

УДК 541:64.539.26

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ МАЛОУГЛОВЫХ РЕНТГЕНОГРАММ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

© 1994 г. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Д. Нуралиев

Таджикский государственный университет

734016 Душанбе, пр. Рудаки, 17

Поступила в редакцию 18.10.93 г.

Проанализированы результаты рентгенографических исследований структуры ориентированных полимерных систем в зависимости от термомеханической предыстории образцов и условий их последующих испытаний. Сделана попытка классифицировать изменения малоугловых фоторентгенограмм при упругой и пластической деформации образцов и соотнести эти изменения как с характером структурных трансформаций, так и с технологией получения и условиями растяжения полимеров.

Многочисленными исследованиями установлено, что возникающее на малоугловых рентгенограммах ориентированных полимерных систем дискретное рассеяние в виде двухточечных меридиональных штриховых рефлексов обусловлено более или менее регулярным чередованием областей различной плотности и порядка (кристаллических и аморфных) вдоль направления оси ориентации [1 - 3]; характер распределения интенсивности вдоль слоевой линии связан в основном с формой и размерами рассеивающих единиц — кристаллитов [4, 5]. Малоугловые четырехточечные рефлексы впервые были обнаружены в работе [6] и предположительно интерпретированы в терминах коррелированного сдвига цепных молекул в кристаллитах полимеров вдоль оси текстуры. В дальнейшем подобные рентгенограммы были получены при анализе картин рассеяния от фибрилл с аморфными пучностями [7], спиральных структур [4, 8 - 10] и фибрилл с перекошенными кристаллитами [4, 5].

Характер надмолекулярной структуры (НМС) непосредственно определяется термомеханической предысторией образцов и условием их последующего деформирования.

Например, деформация и отжиг ориентированных полимерных систем сопровождаются значительными преобразованиями в структуре, которые проявляются в изменениях формы малоугловых рефлексов на малоугловых рентгенограммах [4, 5, 11].

И, наконец, в работах [12, 13] показано, что деформационное поведение ориентированных полимеров определяются конкурирующим влиянием двух процессов, возникающих при упругом растяжении полимеров вдоль направления оси ориентации: неоднородной деформации больших периодов и взаимного проскальзывания фибрилл. Наличие процессов проскальзывания и

неоднородной микродеформации фибрилл проявляются не только в опережении (отставании) роста макродеформации по отношению к микродеформации больших периодов и в изменении формы профиля малоугловых рефлексов, но и в качественной изменении вида малоугловых рентгенограмм.

Анализ опубликованных в литературе и полученных нами данных позволил классифицировать изменения малоугловых фоторентгенограмм при упругом и пластическом одноосном растяжении ориентированных образцов и соотнести эти изменения как с характером структурных изменений, так и с условиями получения и растяжения образцов.

Говоря о процессах проскальзывания и неоднородной (однородной) микродеформации, мы исходили из слоевой или фибрillлярной НМС. При этом принимались во внимание только такие фибрillлы, ось которых представляет собой прямую линию. Однако в большинстве естественных растительных волокон фибрillлы спиральны и дают на малоугловых фоторентгенограммах характерную крестообразную картину; центр креста совпадает с центром рентгенограммы [4, 8]. Подобные же крестообразные картины были обнаружены в ориентированных системах синтетических полимеров [11, 14], осложненные тем обстоятельством, что внутри фибрillл по-прежнему есть большие периоды.

Сделав указанные предварительные замечания, попытаемся систематизировать наблюдаемые на опыте изменения малоугловых фоторентгенограмм ориентированных полимерных систем при их одноосном растяжении.

Обратимся сначала к классификации малоугловых рефлексов, получаемых от систем, которые не подвергаются деформации во времени дифракционного эксперимента. Такую классификацию

впервые дал Цванкин [4], оперируя параметром перекоса кристаллитов b/a (где b и a – поперечные и продольные размеры кристаллитов, $t = \operatorname{tg}\phi$ – угол перекоса в фибрилле) (рис., а - д). В зависимости от этого параметра наблюдаются рефлексы тангенциального (рис., а - г) и радиального (рис., д) типов.

При описании изменений рентгенограммы будем использовать представления о перекошенности кристаллитов в фибрillaх и о существовании критических углов перекоса [11, 15], по достижении которых кристаллиты становятся термодинамически неустойчивыми, плавятся, а затем происходит рекристаллизация с образованием новых кристаллитов и больших периодов, величина которых соответствует температуре растяжения. При протекании указанных процессов существенно соотношение между температурой T_1 формирования исходной ориентированной структуры и температурой T_2 растяжения (вторичного, если исходная структура также формировалась при растяжении).

