояния между углеродными атомами вдоль оси молекулы (растяжение молекулы) под нагрузкой. Экваториальный рефлекс 200 при нагружении сдвигается в противоположную сторону, т. е. в сторону больших углов, что отвечает сжатию решетки в перпендикулярном оси нагружения направлении. Таким образом, здесь обычное «пуассоново» явление. Но другие экваториальные рефлексы — 200 (соответствующий ортогональному к [200] направлению) и «диагональный» 110 — при нагружении сдвинулись в сторону меньших углов, т. е. в направлениях [200] и [110] происходит не сжатие, а расширение решетки кристаллитов ПЭ.

Зависимости относительных упругих деформаций  $\varepsilon$  решетки кристаллитов ПЭ по разным направлениям от растягивающего напряжения, приложенного вдоль оси ориентации образцов (т. е. вдоль направления [002]) приведены на рис. 2. Здесь видны различные по знаку зависимости деформации решетки для направлений [200] и [020]. Зависимость для направления [110] носит сложный немонотонный характер, вызванный, очевидно, тем, что изменения в диагональном направлении [110] обусловлены соотношением изменений межплоскостных расстояний в ортогональных друг другу основных направлениях ячейки ПЭ [200] и [020].

Данные, представленные на рис. 1, позволяют найти относительное изменение объема решетки кристаллитов:  $\varepsilon_v \approx \varepsilon_{002} + \varepsilon_{200} + \varepsilon_{020} = \varepsilon_{\parallel} + \sum \varepsilon_{\perp}$  ( $\varepsilon_{\parallel}$  — продольная, а  $\varepsilon_{\perp}$  — поперечная относительные деформации).

Зависимость изменения объема решетки кристаллитов от напряжения  $\sigma$  для ПЭ приведена на рис. 3. Видно, что с ростом напряжения объем решетки у кристаллов ПЭ возрастает, увеличиваясь при  $\sigma = 2 \cdot 10^3$  МПа на  $\sim 0,5\%$ . Это означает, что средний коэффициент Пуассона для данной решетки в области  $\sigma = (1-2) \cdot 10^3$  МПа близок к нулю.

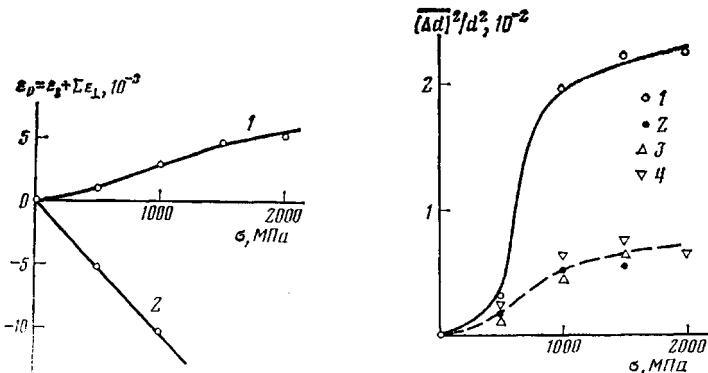


Рис. 3. Относительное изменение объема решетки ПЭ (1) и ПКА (2) под нагрузкой

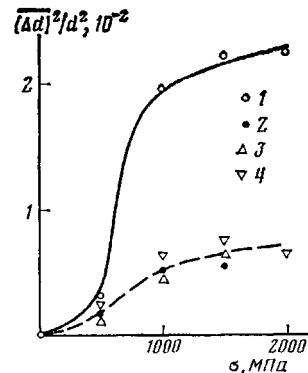


Рис. 4. Возрастание искажений первого рода в решетке ПЭ при нагружении: [002] (1), [110] (2), [200] (3) и [020] (4)

Наиболее же необычным оказывается поперечное расширение решетки в направлении [020] при продольном растяжении. В направлении [020] коэффициент Пуассона  $\mu_{020} = -\varepsilon_{020}/\varepsilon_{002}$  оказывается отрицательным и при больших напряжениях  $\mu_{020} \approx -1$ .

