

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. М. Кузнецова

МИКРОДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Проанализированы результаты исследований микродеформационных свойств ориентированных высококристаллических полимерных систем. Предложен новый подход для интерпретации микродеформационных свойств полимеров на основе рассмотрения двух процессов: деформации больших периодов и взаимного проскальзывания фибрилл. Это дало возможность объяснить все возможные соотношения между микро- и макро-деформацией полимерных систем. Экспериментально обоснован выбор статистики решетки в качестве критерия однородности (неоднородности) микродеформации и для ее количественной оценки введен $G(s)$ -фактор. На примере упругого растяжения ориентированных полимерных систем, прошедших различные технологические обработки, продемонстрирована правильность выдвинутых предположений.

В большинстве работ [1–7], посвященных структурной механике ориентированных аморфно-кристаллических полимеров, продемонстрировано, что при одноосной упругой деформации наблюдаются различные соотношения между микродеформацией ε_c (деформацией больших периодов) и макродеформацией ε_o : случай $\varepsilon_c \approx \varepsilon_o$ в работах [1–5] объясняется однородностью структуры образцов; иногда наблюдаемое неравенство $\varepsilon_c < \varepsilon_o$ в работе [6] интерпретируется образованием при растяжении субмикроскопических трещин, что приводит к появлению прилегающих к ним областей, напряжение в которых меньше среднего напряжения в образце. В работе [8] показано, что в сополимерах возможны большие обратимые деформации, в которых наблюдается соотношение $\varepsilon_c < \varepsilon_o$, объясняемое проскальзыванием фибрилл. Соотношение $\varepsilon_c > \varepsilon_o$ в большинстве случаев имеет место для образцов, подвергнутых усадке при отжиге или вытянутых при достаточно высокой температуре первичного растяжения [5, 9]. Неравенство $\varepsilon_c > \varepsilon_o$ объяснялось, как правило, «нероднородностью структуры» образцов без достаточного раскрытия употребляемого термина.

В работах [1–3, 9] показано, что отжиг полимеров, особенно в свободном состоянии, сопровождается образованием аморфных прослоек пониженной плотности и податливости в механическом отношении. Наконец, контрастирование волокон из ПВС иодом [10] показало прямым образом, что дисперсия плотности аморфных участков может существовать в ориентированных системах. Можно считать, что дисперсия плотности аморфных участков является вполне реальным фактором, и его нужно учитывать при анализе микродеформационных свойств. В работе [11] простым иллюстративным расчетом продемонстрировано, что учет дисперсии плотности аморфных участков приводит к реализации соотношения $\varepsilon_c > \varepsilon_o$, а проявление дисперсии плотности (нероднородности структуры) и соответственно неоднородности микродеформации регистрируется на малоугловых рентгенограммах уширением ширины рефлекса в меридиональном направлении.

В настоящей работе на основе анализа полученных нами экспериментальных результатов и литературных данных предлагается новый подход к оценке микродеформационных свойств высокороднородных полиме-

ров. Этот подход основан на рассмотрении двух процессов, возникающих при одноосном растяжении полимеров вдоль оси ориентации: деформация больших периодов; проскальзывание структурных элементов друг относительно друга. Этот анализ соотношений между однородностью (неоднородностью) микродеформации, с одной стороны, и наличием процессов проскальзывания, с другой – позволяет объяснить все мыслимые соотношения ε_c и ε_0 .

Поскольку аморфно-кристаллические полимеры по определению состоят из чередующихся кристаллических и аморфных участков, их деформация в принципе неоднородна: кристаллиты деформируются меньше, чем аморфные участки. Однако мы вводим понятие однородности микродеформации на уровне совокупности последовательно чередующихся кристаллических и аморфных участков. Под однородной микродеформацией будем понимать такую, при которой относительная деформация всех аморфных участков одинакова и относительная деформация всех кристаллических участков также одинакова.

