

УДК 541.64.539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МИКРОДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2001 г. Б. М. Гинзбург, Н. Султонов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

Поступила в редакцию 25.07.2000 г.

Принята в печать 09.01.2001 г.

Методами рентгенографии исследовано микродеформационное поведение ориентированных аморфно-кристаллических образцов из ряда полимеров. При упругом одноосном растяжении образцов вдоль оси ориентации масса аморфных участков (входящих в систему больших периодов) увеличивается, причем тем сильнее, чем выше температура. Это приводит к тому, что при некоторой достаточно высокой температуре интенсивность малоуглового рефлекса перестает возрастать при упругом растяжении. При той же температуре резко усиливается межфибриллярное скольжение. Совокупность полученных и литературных данных позволила предложить новую интерпретацию рефлексов на малоугловых рентгенограммах ориентированных аморфно-кристаллических полимеров, согласно которой эти рефлексы отражают структуру только небольшой части образца с наименее плотными аморфными участками, а подавляющая часть материала в малоугловых рефлексах не проявляется.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] рассмотрено микродеформационное поведение ориентированных аморфно-кристаллических полимерных систем (при их растяжении вдоль направления ориентации) в терминах однородности деформации больших периодов и межфибриллярного скольжения. Там же была проведена классификация различных типов микродеформационного поведения указанных систем и определены основные признаки того или иного типа микродеформации. Идентификация типа микродеформации базировалась на сопоставлении относительной макроскопической деформации образца ε_0 и относительной деформации больших периодов ε_d , с одной стороны, и на регистрации изменений распределения интенсивности в малоугловом рентгеновском рефлексе, – с другой. При этом абсолютные значения интенсивности малоуглового рефлекса не рассматривались.

E-mail: ginzburg@tribol.ipm.ac.ru (Гинзбург Борис Моисеевич).

Между тем, интенсивность малоуглового рефлекса в максимуме I_m (или интегральная) дает важную информацию о надмолекулярной структуре (НМС) ориентированных аморфно-кристаллических полимеров и прежде всего о разности плотностей ДР кристаллических и аморфных участков в больших периодах [2–4]. До сих пор были установлены следующие основные эффекты, связанные с I_m : увеличение I_m с ростом температуры отжига; обратимые изменения I_m с повышением температуры окружающей среды при проведении эксперимента; изменения I_m при упругом растяжении образцов вдоль оси ориентации [3, 4].

Однако сам ход температурной зависимости I_m в широком интервале температур может дать новую информацию о НМС полимеров в твердом состоянии. В развитие указанных исследований предпринята настоящая работа. Основная ее цель – рентгенографическое изучение микродеформационного поведения ориентированных аморфно-кристаллических полимерных систем при повышенных температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Исходным материалом для получения образцов ПА-6 была промышленная ориентированная полиамидная пленка марки ПК-4 толщиной 40 мкм. Эту пленку предварительно растягивали вдоль направления ориентации при 150°C на 60%; затем ее отжигали в вакууме 0.13 Па при 200°C в течение 2 ч в свободном состоянии.

Из гранул ПЭНП промышленного производства марки Марлекс прессовали пленки толщиной 1.4 мм при 200°C и давлении 5 МПа. Пленки закаляли в воде комнатной температуры. Затем их подвергали одноосному растяжению на 350% при 85°C и далее отжигали при 100°C в течение 1 ч в фиксированном состоянии.

В качестве объектов из ПВС использовали пленки из атактического полимера лабораторного синтеза. Пленки отливали из водных растворов, растягивали при 200°C на 350%, а затем дополнительно отжигали при 150°C в течение 1 ч.

Фотосъемку малоугловых и большеугловых рентгенограмм проводили одновременно от одного и того же участка образца в лабораторных камерах. Расстояние образец – пленка при съемке малоугловых рентгенограмм составляло 170 мм при расходимости пучка 8'. При съемке большеугловых рентгенограмм расстояние образец – пленка составляло 40 мм. Количественные измерения распределений интенсивности в области малых углов рассеяния проводили в камере КРМ-1, а в области больших углов – на дифрактометрах ДРОН-1.5 и ДРОН-2.0. Во всех случаях использовали $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni.

В области малых углов рассеяния погрешность в определении больших периодов составляла не более 5%, а относительной деформации больших периодов – 10%. В области больших углов рассеяния положение рефлексов определяли с погрешностью $\pm 1\text{--}2'$, а ширину рефлексов $\pm 2'$. Соответственно параметры решетки определяли с погрешностью не более 0.05 Å, а размеры кристаллитов $\pm 1\text{--}2$ Å.

При высокотемпературных измерениях образцы волокон и пленок с фиксированными концами помещали в термокамеру и нагревали со скоростью 2 град/мин до заданной температуры эксперимента, при которой образец выдерживали в течение 0.5 ч. Точность поддержания постоянства температуры составляла $\pm 1^\circ$.

Ступенчатое деформирование пленок вдоль направления ориентации проводили непосредственно в камерах для фотoreегистрации рассеяно-

го излучения либо на столиках дифрактометрических гoniометров с помощью специальных лабораторных устройств.