При пластическом деформировании высокориентированных волокон и пленок вдоль направления ориентации (термическая или термопластификационная вытяжка по технологической терминологии) на малоугловых рентгенограммах наблюдается расплывание штрихового рефлекса вдоль слоевой линии с ростом степени вытяжки (рис., е). Такое расплывание характеризует хаотический сдвиг фибрill относительно друг друга, приводящий к уменьшению поперечных размеров областей когерентного рассеяния (если рассматривать НМС как состоящую из извилистых слоев), или к "утоньшению" некогерентных фибрill. В условиях сильных пластических деформаций в большей мере развиты процессы проскальзывания, однако при вытяжке также имеют место процессы плавления-рекристаллизации, коренным образом меняющие внутреннюю структуру фибрill. В то же время процессы плавления-рекристаллизации "затушеваны" тем, что, во-первых, критические углы перекоса малы (вытяжка обычно проводится при температурах, близких к температуре плавления) и, во-вторых, постоянством больших периодов (рассматривается рост степени вытяжки при постоянной температуре вытяжки).

При упругом растяжении высокориентированных систем, дающих в исходном состоянии штриховой рефлекс, как правило, изменения формы рефлексов не наблюдается. Этому, очевидно, способствует и то обстоятельство, что предельные деформации таких систем малы.

Если возможные деформации систем (дающих на малоугловых рентгенограммах штриховые рефлексы в исходном состоянии) несколько увеличены (например, путем предварительного отжига систем), то при растяжении могут наблюдаться изменения формы рефлексов от штриховой до

рефлексов типа "лодочки" (неразрешенной "четырехточки"), что свидетельствует об увеличении перекоса кристаллитов (рис., ж, з). При достаточно больших неупругих деформациях подобных систем при температуре T_2 (T_2 меньше температуры отжига T_1) процессы плавления-рекристаллизации способствуют формированию дугообразного рефлекса над "лодочкой", а процессы неоднородной микродеформации – к образованию малоуглового хвоста (рис., и). Слияние всех указанных форм рассеяния приводит к образованию рефлексов типа "парашюта" (рис., к).

Проявление процессов плавления-рекристаллизации и образование дугообразных рефлексов от вновь формируемой структуры четко наблюдается на фоторентгенограммах систем, дающих в исходном состоянии "четырехточку", причем только в тех случаях, если T_2 заметно меньше T_1 (рис., о). Тогда при растяжении рефлексы "четырехточки" сначала несколько уходят от меридиана (перекос кристаллитов усиливается до критического) и вытягиваются вдоль слоевой линии (уменьшается область когерентного рассеяния); после этого при переходе деформации за упругую область образуется дугообразная перемычка между рефлексами "четырехточки", т.е. кристаллиты исходной структуры разрушаются и образуется новая частично дезориентированная структура с кристаллитами и большими периодами меньших размеров (рис., п, р).

Если для тех же систем, что и в предыдущем случае, растяжение проводить при температурах T_2 , близких к температуре T_1 , то "перемычка" от новой структуры возникает при тех же углах рассеяния, что и рефлексы исходной структуры (большой период сохраняется); кроме того, близость T_1 и T_2 приводит к малым значениям критических углов перекоса, так что раздвижения рефлексов "четырехточки" практически не видно. Напротив, наблюдаемые изменения вида рентгенограмм выглядят как сближение рефлексов "четырехточки" вплоть до их полного слияния и образования рефлекса штриховой формы (рис., л - н).

При упругой и пластической деформации ламеллярной структуры ($T_1 > T_2$) происходит трансформация шаровидных рефлексов в штриховые (рис., с), что соответствует преобразованию слоевой структуры в результате их дробления в фибрillярную. Однако растяжение образцов ($T_1 \geq T_2$), предварительно отожженных в фиксированном или свободном состоянии, при наличии сильного межмолекулярного взаимодействия может сопровождаться также изменением формы рефлексов из штриховой в рефлексы типа "парашют" (рис., т), свидетельствующим об уменьшении перекоса кристаллитов и увеличении дисперсии больших периодов.

При упругой деформации ориентированных систем в направлении, составляющем с осью первичной ориентации некоторый угол α , на мало-