Однаковое (однородное) деформирование всех аморфных участков (возможное только при отсутствии плотностной дисперсии) означает, что функция распределения аморфных участков по длинам $H_2(b_j)$ [12] не меняет своей формы, хотя и смещается при деформации в сторону больших длин. Однаковое деформирование кристаллических участков не требует, на наш взгляд, особого обоснования, ибо определяется модулем упругости кристаллитов вдоль цепей, который остается неизменным даже при сильной вариации характера надмолекулярной структуры [13]. Однаковость (однородность) деформирования кристаллитов означает неизменность формы $H_1(a_j)$ – функции распределения кристаллических участков по длинам, при ее некотором смещении в сторону больших длин кристаллитов.

Отметим при этом, что поскольку существует дисперсия кристаллитов и особенно аморфных участков по размерам, то в принципе однородность микродеформации не означает однородности деформации больших периодов: периоды с большой долей аморфных участков будут деформироваться относительно сильнее, чем периоды с меньшей долей аморфных участков. Лишь в частном случае, когда доля аморфных участков во всех больших периодах одинакова, однородность микродеформации приводит к однородности деформации больших периодов.

Однако при однородной микродеформации и отсутствии проскальзывания среднечисленная деформация больших периодов равна макродеформации образца. Это следует из того очевидного факта, что согласно принятой модели фибриллы [11, 12] деформация любого аморфного участка и любого кристаллита не зависит от их положения в фибрилле и определяется исключительно их жесткостью.

В случае однородной микродеформации, когда плотностная дисперсия аморфных участков в идеальном случае описывается δ -функцией, все средние значения (различных порядков) деформации больших периодов должны быть близки между собой, т. е. среднечисленная деформация должна быть близка к «среднедифракционной» ε_c .

Неизменность формы $H_1(a_j)$ и $H_2(b_j)$ при однородной микродеформации означает неизменность статистики решетки. (Свертка функций $H_1(a_j)$ и $H_2(b_j)$, определяющая распределение по длинам больших периодов, по форме также не изменится.) С точки зрения эксперимента это обусловливает неизменность формы профиля малоуглового рефлекса в приведенных координатах ($I/I_m, \phi/\phi_m$) [14].

Таким образом, критерием однородности микродеформации является неизменность статистики решетки, проявляющаяся в неизменности формы профиля малоуглового рефлекса (в меридиональном направлении) в приведенных координатах. Мы пришли к важному, хотя и частному случаю: 1) микродеформация однородна, проскальзывания нет; тогда форма профиля рефлекса не меняется, следовательно, статистика решетки не изменяется, и $\varepsilon_c \approx \varepsilon_0$. Рассмотрим другие возможные случаи: 2) микродеформация однородная, проскальзывание есть; форма профиля

Рис. 1. Общая схема изменения соотношения $\varepsilon_c = f(\varepsilon_0)$ при упругой деформации ориентированных систем: I — $\varepsilon_c > \varepsilon_0$, II — $\varepsilon_c < \varepsilon_0$

Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы упруго деформированных волокон из ПВС ($w = 50\%$) в обычных (a) и приведенных (б) координатах. $\varepsilon_0 = 0$ (1); 1,4 (2); 2,4 (3); 3,5% (4)