Для всех исследованных образцов большеугловые рентгенограммы были типичны для высокоориентированных полимерных систем и представляли собой набор дугообразных рефлексов главным образом на нулевой слоевой линии (экваторе) при направлении первичного пучка перпендикулярно оси текстуры, совпадающей с направлением осей макромолекул. Отметим, что в отличие от других исследованных систем для пленок ПА-6 характерна не аксиальная текстура кристаллитов, а аксиально-плоскостная, с преимущественным расположением плоскостей (002), содержащих водородные связи, перпендикулярно плоскости пленки. Среднеквадратичное значение угла отклонения осей макромолекул в кристаллитах от оси ориентации не превышало во всех случаях 10°–20°. На малоугловых рентгенограммах всех исследованных образцов наблюдалась рефлекс штриховой формы на первой слоевой линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а – 1в представлены малоугловые дифрактограммы для пленок из ПА-6 при трех различных температурах. При 25°C видно четырехкратное увеличение I_m при упругом растяжении пленок на 12%, при 100°C – примерно двукратное при той же деформации, а при 150°C и 200°C увеличения I_m нет. Во всех случаях рефлекс смешается в сторону малых углов, т.е. большой период растет. Те же дифрактограммы в приведенных координатах (рис. 1а' – 1в') показывают, что только при температуре равной (или большей) 150°C деформация больших периодов однородна [1]. При 25°C G-фактор¹ неоднородности деформации больших периодов достигает 70%, а при 100°C составляет ~25%. Это находит подтверждение при фотoreегистрации малоугловых рентгенограмм (рис. 2): на них видно сильное изменение формы рефлекса при 25°C и ее неизменность при 150°C. При этом форма рефлекса изменяется только в меридиональном направлении и остается без

¹ Напомним, что G-фактор определяется как площадь, образующаяся между профилями малоугловых рефлексов (в приведенных координатах и с учетом масштабных коэффициентов) от деформированного и недеформированного образцов, отнесенная к площади под профилем исходного рефлекса от недеформированного образца [1]. При однородной деформации больших периодов, когда относительная деформация всех кристаллитов одинакова и относительная деформация всех аморфных участков одинакова, G-фактор равен нулю.

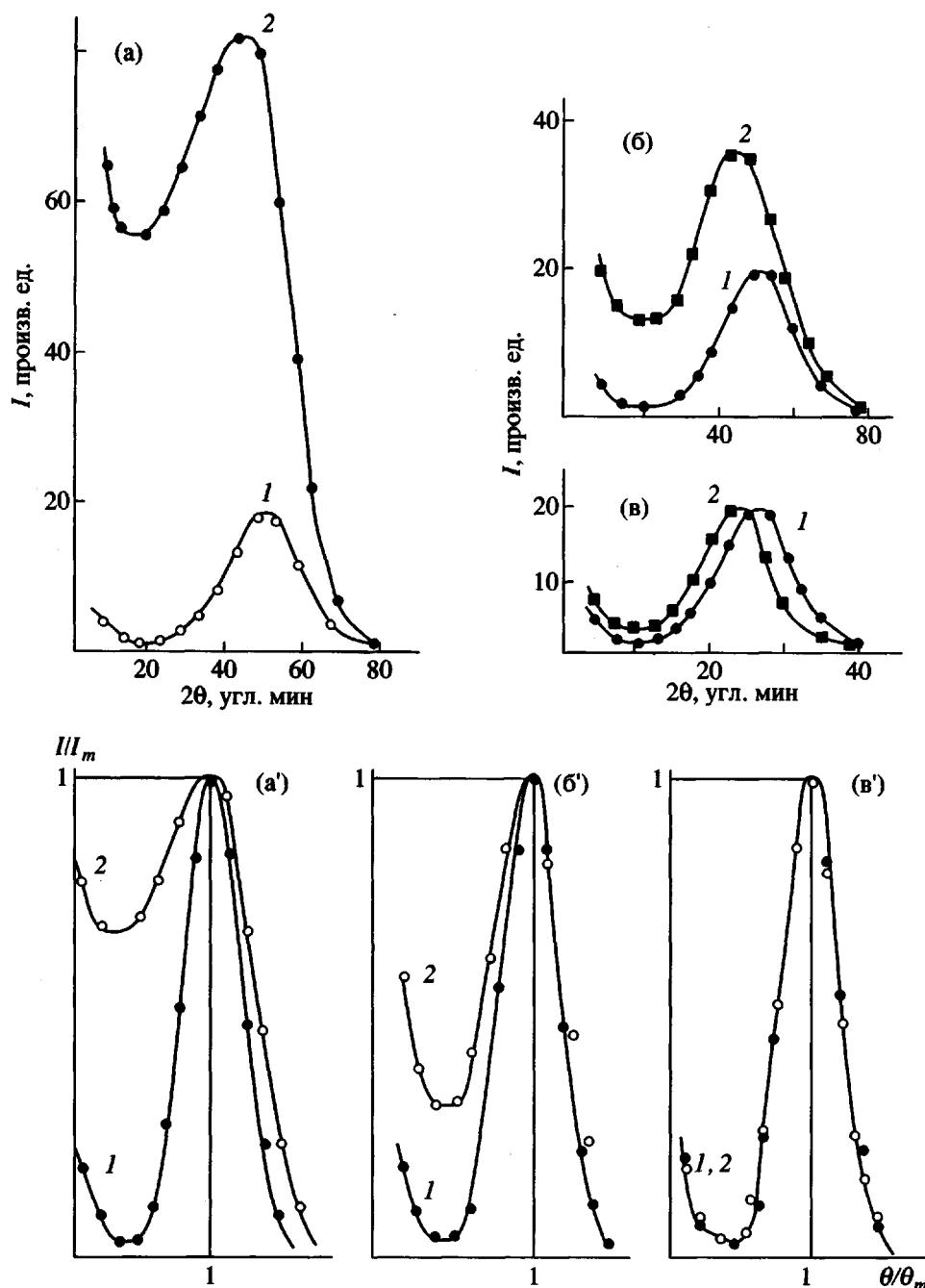


Рис. 1. Малоугловые дифрактограммы пленок из ПА-6 при их упругом растяжении вдоль оси ориентации в координатах $I - 2\theta$ (а – в) и $I/I_m - \theta/\theta_m$ (а' – в'). Температура растяжения 25 (а, а'), 100 (б, б') и 150°C (в, в'). $\varepsilon_0 = 0$ (1) и 12% (2).