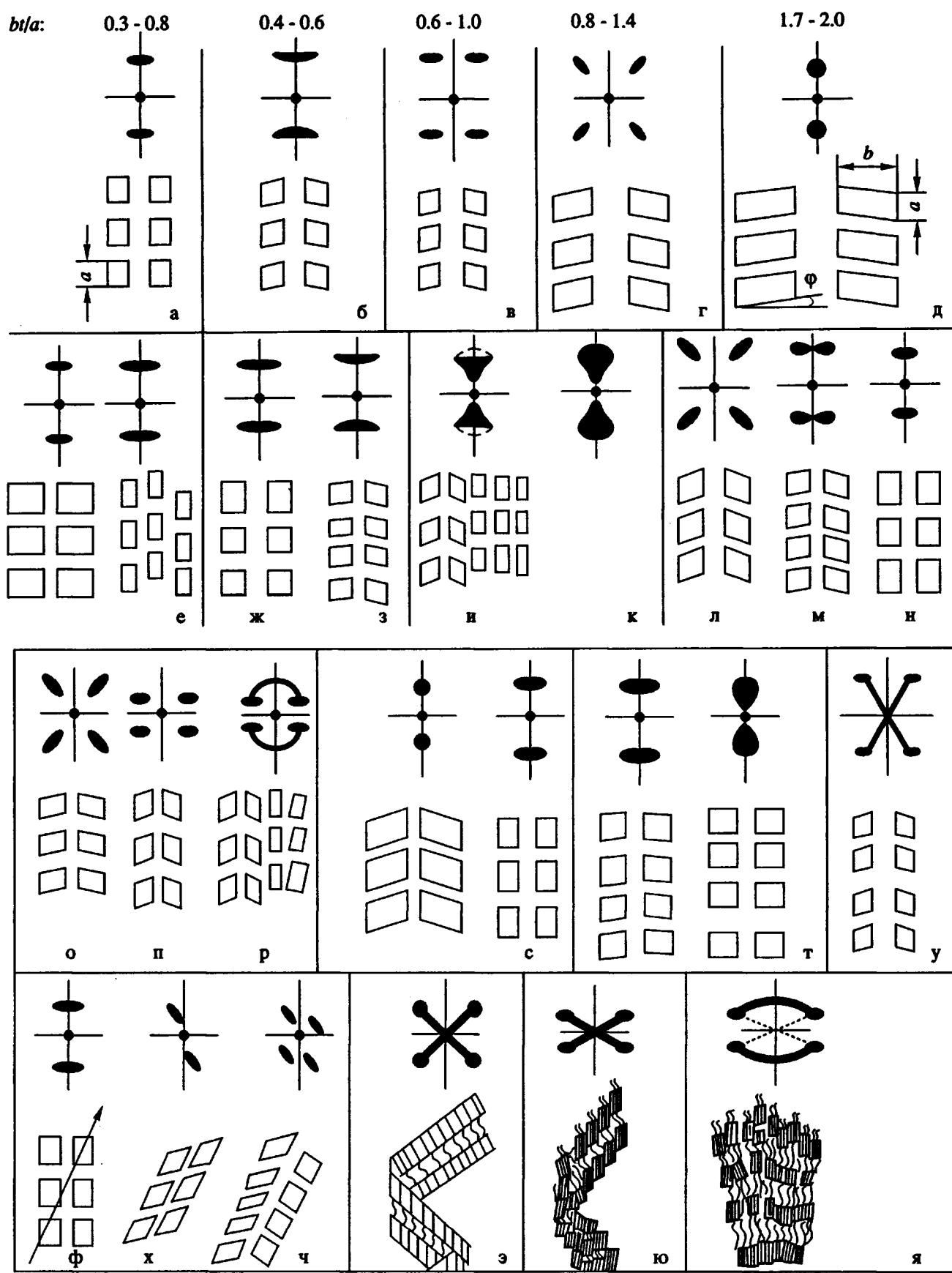


Схема изменений малоугловых рентгенограмм ориентированных полимерных систем при их упругой и пластической деформации.

угловых рентгенограммах наблюдается перекошенная "двуточка" с рефлексами штриховой формы. Такая картина характерна для фибрillярной структуры, подвергнутой сдвиговой деформации (рис., ф - х). Если $T_2 < T_1$, то в дальнейшем при переходе деформации образца за упругую область на рентгенограммах появляются две системы перекошенных "двуточек". Каждая пара рефлексов соответствует фибрillярной структуре с перекощенными кристаллитами как для исходной, так и для новой структуры (рис., ч). Трансформация структуры происходит путем плавления (разрушения) исходной структуры и рекристаллизации новой. Если же $T_2 \approx T_1$, то в процессе всей деформации наблюдается только одна пара перекошенных (асимметричных относительно центра малоугловой рентгенограммы) рефлексов штриховой формы [11, 15].

В некоторых случаях, при растяжении неориентированных сферолитных систем при повышенных температурах, наблюдается малоугловая рентгенограмма, трактуемая как наложение картин рассеяния от скрученных в спираль ламелярных структур (что дает "крест" на рентгенограмме) и от фибрillярных систем с перекощенными кристаллитами ("четырехточка") [4, 5, 11]. При упругом растяжении таких систем линии "креста" приближаются к экватору малоугловой рентгенограммы (т.е. происходит некоторое раскручивание надмолекулярных спиральных структур), а рефлексы "четырехточки", как и в предыдущих случаях при $T_2 \approx T_1$, уходят от меридиана (рис., э, ю).