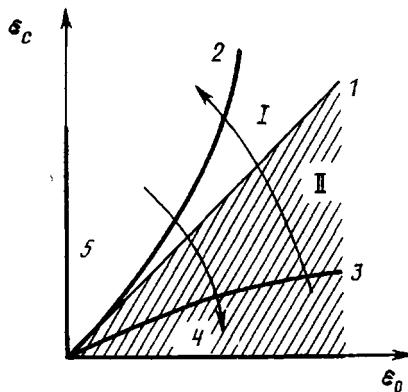


Рис. 1

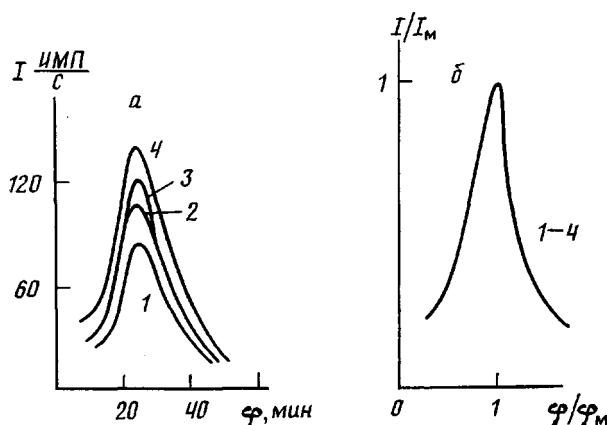


Рис. 2

рефлекса не изменяется (статистика решетки не меняется), $\varepsilon_c < \varepsilon_0$; 3) микродеформация неоднородна, проскальзывания нет; форма профиля рефлекса изменяется (статистика решетки меняется), тогда $\varepsilon_c > \varepsilon_0$; 4) микродеформация неоднородная, проскальзывание есть (статистика решетки меняется), тогда конкуренция обоих процессов может привести к любым соотношениям $\varepsilon_c \geq \varepsilon_0$. Все указанные варианты схематически в виде зависимостей $\varepsilon_c = f(\varepsilon_0)$ представлены на рис. 1.

Обсудим полученную классификацию. Из нее следует, что при однородной микродеформации ε_c никогда не может превышать ε_0 : либо $\varepsilon_c = \varepsilon_0$ (случай 1, рис. 1, кривая 1), либо $\varepsilon_c < \varepsilon_0$ (случай 2, кривая 3). В случае 2, чем сильнее процесс проскальзывания, тем меньше ε_c по сравнению с ε_0 , тем ниже идет кривая 3. В предельном случае возможно проскальзывание фибрилл без деформации больших периодов. Такой гипотетический случай изображен на рис. 1 кривой 4, проходящей вдоль оси абсцисс. Казалось бы, к этому случаю можно отнести термопластификационную вытяжку волокон, когда большой период с ростом вытяжки остается практически неизменным. Однако такое отнесение может быть сделано весьма условно, так как в случае вытяжки волокон происходит изменение внутренней структуры фибрилл, сопровождающееся увеличением плотности аморфных участков и изменением функции $H_2(b_i)$ распределения аморфных участков по длинам. Подчеркнем еще раз, что в принципе варианты $\varepsilon_c = \varepsilon_0$ и $\varepsilon_c < \varepsilon_0$ могут реализоваться и в случае 4.

Если $\varepsilon_c > \varepsilon_0$ (область 1), то микродеформация всегда неоднородна. Крайний случай неоднородной микродеформации (кривая 5, проходящая вдоль оси ординат), видимо, никогда не реализуется на практике. Ближе всего к этому варианту может быть испытание образцов на долговечность, когда образец деформируется мало (проскальзывания практически нет),

ко внутри него возникают субмикротрещины [7] или аморфные участки с нулевой жесткостью. При конечной жесткости неоднородных аморфных участков и отсутствии проскальзывания (случай 3) функция $\varepsilon_c = f(\varepsilon_0)$ имеет вид кривой на рис. 1. Чем сильнее процессы проскальзывания при одновременной неоднородности микродеформации (случай 4), тем ниже идут кривые типа кривой 2. Если $\varepsilon_c < \varepsilon_0$ (область II), то всегда с уверенностью можно сказать о наличии процессов проскальзывания. Обычно, если процессы проскальзывания превалируют при неоднородной микродеформации, то функция $\varepsilon_c = f(\varepsilon_0)$ изображается кривой типа 3. При этом, чем сильнее неоднородность, тем выше идут данные кривые. При $\varepsilon_c \approx \varepsilon_0$ (опять-таки кривая 1) примерно в равной степени могут быть развиты процессы неоднородной микродеформации и проскальзывания.