заметных изменений вдоль слоевых линий. Изменения формы малоугловых рефлексов вдоль слоевых линий однозначно свидетельствовали бы об обратимых процессах внутрикристаллитного (внутрифибриллярного) скольжения. Такое поведение малоугловых рефлексов особенно четко индицируется при растяжении полимерных объектов, дающих на малоугловых рентгенограммах четы-

рехточечную картину дифракции [5, 6]: рефлексы “четырехточки” либо сливаются друг с другом, либо еще сильнее расходятся в зависимости от соотношения температур первичной ориентации и вторичного растяжения. Однако в случае рефлексов штриховой формы необходимы точные количественные измерения распределений интенсивности вдоль слоевых линий, которые несколько за-

труднительны в методическом отношении [7]. Поэтому мы воспользовались тем обстоятельством, что сдвиговая деформация кристаллитов как правило сопровождается изменением ширины большеугловых экваториальных рефлексов от тех кристаллографических плоскостей, вдоль которых происходит сдвиговое скольжение [5]. В случае ПА-6 это плоскости (002) [8, 9].

Действительно, в данном случае ширина рефлексов 002 оказалась более чувствительным индикатором процессов внутрикристаллитного скольжения, чем изменения малоугловых рентгенограмм. При растяжении вдоль оси ориентации при 25°C ширина рефлексов 002 увеличивается. Аналогичные измерения были проведены при других температурах. По формуле Шеррера была проведена оценка эффективных размеров кристаллитов вдоль направления [001] (рис. 3). С ростом температуры эффект внутрикристаллитного скольжения ослабевает и при 150°C вообще не наблюдается. Ширина рефлексов (200) при растяжении не меняется, что объясняется повышенной механической устойчивостью кристаллитов к сдвигу попрек направления Н-связей.

Однако отсутствие изменений формы малоуглового рефлекса означает лишь отсутствие процессов скольжения в пределах областей когерентного рассеяния и, скорее всего, отсутствие внутрикристаллитного скольжения. В этом случае межфибриллярное скольжение регистрируется наличием соотношения $\varepsilon_0 > \varepsilon_d$, а при однородной деформации и отсутствии внутрикристаллитного скольжения все превышение макродеформации над деформацией больших периодов может быть отнесено на счет межфибриллярного проскальзывания.

Из соотношений между ε_0 и ε_d (рис. 4а) следует, что при 25°C величина ε_d заметно превышает ε_0 (кривая 1), что типично для неоднородной деформации больших периодов. Для температуры 100°C также видна неоднородная деформация; поэтому некоторое межфибриллярное или внутрикристаллитное скольжение также имеется и уравновешивает превышение ε_d над ε_0 так, что $\varepsilon_0 = \varepsilon_d$ (кривая 2).

При температурах 150 и 180°C наблюдается однородная деформация при соблюдении равенства $\varepsilon_0 = \varepsilon_d$. Это означает, что практически вся макродеформация определяется деформацией больших периодов.

Наконец, при 200°C имеется однородная деформация и сильное межфибриллярное скольжение; так, при $\varepsilon_0 = 12\%$ одна треть деформации об-

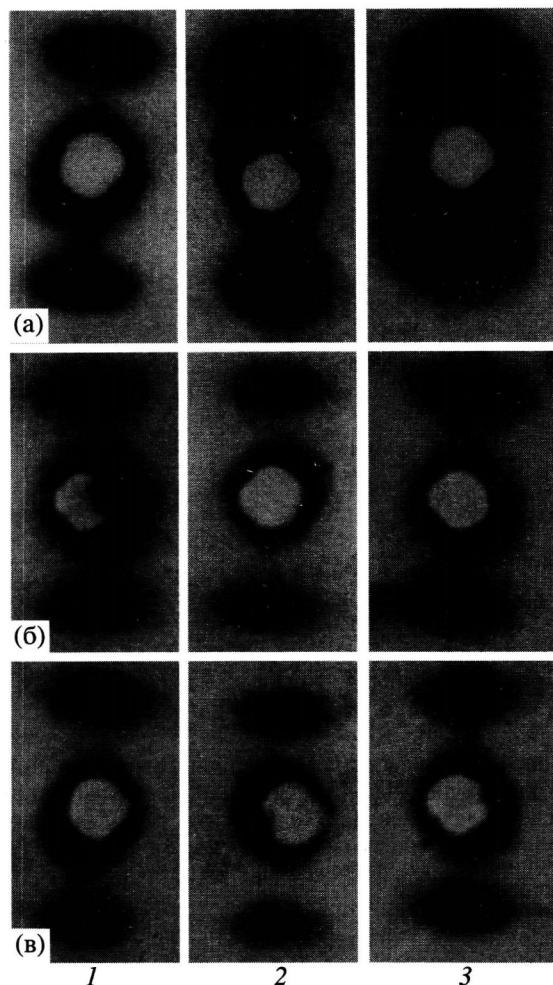


Рис. 2. Малоугловые фоторентгенограммы пленок из ПА-6 при 25 (а), 100 (б) и 150°C (в). $\varepsilon_0 = 0$ (1), 6 (2) и 12% (3). После разгрузки рентгенограммы полностью восстанавливаются.

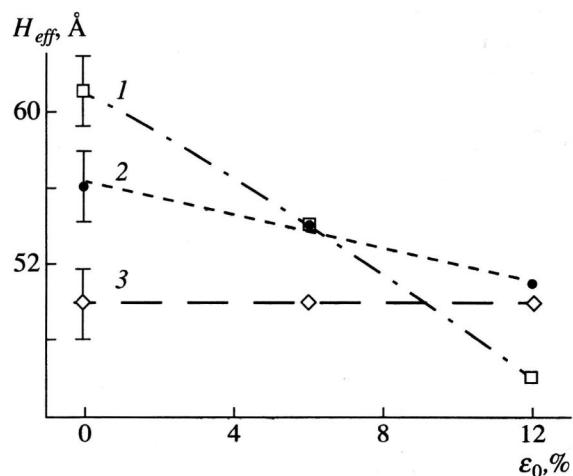


Рис. 3. Зависимости эффективных размеров кристаллитов H_{eff} по рефлексам 002 в пленках ПА-6 от деформации ε_0 . $T = 25$ (1), 100 (2) и 150°C (3).