Для объяснения указанной аномалии можно предложить использование данных по возрастанию искажений в решетке ПЭ при нагружении. Как уже отмечалось, при нагружении образцов ПЭ падает пиковая интенсивность рефлексов (рис. 1). Угловая ширина рефлексов при этом возрастает незначительно, так что интегральная интенсивность снижается с нагрузением<sup>2</sup>. Тогда для описания снижения интенсивности представляется возможным применить выражение, связывающее интенсивность рефлексов с искажениями первого рода в решетке (т. е. выражение, применяемое для описания влияния тепловых колебаний [7])

$$I(\sigma) = I(0) \exp \left[ -\pi^2 \frac{(\Delta d)^2}{d^2} \right], \quad (2)$$

где  $I(0)$  — интенсивность при  $\sigma=0$ ;  $d$  — межплоскостное расстояние;  $(\Delta d)^2$  — средний квадрат отклонений межплоскостных расстояний.

Используя выражение (2), для ПЭ получили зависимости от напряжения среднеквадратичных относительных отклонений, которые показаны на рис. 4. Видно, что искажения резко нарастают в области  $\sim 10^3$  МПа. Особенно же существенно, что рост искажений в продольном направлении значительно выше, чем в поперечных. Это естественно объяснить тем, что макромолекулы в кристаллите при нагружении полимерного образца натягиваются неравномерно.

Действительно, нагрузка на кристаллит передается в основном через молекулы, выходящие из торцевых «граней» кристаллита. А эти молекулы за пределами кристаллита неупорядочены, что приводит к их неравномерной загрузке, и число их меньше, чем в поперечном сечении кристаллита [8]. В результате распрямленные участки молекул в кристаллитах нагружаются неодинаково и поэтому смещаются друг относительно друга в продольном направлении. И тогда для поперечного направления [020], в котором соседние макромолекулы наиболее близко прилегают друг к другу, нарушаются условия наиболее компактного взаиморасположения молекул, присущего правильной решетке ПЭ. Соседние молекулы оказываются вынужденными несколько отодвинуться друг от друга (в среднем).

<sup>2</sup> Надежность значения снижения интегральной интенсивности рефлексов при нагружении была проверена путем использования другого излучения — Mo  $K_\alpha$ . К сожалению, на Mo  $K_\alpha$  не удалось измерить поведение второго порядка отражения 002 при нагружении ПЭ ввиду очень слабой интенсивности этого рефлекса.

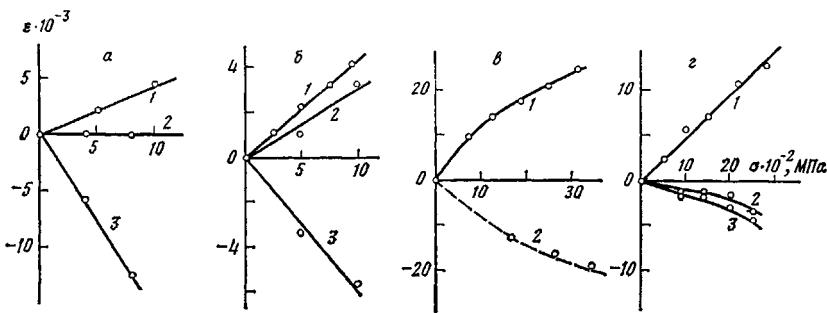


Рис. 5. Относительные деформации решеток полимеров ПКА (а), ПВС (б), ПАБИ (в) и К-49 (г) по различным направлениям при растягивающем нагружении образцов вдоль оси их ориентации. а: 1 – [0140], 2 – [002], 3 – [200]; б: 1 – [002], 2 – [200], 3 – [101]; в: 1 –  $\varepsilon_{\parallel}$ , 2 –  $\varepsilon_{\perp}$ ; г: 1 –  $\varepsilon_{\parallel}$ , 2 и 3 –  $\varepsilon_{\perp}$