Таким образом, если статистика решетки не меняется, что легко определяется экспериментально по неизменности профиля малоуглового рефлекса, то первые два случая идентифицируются достаточно просто. В тех же случаях, когда статистика решетки меняется, дифференцировать случаи 3 и 4 возможно лишь путем привлечения дополнительных данных. Это касается регистрации процессов проскальзывания. Если они не затрагивают размеры областей когерентного рассеяния, то зафиксировать их рентгенографическими методами, естественно, невозможно. Однако очень часто данные процессы достаточно четко проявляются на рентгенограммах в изменениях формы малоугловых рефлексов: в сужении или уширении их вдоль слоевых линий, в сближении или уширении их вдоль слоевых линий, в сближении или раздвижении «точек» на так называемых «четырехточечных» рентгенограммах и т. д. Прежде чем перейти к рассмотрению экспериментальных данных о микродеформационных свойствах различных ориентированных систем, введем количественную характеристику неоднородности микродеформации.

Изменения профиля рефлекса, означающие неоднородность микродеформации, характеризуются G -фактором

$$G(s) = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{|I(s, \varepsilon) - I(s, 0)|}{I(s, 0)} ds,$$

где $s = \frac{c \sin \theta}{\lambda}$; s_{\min} — минимальное значение s , достижимое в эксперимен-

те; s_{\max} — значение s , выше которого наблюдается только фон рассеяния; $I(s, \varepsilon)$ — интенсивность рассеяния при деформации ε . Практически G -фактор определяется как относительная разность площадей под кривыми $I(s)$ деформированного и недеформированного образцов. Некоторая неоднозначность G -фактора возникает вследствие условности выбора s_{\min} .

Термическую вытяжку волокон или пленок можно рассматривать как процесс пластического одноосного растяжения. Рассмотрим сначала данный процесс в плане его неоднородности. Для этого воспользуемся результатами работ [10, 15–17], где приведены изменения малоугловых рентгенограмм волокон из ПВС, ПП, ПЭВП, ПА-б с ростом степени их вытяжки w , а также такие же рентгенограммы в приведенных координатах (I/I_m , ϕ/ϕ_m). Обнаружено, что с ростом w малоугловой рефлекс не меняет своей формы, однако при больших w форма рефлекса меняется (изменяется статистика решетки), что объясняется изменением $H_2(b_j)$. В таблице представлены изменения G -фактора с ростом w . Теперь рассмотрим микродеформационные свойства тех же волокон при их упругом растяжении в комнатных условиях. Для этого воспользуемся теми же экспериментальными данными.

На рис. 2 приведены изменения малоугловых рентгенограмм при одноосном растяжении волокон, причем это — те же кривые рассеяния, что в работах [10, 15–17], но в приведенных координатах (рис. 2, б). Зависимости $\varepsilon_c = f(\varepsilon_0)$ выражаются прямой линией и $\varepsilon_c = \varepsilon_0$. Для всех исследованных волокон наблюдаются следующие общие черты: во-первых,

Относительное изменение статистики решетки G (%) при вытяжке w (%) и упругой деформации ε_0 (%) волокон и пленок

w	G	w	G	w	G
ПВС, $T_B=205^\circ$		ПЭНП, $T_B=100^\circ$		ПЭВП, $T_B=55^\circ$	
50	Исходный образец	600	Исходный образец	420	Исходный образец
200	0	750	3	480	—
600	17	900	18	600	0
800	24	1200	25	660	15
ε_0	G	ε_0	G	ε_0	G
ПА-6		ПВДФ		ПВДФ-ГФПП	
0	Исходный образец	0	Исходный образец	0	Исходный образец
10	0	1,5	0	10	0
20	7	2,8	9	20	19
30	47	5,0	16	30	19
				70	30
				100	50

Примечание. w — степень вытяжки; T_B — температура вытяжки; ε_0 — макродеформация образца при упругом растяжении; ПВДФ-ГФПП — сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом.