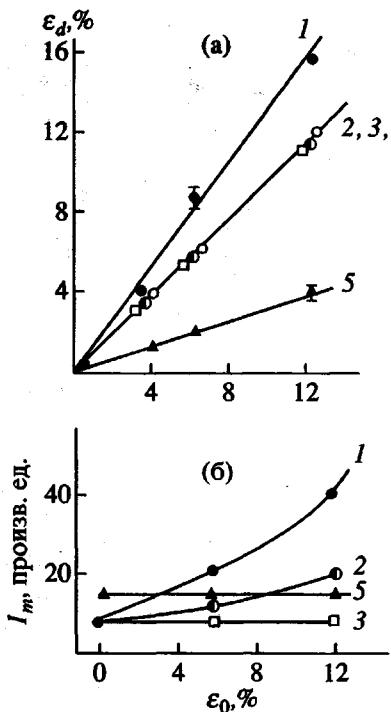


Рис. 4. Зависимости относительной деформации больших периодов ε_d (а) и интенсивности малоуглового рефлекса I_m (б) от макроскопической деформации образца ε_0 для пленок ПА-6. $T = 25$ (1), 100 (2), 150 (3), 180 (4) и 200°C (5).

разца определяется деформацией больших периодов, а основной вклад вносит межфибриллярное скольжение.

Только начиная со 150°C, величина I_m перестает изменяться при растяжении (рис. 4б). Поскольку при этом профили малоугловых рефлексов в приведенных координатах для исходных и деформированных образцов совпадают, это означает, что причиной неизменности I_m является неизменность $\Delta\rho$; другие факторы, заложенные в модель при проведении расчетов малоугловых рентгенограмм в приведенных координатах [10, 11] (такие, как доля кристаллита в большом периоде, величина переходной зоны между кристаллитами и аморфными участками и т.д.), из рассмотрения исключаются.

Обычно главной причиной изменений (или неизменности) $\Delta\rho$ при воздействии каких-либо внешних факторов являются соответствующие изменения плотности аморфных участков. Нам известен пока только один случай, когда наблюдалось определяющее влияние изменений плотности кристаллической решетки на интенсивность малоуглового рентгеновского рефлекса,

это случай одного из полисульфонамидов с рекордно малым модулем упругости кристаллической решетки E_c вдоль направления цепи ~3.0 ГПа [12]. В случае α -формы кристаллической решетки ПА-6 модуль E_c , напротив, довольно велик и составляет ~180 ГПа [13], лишь немногим уступая ПЭ и ПВС, обладающих наиболее высокими значениями E_c . Поэтому ПА-6 стоит в ряду широко-го класса аморфно-кристаллических полимеров, для которых изменения $\Delta\rho$ при деформации ориентированных образцов неизменно связаны с изменениями плотности аморфных участков ρ_a .

Однако, чтобы исключить другие возможности, дополнительно оценим ряд структурных параметров, изменения которых в принципе могут влиять на интенсивность I_m , а кроме того, они представляют самостоятельный интерес для структурной механики полимеров. Прежде всего это изменения кристаллитов и плотности кристаллической решетки под воздействием температуры и деформации.

По профилю меридионального рефлекса 0.14.0 с применением формулы Шеррера была проведена оценка размеров кристаллитов вдоль направления цепей. С ростом температуры размеры кристаллитов не меняются вплоть до 150°C; не меняются они и при растяжении пленок (рис. 5а). Интенсивность рефлекса заметно уменьшается с ростом температуры, однако (что для нас более существенно) при растяжении она также меняется мало (рис. 5б).

С ростом температуры расширение решетки происходит только вдоль направления [001] – по-перек направления Н-связей, что отчетливо видно по смещению рефлекса 002 (рис. 6); коэффициент линейного термического расширения составляет, по нашим данным, 5.6×10^{-4} град $^{-1}$. Вдоль направления цепей полимерные решетки как правило сжимаются при нагревании. В случае ПА-6 коэффициент линейного теплового расширения вдоль цепи равен -0.45×10^{-4} град $^{-1}$ [14]. Вдоль направления Н-связей решетка тоже сжимается при нагревании (смещение рефлекса 200 видно на том же рис. 6); коэффициент линейного теплового расширения в этом направлении составляет -1.9×10^{-4} град $^{-1}$. Если принять во внимание указанные коэффициенты, то в целом в интервале температур 25–200°C, плотность решетки уменьшается на ~5%.

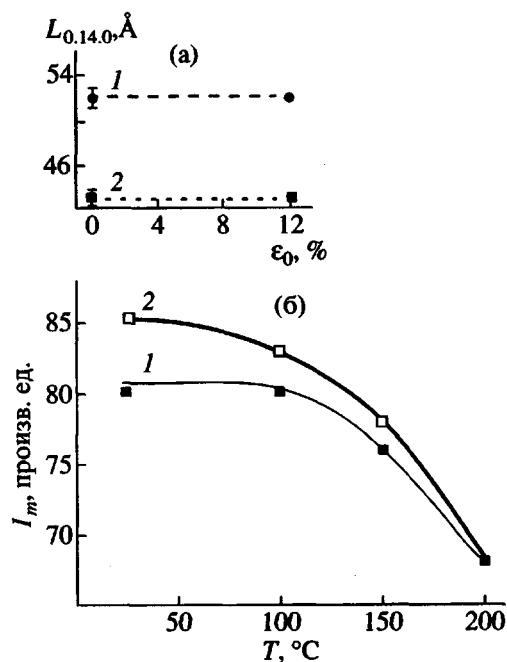


Рис. 5. Результаты измерений большеуглового меридионального рефлекса 0.14.0: а – зависимость продольного размера кристаллита от деформации пленки ПА-6 вдоль оси ориентации; б – зависимость интенсивности в максимуме рефлекса от температуры. а: $T = 25, 100, 150$ (1) и 200°C (2); б: $\epsilon_0 = 0$ (1) и 12% (2).