Можно полагать, что именно сравнительная «мягкость» решетки ПЭ (как решетки со слабыми межмолекулярными связями) и приводит к отмеченной аномалии в поперечной упругой ее деформации. Если ПЭ демонстрирует аномально сильное увеличение объема решетки под нагрузкой с даже отрицательным коэффициентом Пуассона в одном из поперечных направлений, то деформация решетки ПКА ( $\alpha$ -форма) проявляет совсем другие особенности. Первичные рентгеновские данные по изменению рефлексов при нагружении ориентированных образцов ПКА приведены в работе [5]. На рис. 5, а представлены зависимости от растягивающего напряжения относительных деформаций решетки ПКА: по продольному направлению [0140] и по двум поперечным примерно ортогональным направлениям [200] и [002]. В продольном направлении наблюдается обычное растяжение решетки (растяжение молекул), в поперечном направлении [200], лежащем в плоскости скелетных зигзагов, необычно сильное сжатие решетки (коэффициент Пуассона  $\mu_{200} \approx 3-4$ ). По второму же главному поперечному направлению [002] (расстояния между плоскостями зигзагов) деформации вообще нет (здесь  $\mu_{002} \approx 0$ ). Таким образом, при продольном растяжении решетка кристаллитов ПКА испытывает в отличие от решетки ПЭ значительное объемное сжатие (рис. 4), достигающее при  $\sigma \approx 10^3$  МПА величины более 1%.

При продольном растяжении решетки кристаллитов ПВС (вдоль направления [002]) в поперечных направлениях наблюдаются как сжатие (по направлению [101]), так и подобное ПЭ аномальное изменение – расширение вдоль направления (200) (рис. 5, б). Здесь также наблюдается значительное возрастание искажений в решетке при нагружении.

На рис. 5, в и г представлены силовые зависимости относительной деформации в решетках жесткоцепных высокопрочных ориентированных полимеров – ПАБИ и К-49. Установившейся маркировки рефлексов здесь еще нет. Измерения вели для ПАБИ по меридиональному рефлексу при  $2\theta \approx 44^\circ$  и по экваториальному рефлексу-гало при  $20^\circ$ ; для К-49 по меридиональному рефлексу при  $2\theta \approx 41^\circ$  и по экваториальным рефлексам при  $\sim 19^\circ$  и  $\sim 22^\circ$ . Знаки деформаций в обоих полимерах «нормальные»: в продольном направлении – растяжение ( $\varepsilon_{\parallel} > 0$ ), в поперечных направлениях – сжатие ( $\varepsilon_{\perp} < 0$ ). О знаке изменения объема решетки при растягивающем нагружении пока судить трудно.

Итак, различные полимеры при их продольном (т. е. вдоль оси ориентации) растягивающем нагружении демонстрируют разнообразные случаи соотношения упругих деформаций решетки кристаллитов в продольном и поперечном направлении как по знаку, так и по величине. Это разнообразие связано, очевидно, с различием в строении скелета макромолекул и боковых групп, взаиморасположении макромолекул в решетке кристаллитов, межмолекулярных взаимодействиях, степени упорядоченности аморфных участков полимеров и т. п. Особенности упругого деформирования решетки кристаллитов могут оказывать влияние на механические и

тепловые свойства полимеров. Так, поскольку в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах кристаллиты выступают в роли своеобразных «микрозажимов» для проходных несущих молекул в аморфных участках [8], расширение или сжатие этих «зажимов» под нагрузкой будет влиять на степень фиксации проходных молекул и тем самым на деформационные и прочностные свойства полимеров. Знак и величина поперечной деформации кристаллитов при продольном растяжении может заметно повлиять на термоупругие эффекты [9]. Наконец, поведение решетки кристаллитов под нагрузкой должно сказаться на изменении температуры плавления кристаллитов при нагружении полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dulmage W. J., Contois L. E. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 117, p. 275.
2. Сакурада И., Ито Т., Накамае К. Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, с. 19.
3. Beresford D. R., Bevan H. Polymer, 1964, v. 5, № 4, p. 247.
4. Журков С. Н., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 2, с. 303; Физика твердого тела, 1964, т. 6, № 12, с. 3601.
5. Дадобаев Г., Исмонкулов К., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 37.
6. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Фролова И. Л., Шмик Г. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 352.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961, с. 604.
8. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, 560 с.
9. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, 280 с.

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

Поступила в редакцию  
20.VIII.1984

#### FEATURES OF ELASTIC DEFORMATION OF CRYSTALLINE LATTICE IN ORIENTED POLYMERS

Slutsker A. I., Savitskii A. V., Ismonkulov K., Sidorovich A. A.

#### Summary

The change of parameters of crystalline lattice under stretching loading has been measured for some oriented polymers by wide-angle X-ray diffraction method. For general longitudinal stretching of lattices the different cases of the change of size across (compression and elongation) are possible. The anomalous across elongation of PE lattice is explained by increase of distortions under loading.