неизменность статистики решетки, так как форма распределения интенсивности рассеяния от исходного и деформированного образца одинакова; во-вторых, в пределах достижимых значений микродеформации ε_0 зависимость $\varepsilon_c=f(\varepsilon_0)$ носит линейный характер и $\varepsilon_c=\varepsilon_0$. Следовательно, реализуется случай 1 (рис. 1), микродеформация системы однородна, и отсутствует взаимное проскальзывание фибрилл. По-видимому, межфибрillлярное взаимодействие при использованных нами степенях вытяжки еще достаточно сильно [18], что и обусловливает отсутствие проскальзывания. Однородность же микродеформации означает, что при термопластификационной вытяжке волокон аморфные участки оказываются более или менее одинаковыми по своим деформационным свойствам. Неоднородность по плотности, регистрируемая при контрастировании волокон из ПВС, не обнаруживается методом малоугловой рентгенографии при упругом деформировании волокон. По-видимому, необходима более высокая плотностная дисперсия аморфных участков, чтобы она проявилась в микродеформационных свойствах. Повышенную плотностную дисперсию можно создать путем отжига ориентированных систем.

На рис. 3 представлены малоугловые рентгенограммы в обычных и приведенных координатах для упруго деформированных образцов из ПА-6, подвергнутых предварительному отжигу при 200° в свободном и фиксированном состояниях. На рис. 4 приведены зависимости $\varepsilon_c=f(\varepsilon_0)$ для этих же образцов. Из рис. 3 видно, что отжиг ПА-6 в фиксированном состоянии не приводит к проявлению плотностной дисперсии; при упругом растяжении профиль рефлекса на рентгенограммах не меняется, следовательно, статистика решетки остается неизменной, микродеформация однородная и имеет место соотношение $\varepsilon_c \approx \varepsilon_0$. Для образца, отожженного в свободном состоянии и подвергнутого упругой деформации, наблюдается сильное нарастание диффузной составляющей, изменение формы рефлекса, а следовательно, и статистики решетки; в этом случае имеет место соотношение $\varepsilon_c > \varepsilon_0$ (рис. 1).

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что те образцы, в которых сильно проявляется плотностная дисперсия аморфных участков и соответственно неоднородность микродеформации, должны обладать худшими механическими показателями при испытаниях на длительную прочность. Следует отметить, что предлагаемая общая схема микродеформации может быть применима не только в условиях одноос-