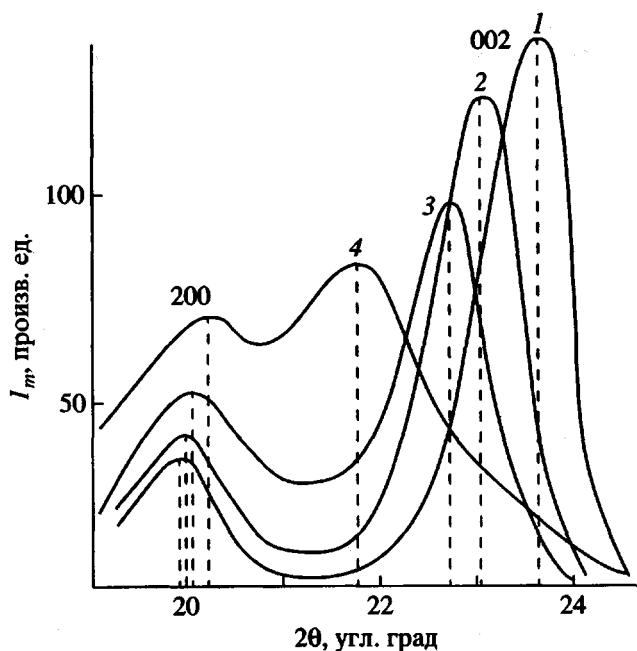


Рис. 6. Профили большеугловых экваториальных рефлексов от ориентированных пленок ПА-6 при 25 (1), 100 (2), 150 (3) и 200°C (4).

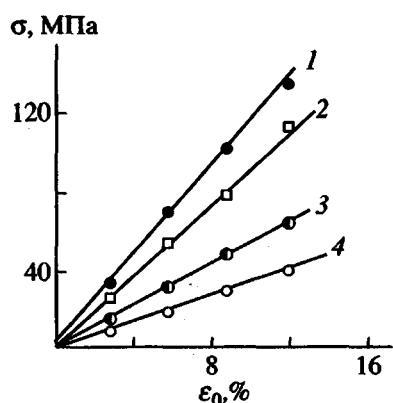


Рис. 7. Участки деформационных кривых пленок ПА-6 при 25 (1), 100 (2), 150 (3) и 200°C (4).

Проведем оценку изменений плотности кристаллической решетки при растяжении вдоль направления ориентации. На рис. 7 представлены участки деформационных кривых $\sigma(\epsilon_0)$ при упругом растяжении вдоль оси ориентации. Этими кривыми можно воспользоваться для оценки деформации кристаллической решетки вдоль направления цепей. Как будет показано ниже, из всего исследованного интервала температур для наиболее низкой из них (25°C) в наибольшей сте-

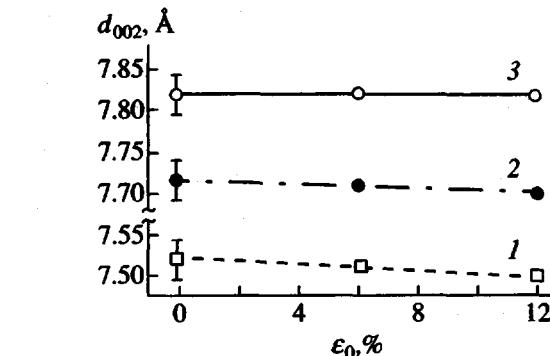


Рис. 8. Зависимость межплоскостного расстояния d_{002} от макродеформации образцов. $T = 25$ (1), 100 (2) и 150°C (3).

пени справедлива последовательная модель соединения кристаллитов и аморфных участков. В этом случае, зная модуль упругости кристаллической решетки вдоль направления осей макромолекул (~ 180 – 200 ГПа [13]), легко подсчитать деформацию решетки в том же направлении: при деформации образца 12% она составляет $\sim 0.07\%$.

На рис. 8 демонстрируется температурная зависимость постоянной решетки d_{002} и одновременно

Таблица 1. Некоторые параметры надмолекулярной структуры ориентированных пленок ПА-6 при их растяжении вдоль направления ориентации при различных температурах

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Растягивающее напряжение σ , МПа	Относительная деформация образца $\varepsilon_0, \%$	Большой период $d, \text{\AA}$	Продольный размер аморфного участка $L_a, \text{\AA}$	Относительная деформация аморф- ных участков $\varepsilon_a, \%$
25	0	0	102	50	32
	140	12	118	66	
100	0	0	102	50	24
	110	12	114	62	
150	0	0	102	50	24
	62	12	114	62	
200	0	0	102	59	6.8
	40	12	106	63	

сжатие решетки в соответствующем направлении при растяжении вдоль направления цепей. Только при 25°C наблюдается тенденция к сжатию, не выходящему, однако, за пределы ошибок измерений, в остальных случаях – при более высокой температуре или в другом кристаллографическом направлении [100] – сжатие решетки еще меньше.

Таким образом, уменьшение плотности кристаллической решетки при упругом растяжении образцов ПА-6 составляет не более 0.07%, что, как будет показано ниже, несопоставимо мало по сравнению с изменениями, требующимися для объяснения неизменности I_m .

Итак, основные изменения или неизменность $\Delta\rho$ следует связывать с аморфными участками больших периодов. В табл. 1 представлены данные о деформации больших периодов и аморфных участков. При 150°C и деформации образца 12% относительное удлинение аморфных участков составляет $\sim 24\%$. Следовательно, при неизменной плотности аморфных участков, когда интенсивность малоуглового рефлекса не меняется, масса аморфных участков должна также увеличиться на 24%.

В ряде работ результаты экспериментов уже приводили к выводу [15, 16], что при упругой деформации ориентированных полимеров масса аморфных участков в больших периодах увеличивается при растяжении.

Модель фибриллы с пучностями описывает увеличение массы аморфных участков внутри фибрил ориентированных аморфно-кристаллических полимеров [17, 18]. На основании этой модели была модифицирована методика определения плотности внутрифибриллярных аморфных участков [15], первоначально предложенная для "гладких" фибрилл в работе [19]. Методика основана на использовании измерений интенсивности малоуглового рефлекса и ее изменений при упругом растяжении. В работе [15] был сделан вывод, что методика дает информацию о плотности наиболее "рыхлых" аморфных участков, обладающих наименьшей плотностью, но дающих наибольший вклад в интенсивность малоуглового рефлекса. Результаты применения указанной методики для всех исследованных полимеров сведены в табл. 2.