При увеличении деформации и переходе ее за упругую область "крести" постепенно исчезают (спиральные ламели разрушаются), а между рефлексами "четырехточки" образуется дугообразная перемычка (т.е. образуются кристаллиты новой фибрillярной структуры с другим большим периодом) (рис., я).

При ориентационном растяжении систем с малой степенью кристалличности (например, сополимеров ПВДФ + ПТФЭ), можно получить образцы, малоугловые рентгенограммы которых представляют собой наклонную "четырехточку" с рефлексами, сильно вытянутыми по радиальному направлению к центру рентгенограммы (рис., у). По аналогии с трактовкой рентгенограммы типа "парашюта", можно предположить, что наблюдаемая малоугловая рентгенограмма обусловлена сочетанием сильной дисперсии больших периодов с перекошенностью кристаллитов в фибрillах. При этом следует отметить, что направления "штрихов" четырехточки близки к меридиану.

При растяжении таких систем указанные "штрихи" приближаются к меридиану, что означает уменьшение перекоса кристаллитов. Следует отметить, что при растяжении интенсивность рефлекса падает, что характерно для систем с малой кристалличностью.

При ориентационной кристаллизации волокон из ПЭ на малоугловой рентгенограмме наблюдали шеститочечную картину рассеяния, характерную для модели фибрill типа "шеврон" [11, 16]. Хотя последующее растяжение таких образцов не исследовали, можно предположить, что при низких T_2 (вблизи комнатной температуры) рефлексы в квадрантах будут расходиться, смещаюсь в сторону от меридиана, а при переходе через упругую область деформаций возникнет дугообразная перемычка между этими рефлексами, т.е. трансформация рентгенограммы будет подобна описанной выше. Возможно также увеличение дисперсии больших периодов.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет выделить наиболее часто встречающиеся особенности изменений малоугловых рентгенограмм ориентированных систем при их растяжении вдоль направления ориентации. Все особенности изменений рентгенограмм при упругом растяжении можно разделить на два типа: происходящие вдоль слоевых линий и вдоль меридионального направления. Все изменения вдоль слоевых линий связаны с процессами проскальзывания структурных элементов друг относительно друга. При этом может происходить как стягивание рефлексов к меридиану, так и их расплывание, что трактуется в терминах изменения перекосов кристаллитов или ширины областей когерентного рассеяния.

Изменения, происходящие вдоль меридиана, связаны с неоднородностью макродеформации.

Наконец, при неупругом пластическом растяжении к указанным особенностям изменений малоугловых рентгенограмм добавляется появление новых рефлексов, соответствующих структуре, которая формируется в результате разрушения исходной структуры и последующей рекристаллизации. В тех случаях, когда температуры формирования исходной ориентированной структуры и последующего ее растяжения близки между собой, рефлексы от исходной и новой структур могут быть неразличимы.

Проведенная систематизация изменений малоугловой рентгенограммы является первой попыткой такого рода и поэтому не может претендовать на исчерпывающую полноту и совершенство, однако результаты, анализ которых проведен в настоящей работе, имеют важное значение для развития направления структурной технологии полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hess K., Kiessig H. // Z. Phys. Chem. 1944. A193. N. 3/4. S. 196.
2. Hess K., Kiessig H. // Kolloid-Z. 1953. B. 130. № 1. S. 10.
3. Структура волокон / Под ред. Херла Д.В.С., Петерса Р.Х. М.: Химия, 1969.

4. Цванкин Д.Я. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970.
5. Герасимов В.И., Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 12. С. 2652.
6. Kiessig H. // Papier. 1958. № 7/18. S. 117.
7. Стэттон В.О. // Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Б-Ки. М.: Мир, 1966. С. 188.
8. Heyn A.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 12. № 5. P. 2284.
9. Fischer E.W., Goddar H., Schmidt G.F. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1968. B. 226. S. 30.
10. Fischer E.W., Goddar H. // J. Polym. Sci. 1969. V. 16. P. 4105.
11. Гинзбург Б.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1980.
12. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Кузнецова А.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 327.
13. Туйчиев Ш. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1990.
14. Курбанов К.Б. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1973.
15. Султанов Н.С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Душанбе: ТГУ, 1972.
16. Ашеров Б.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1980.

Classification of Small Angle X-rayograms of Oriented Polymeric Systems

B. M. Ginsburg, Sh. Tuichiev, N. Sultanov, and D. Nuraliev
Tadzhik State University, pr. Rudaki 17, Dushanbe, 734016 Tadzhikistan

Abstract – The results of roentgenographic studies of oriented polymers structure as a function of thermomechanical history and subsequent treatment are analyzed. An attempt is made to classify the changes in small angle X-rayograms of the samples under elastic and plastic strains, and to relate these changes to the nature of structural transformations, manufacturing technology, and stretching conditions.