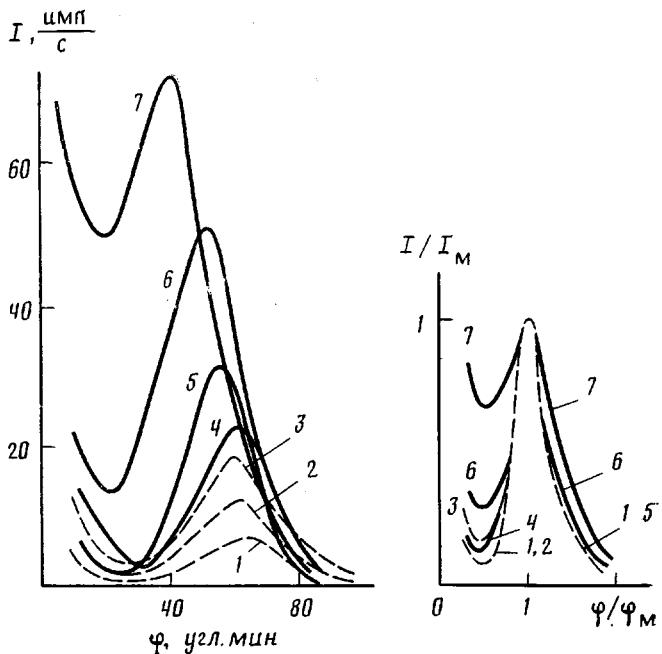


Рис. 3

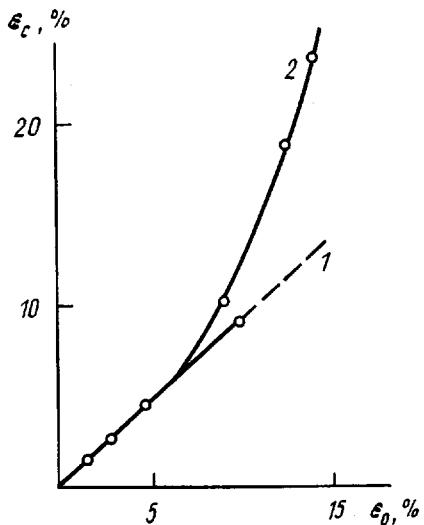


Рис. 4

ного растяжения образцов, но и при одноосном сжатии [4], свободной усадке при отжиге или облучении [9, 19].

Таким образом, предлагаемая схема микродеформационного поведения является наиболее общей и она объясняет соотношение ϵ_c и ϵ_0 при одноосном упругом растяжении и сжатии ориентированных полимерных систем, прошедших различные технологические этапы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zahn H., Winter U. // Kolloid-Z. 1952. B. 128. № 3. S. 142.
2. Журков С. Н., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153.. № 2. С. 303.
3. Beresford D. H., Bevan H. // Polymer. 1964. V. 5. № 5. P. 247.
4. Ishikawa K., Miyasaka K., Maeda M. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 1. P. 2029.
5. Куксенко В. С., Слуцкер А. А. // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 3. С. 837.
6. Гинзбург Б. М., Султанов Н., Курбанов К. Б., Туйчиев Ш. // Высокомолек. соед. А.. 1971. Т. 13. № 9. С. 1993.

7. Гезалов М. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.; ИВС АН СССР, 1971. 210 с.
8. Туйчиев Ш., Султанов Н., Рашидов Д., Магдалеев Е. Т., Сармина В. И., Гинзбург Б. М. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 227.
9. Гинзбург Б. М., Курбанов К. Б., Леоско Е. А., Мартынов М. А., Рашидов Д. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1317.
10. Туйчиев Ш., Султанов Н., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2025.
11. Гинзбург Б. М., Курбанов К. Б., Туйчиев Ш. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 579.
12. Ашеров Б. А., Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш. // Докл. АН ТаджССР. 1976. Т. 19. № 6. С. 18.
13. Сакурада И., Ито Т., Накамае К. // Химия и технология полимеров. 1964. № 40. С. 19.
14. Ашеров Б. А., Гинзбург Б. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 894.
15. Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Повещенко А. Г., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1191.
16. Бресткин Ю. В., Гинзбург Б. М., Ильченко П. А., Мартынов М. А., Туйчиев Ш., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 621.
17. Гинзбург Б. М., Курбанов К. Б., Мартынов М. А., Межирова С. Я., Хусаинов А. А., Туйчиев Ш. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1407.
18. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 238 с.
19. Акимбеков Х., Нарзуллаев Б. Н., Туйчиев Ш., Ястребинский А. А. // Изв. АН ТаджССР. 1973. № 1(47). С. 40.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
11.03.90

B. M. Ginzburg, Sh. Tuichiev, A. M. Kuznetsova

MICRODEFORMATIONAL PROPERTIES OF ORIENTED AMORPHOUS-CRYSTALLINE POLYMERS

Summary

Results of the study of microdeformational properties of oriented high-crystalline-polymer systems are analysed. The new approach to interpretation of these properties is proposed including the consideration of two processes: deformation of large periods and mutual slip of fibrils. Such approach permits to explain all possible ratios of micro- and macrodeformation of polymer systems. The choice of the lattice statistics as a criterion of homogeneity (heterogeneity) of microdeformation is experimentally grounded and for its quantitative evaluation the $G(s)$ -factor is introduced. The validity of taken assumptions is demonstrated for elastic stretching of oriented polymer systems subjected to various technological processing.