Согласно модели фибриллы с пучностями, плотность аморфных участков может проходить при растяжении через минимум, а величина I_m соответственно через максимум. Это происходит при деформации фибриллы ε_{\min} [18]

$$\varepsilon_{\min} = (1/3)[D_0/d_0 - 2(1 - L/d_0)],$$

где D_0 – диаметр пучности в исходном нерастянутом состоянии; d_0 – исходная величина большого периода; L – продольный размер кристаллита в большом периоде.

Для оценки D_0 примем, что при 150°C величина $\varepsilon_{\min} = 10\text{--}12\%$. Тогда имеем $D_0 = 130\text{--}140 \text{ \AA}$ при поперечном размере кристаллитов $\sim 50 \text{ \AA}$.

Частичное плавление кристаллитов может обеспечивать появление аморфного материала, затягиваемого во внутрифибриллярное пространство. В отличие от продольных, поперечные размеры кристаллитов вдоль направления [001] заметно меняются во всем исследованном интервале температур, но особенно резко при переходе от 150 к 200°C (рис. 9). Поперечные размеры вдоль направления [100] меняются не так интенсивно (см. изменения ширины рефлекса 200 на рис. 6).

Аналогичные результаты были получены для высокоориентированных пленок из ПЭНП и атактического ПВС, с той только разницей, что основные рентгенографические признаки изменения характера микродеформационного поведения полимеров на надмолекулярном уровне (неизменность I_m , однородность деформации больших периодов и возникновение интенсивного межфибриллярного проскальзывания) происходят при 80°C для ПЭНП и при 175°C для ПВС.

В случае ПВС при 25°C величина I_m проходит через максимум в зависимости от деформации образца. Оценка диаметра пучности при этом дает значения $D_0 \sim 200\text{--}210 \text{ \AA}$, что превышает поперечные размеры кристаллитов (120–130 Å) и поперечные размеры фибрилл (160–170 Å).

ОБЩЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее в работах [15, 16] было сделано заключение об увеличении массы аморфных участков при упругом растяжении высокоориентированных полимерных волокон вдоль оси ориентации. В работе [20] был сделан вывод об изменении массы внутрифибриллярных аморфных участков при вариации температуры эксперимента. В частности, именно этим объяснялось обратимое уменьшение интенсивности малоугловых рефлексов при понижении температуры пленок из ПЭ, ПП и статистического сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом (с мольным соотношением 1:9) и появление малоугловых рефлексов при повышении температуры некоторых систем, не дававших рефлекса на малоугловых рентгенограммах при более низких температурах.

Таблица 2. Результаты определения отношения плотности аморфных участков к плотности кристаллитов ρ_a/ρ_c (по изменению интенсивности малоуглового рефлекса при упругом растяжении [15]) для ориентированных пленок из различных полимеров

Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	ρ_a/ρ_c
ПА-6	25	0.7
	100	0.4
ПЭНП	25	0.5
	60	0.2
ПВС	25	0.75
	150	0.5
ТАЦ	260	0.75

Из совокупности экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, тоже следует, что при одноосном растяжении вдоль оси ориентации масса аморфных участков “внутри фибрилл” увеличивается, особенно при повышенной температуре деформации. Чтобы объяснить отсутствие некоторых специфических эффектов, присущих фибриллам с пучностями, в работе [15] предполагалось, что пучности входят в межфибриллярное пространство и поэтому не проявляют себя непосредственно в распределении интенсивности рассеяния на малоугловых рентгенограммах. Такое построение модели, однако, представляется несколько искусственным. Вдобавок возникают вопросы, какова при-

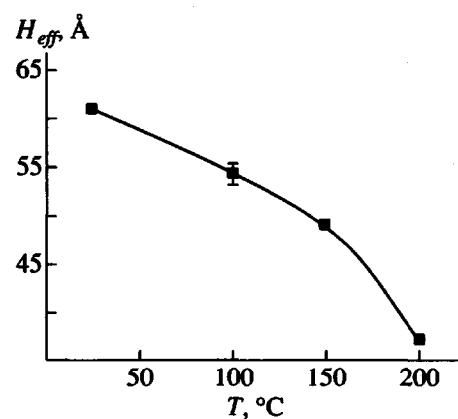


Рис. 9. Температурная зависимость поперечных размеров кристаллитов в пленках ПА-6 вдоль направления [001].

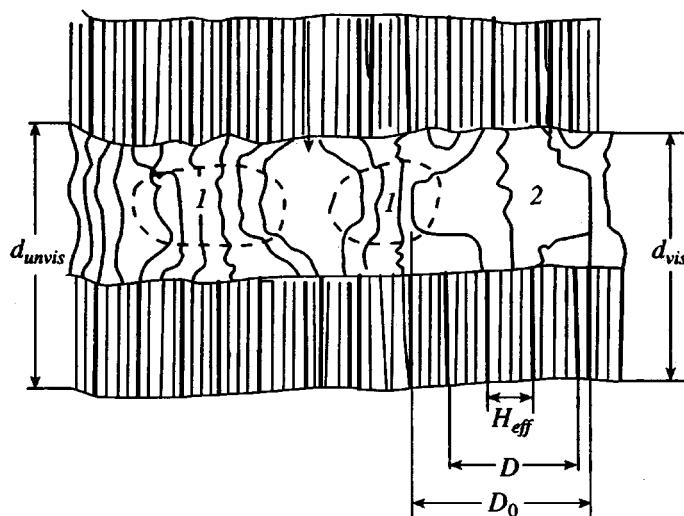


Рис. 10. Модель надмолекулярной структуры ориентированных аморфно-кристаллических полимеров: 1 – области “невидимых” кристаллоподобных тяжей; 2 – “видимые” области пониженной плотности ($\rho_a/\rho_c = 0.2-0.7$), дающие основной вклад в интенсивность малоуглового рентгеновского рефлекса. d_{unvis} , d_{vis} – соответственно большие периоды в “невидимой” и “видимой” части структуры; H_{eff} , D , D_0 – соответственно эффективные поперечные размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния в больших углах), фибрилл (областей когерентного рассеяния в малых углах), аморфных пучностей.

рода формирования пучности и чем определяется диаметр пучностей, который, как правило, намного больше, чем поперечный размер кристаллита или фибриллы.

Обратимся к ряду результатов, полученных ранее [21, 22]. При рентгенографическом изучении волокон из ПВС, сорбировавших различное количество йода, был сделан вывод, что только при малых концентрациях сорбированного йода основная его часть идет во внутрифибриллярные участки, а при высоких концентрациях подавляющая часть йода (~90%) идет в межфибриллярные участки [21]. Примерно то же соотношение наблюдалось при сорбции волокнами из ПА-6 мономеров других полимеров с их последующей полимеризацией [23]. В работах [15, 21] был также сделан вывод, что в аморфных участках существуют молекулярные тяжи с повышенной плотностью, близкой к кристаллической, и потому недоступные для йода.

В работе [22] определялось молекулярно-массовое распределение продуктов травления пленок ПЭ дымящей азотной кислотой. Кислота разрушила макромолекулы только в аморфных участках и в местах складывания макромолекул на границах кристаллитов. Молекулярно-массовое распределение оказалось бимодальным, причем один пик распределения соответствовал размеру кристаллитов вдоль цепи, а второй пик – тому же размеру плюс длина большого периода. Отсюда

был сделан вывод о существовании плотных кристаллоподобных тяжей в аморфных участках, которые также успешно противостоят разрушительному действию кислоты. Примечательно, что доля тяжей возрастила с увеличением степени вытяжки пленок, что выражалось в изменении соотношения интенсивности пиков в молекулярно-массовом распределении в пользу пика, соответствующего большей массе.

На основании опытов по упругому растяжению высокоориентированных систем с одновременной регистрацией изменений интенсивности малоугловых рефлексов [15, 19] были получены довольно низкие значения плотности внутрифибриллярных аморфных участков, составляющие 0.4–0.7 плотности кристаллитов. Это объяснялось тем, что используемая методика экспериментов и расчетов в принципе регистрирует изменения наименее плотных аморфных участков [15]. С другой стороны, на примере многих волокон и пленок было обнаружено исчезновение малоуглового рефлекса в результате вытяжки или снижения температуры, хотя структура больших периодов в них явно оставалась [20, 24].

Подводя некоторый итог полученным результатам и имеющимся в результате представлениям, можно сделать важный, на наш взгляд, вывод о том, что во всех случаях полимерных систем (по крайней мере ориентированных) появление дис-

крайних рефлексов на малоугловых рентгенограммах непосредственно отражает структуру только небольшой части образца (назовем ее "видимой"), с наименее плотными аморфными участками (рис. 10). Подавляющая часть материала ("невидимая") в дискретных рефлексах на малоугловых рентгенограммах не проявляется из-за высокой плотности межкристаллитных прослоек, образованных кристаллоподобными тяжами, или, что то же самое, дефектными кристаллитами. Подчеркнем, что резкой границы между "видимой" и "невидимой" частями материала на малоугловых рентгенограммах, по-видимому, нет. Практически по всем параметрам структуры имеются некоторые распределения, в частности по плотности аморфных участков, по размерам больших периодов и т.п.: "видимая" часть структуры дает наименьшие большие периоды с наименьшей плотностью аморфных участков.

С повышением температуры (до некоторой температуры T_h) часть тяжей, или дефектных кристаллитов плавится: при этом происходит рост I_m за счет увеличения доли "видимого" материала с большими периодами. Кроме того, плавление тяжей объясняет такие эффекты, как увеличение большого периода и уменьшение ширины малоуглового рефлекса, поскольку распределение по размерам больших периодов становится более узким.

Растяжение исходной структуры оказывается прежде всего на "видимой" части материала – она деформируется более всего. Соответственно, при упругом растяжении мы получаем информацию о наименее плотных аморфных участках. Отметим, однако, что при любой температуре происходит некоторое затягивание части цепей из тяжей в "видимую" часть, причем происходит тем эффективнее, чем выше температура эксперимента. В результате все меньше увеличивается интенсивность I_m с ростом температуры растяжения. Разрушение тяжей и уход части цепей из них во внутрифибриллярные аморфные участки несколько уменьшают массу аморфных участков в "невидимой" части материала, однако, по-видимому, не настолько, чтобы это привело к существенному увеличению интенсивности I_m . Подчеркнем данное обстоятельство, на которое до сих пор не обращалось внимания: чем более однородно распределение массы материала в аморфных участках, тем меньше интенсивность малоуглового рентгеновского рефлекса. За счет перераспределения массы материала в

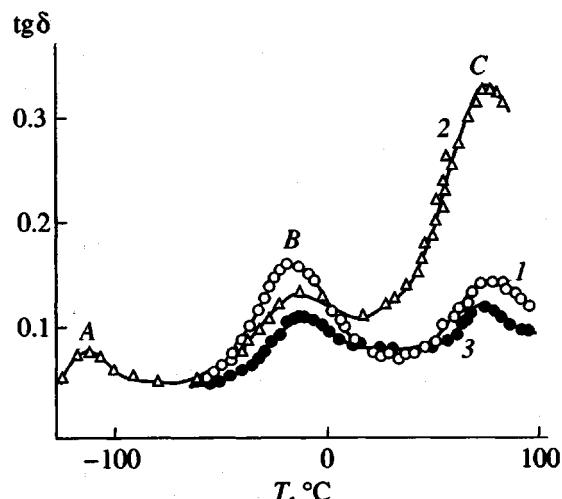


Рис. 11. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$, измеренная при 50 Гц (под углом 0° (1), 45° (2) и 90° (3) к направлению вытяжки) для листов ПЭНП [25]. А – γ -релаксация; В – межламелярная релаксация; С – сдвиговая релаксация.

аморфных участках интенсивность рефлекса может изменяться в несколько раз.

На рис. 10 жирными вертикальными линиями условно показаны потенциальные области межфибриллярного скольжения. При превышении температуры T_h основные кристаллиты или кристаллические слои, вероятно, начинают плавиться как раз в этих областях. Возможно, в указанных областях сосредоточены концы цепей или другие дефекты решетки. Плавление основных кристаллитов или кристаллических слоев приводит к уменьшению доли материала со структурой больших периодов и соответственно к уменьшению I_m . При этом коренным образом меняется микродеформационное поведение систем: возникает сильное межфибриллярное скольжение, а величина I_m при упругой деформации вообще перестает расти. Кроме того, перестает увеличиваться ширина малоугловых рефлексов с ростом деформации растяжения, а деформация больших периодов в целом приобретает однородный характер.

Межфибриллярное скольжение делает неправомочной в плане механических свойств последовательную модель чередования кристаллитов и аморфных участков в ориентированных полимерах. Чем выше температура, чем ближе она к T_h , тем в большей степени некорректна последовательная модель.

Таким образом, при переходе через температуру T_h , которую мы назвали температурой надмолекулярной подвижности, наблюдаются следующие рентгенографические эффекты: интенсивность малоуглового рефлекса I_m проходит через максимум; при упругом растяжении вдоль направления ориентации величина микродеформации ε_d начинает сильно отставать от макродеформации ε_0 , величина I_m остается постоянной или уменьшается, форма малоуглового рефлекса в приведенных координатах и ширина профилей больших угловых экваториальных рефлексов остаются неизменными.

Отметим, что по нашему мнению, переход через температуру T_h должен проявляться не только в рентгенографических экспериментах. Можно предположить, что на кривых изометрического нагревания ориентированных систем именно в области T_h должен наблюдаться максимум напряжения, должна резко уменьшаться реальная часть динамического модуля упругости и возникать пик $\text{tg}\delta$ механических потерь на низких частотах.

Действительно, в случае ПЭ резкое уменьшение E_1 и наиболее интенсивный пик $\text{tg}\delta$ (α -пик) вблизи 70–80°C (рис. 11) наблюдались в ряде работ [25]. Было установлено, что α -пик связан с ориентацией с-осей кристаллитов ПЭ и поэтому был назван “с-сдвиговой релаксацией”. Для ориентированного ПЭНП наибольшие значения интенсивности релаксационных α -пиков наблюдались под углом 45° к направлению с-осей, когда с наибольшей легкостью происходит сдвиговая деформация кристаллитов. Таким образом, результаты исследований механических свойств согласуются с полученными нами структурными данными о процессах сдвиговой деформации и межфибриллярного скольжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ginzburg B.M., Tuychiev Sh.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1992. V. 31. № 3. P. 291.
2. *Джейл Ф.Х.* Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968.
3. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
4. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
5. *Ginzburg B.M., Sultanov N., Rashidov D.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1974. V. 9. № 4. P.609.
6. *Гинзбург Б.М., Курбанов К.Б., Рашидов Д., Леоско Е.А., Мартынов М.А.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1317.
7. *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.
8. *Султонов Н.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Душанбе: Таджикский гос. нац. ун-т, 1998.
9. *Гинзбург Б.М., Султонов Н.* // Журн. техн. физики. 2001. Т. 71. №2. С. 129.
10. *Ашеров Б.А., Гинзбург Б.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 894.
11. *Гинзбург Б.М., Ашеров А.А., Туйчиев Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2502.
12. *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 342.
13. *Kaji K., Sakurada I.* // *Makromol. Chem.* 1978. B. 179. № 1. S. 209.
14. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. С. 105.
15. *Гинзбург Б.М., Султанов Н., Курбанов К.Б., Туйчиев Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 1993.
16. *Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Селихова В.И., Чвалун С.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2128.
17. *Гинзбург Б.М., Бресткин Ю.В., Курбанов К.Б.* // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 5. С. 1061.
18. *Гинзбург Б.М., Курбанов К.Б., Бресткин Ю.В.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1749.
19. *Куксенко В.С., Слуцкер А.И.* // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 3. С. 837.
20. *Гинзбург Б.М., Султонов Н.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 24. С. 24.
21. *Туйчиев Ш., Султанов Н., Гинзбург Б.М., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2025.
22. *Meinel G., Peterlin A.* // *J. Polym. Sci. A-2.* 1968. V. 6. P. 587.
23. *Больбит Н.М., Гинзбург Б.М., Курбанов К.Б., Туйчиев Ш., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 427.
24. *Гинзбург Б.М.* Дополнение 3 к кн. Джейл Ф.Х. “Полимерные монокристаллы.” Л.: Химия, 1968. С. 524.
25. *Уорд И.* Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.

Effect of Temperature on the Microdeformational Behavior of Oriented Amorphous-Crystalline Polymers

B. M. Ginzburg and N. Sultonov

*Institute of Problems in Machine Science, Russian Academy of Sciences,
Vasil'evskii Ostrov, Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia*

Abstract—XDR analysis was used to study the microdeformational behavior of oriented amorphous-crystalline samples prepared from various polymers. When the sample is elastically stretched along the orientation axis, the mass of the amorphous regions (entering into the system of long periods) increase, the more so, the higher the temperature. As a result, at a sufficiently high temperature, a situation arises when the SAXS intensity stops to increase with the degree of elastic deformation. This temperature is characterized by a sharp increase in the intensity of interfibrillar slippage. An analysis of the results obtained and the available literature made it possible to suggest a new interpretation of SAXS patterns of oriented amorphous-crystalline polymers, according to which visible reflections belonging to less dense amorphous regions, while most of the material does not manifest itself in SAXS patterns.