

УДК 541.64:539.3

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ ГИБКОЦЕПНЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. Б. М. Гинзбург

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

Поступила в редакцию 27.05.2002 г.
Принята в печать 11.09.2002 г.

Рассмотрены надмолекулярные механизмы переориентации ПЭНП и ПА-6 при достаточно больших углах к направлению первичной ориентации (70° – 75°) и большом различии температур первичной обработки T_1 (85 и 200°C соответственно) и переориентации $T_2 \sim 20^\circ\text{C}$. Полимеры различаются величиной критических углов сдвига и системами наиболее легкого скольжения кристаллитов. Различны и рентгенографические проявления новой структуры, возникающей при пластической деформации, поскольку ПЭ рекристаллизуется после плавления исходных кристаллитов, а ПА-6 становится в значительной степени аморфным. В ПА-6 в первую очередь деформируются кристаллиты, благоприятно расположенные для осуществления сдвига вдоль плоскостей, содержащих Н-связи. Показано, что в области упругой деформации образцов фибрillы поворачиваются как целое за счет межламеллярного скольжения внутри фибрill. Внутри кристаллитов сдвиговая деформация осуществляется как с поворотом макромолекул, так и без поворота.

ВВЕДЕНИЕ

Сдвиговая деформация кристаллитов – один из главных процессов, происходящих на надмолекулярном уровне при любых видах деформации аморфно-кристаллических полимеров и при любых видах исходной надмолекулярной структуры (НМС) [1–10]. При изучении рентгенографическими методами сдвиговая деформация кристаллитов в наиболее яркой форме проявляется при растяжении или сжатии высокоориентированных образцов под некоторым углом α (к направлению исходной, первичной ориентации), далеким от 0 и от 90° [1–3, 7, 8]. В результате изучения происходящей переориентации может быть получена ценная информация о механизмах деформации на надмолекулярном уровне, например о внутрекристаллитном, межфибрillарном и межламеллярном сдвиге [1–10], плоскостях наиболее легкого скольжения в кристаллитах [7], связи механических свойств элементов НМС с механическими свойствами образцов [2, 3, 8–14] и т.д.

Исследования такого рода проведены различными авторами, однако только в работах [3–6]

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

последовательно развивается концепция критического угла сдвига кристаллитов η_c . Эта концепция, на наш взгляд, позволяет создать общие представления о механизмах структурных превращений на надмолекулярном уровне при деформации аморфно-кристаллических полимеров.

На основе данных работ [3–7] и результатов, полученных в настоящем исследовании, в статье с единых позиций будет проведено сопоставление процессов деформации при переориентации двух типов гибкоцепных полимеров – ПЭНП и ПА-6, отличающихся характером межмолекулярного взаимодействия, температурами плавления и стеклования, механическими и другими свойствами. Также будет проведено разделение двух различных видов внутрекристаллитного скольжения – осуществляемого путем поворота макромолекул в кристаллитах и без такого поворота. Впервые будет рассмотрен механизм поворота фибрill как целого на начальных стадиях переориентации.

Способы приготовления образцов и методика проведения экспериментов детально описаны в работах [3–7].

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Различные стадии процесса деформации при переориентации

Весь процесс переориентации образца аморфно-кристаллического полимера в общем случае можно условно разделить на четыре стадии [3–6]: упругая (обратимая) деформация; необратимая (пластическая) деформация до образования шейки, или до предела текучести на деформационной кривой в координатах напряжение – деформация; возникновение и распространение шейки; обратимая и необратимая деформация после распространения шейки по всему образцу. Со структурных позиций третья стадия интереса не представляет, так как никаких качественных структурных изменений на этой стадии не возникает, увеличивается лишь доля объема образца, прошедшего две первых стадии.

Концепция критического угла сдвига кристаллитов

Краеугольным камнем в интерпретации процессов переориентации на надмолекулярном уровне является концепция критического угла сдвига кристаллитов η_c , или критического значения сдвиговой деформации. По достижении этого угла кристаллиты, приобретая дополнительную поверхностную энергию (рис. 1), становятся термодинамически неустойчивыми и плавятся, а на их месте образуется новая НМС с большими периодами и кристаллитами, соответствующими температуре, при которой происходит переориентация. Физический смысл достижения η_c состоит в том, что поверхностная свободная энергия кристаллита становится равной поверхностной свободной энергии зародыша кристаллизации при температуре опыта [1], что и приводит к плавлению кристаллита при последующей сдвиговой деформации.

Значение η_c зависит от природы полимера, от размера исходных кристаллитов (что в свою очередь определяется температурой T_1 первичной обработки образца – ориентации, кристаллизации, отжига и т.п.) и от температуры вторичной его обработки T_2 (переориентации). Чем выше T_1 или ниже T_2 , тем выше значение η_c . При $T_1 = T_2$ исходная и новая НМС не различимы дифракционными методами, хотя процесс плавления – рекристаллизации, как правило, все равно происходит. В частном случае, если T_2 ниже температуры

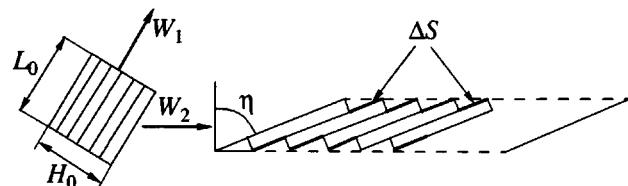


Рис. 1. Схема сдвиговой деформации кристаллита: η – угол сдвига, H_0 и L_0 – соответственно по-перечный и продольный размеры кристаллита в исходном состоянии, W_1 и W_2 – направления первичной и вторичной ориентации, ΔS – увеличение свободной поверхности.

стеклования, при переориентации наблюдается аморфизация образца (см. ниже раздел о ПА-6).

Поскольку достижение значений η_c связано с необратимой трансформацией НМС, поскольку значения η_c определяются в момент перехода от первой ко второй стадии переориентации.

Для корректного определения η_c необходимо, чтобы угол переориентации α был достаточно большим, чтобы к моменту достижения второй стадии переориентации составляющая сил, приложенных к кристаллиту вдоль направления осей макромолекул, не приводила к существенному увеличению температуры плавления кристаллитов [15]. В противном случае максимально достижимые углы сдвига кристаллитов могут значительно превышать значения η_c , что и наблюдается при малых углах переориентации α [3–6]. Отметим, например, что угол $\alpha = 45^\circ$ является большим для ПЭ и малым для ПА-6. Критерии того, что угол переориентации большой или малый, будут рассмотрены в последующей работе. В данной статье изучена переориентация под заранее заданными углами α .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлена схема эксперимента и взаимного расположения рефлексов, граней кристаллитов и направления осей макромолекул в кристаллитах в исходном состоянии, а на рис. 2б – гипотетическая схема изменения структуры и рентгенограмм при обратимой деформации. Рассмотрим три стадии (первую, вторую и четвертую) деформации образцов и соответствующих изменений структуры.

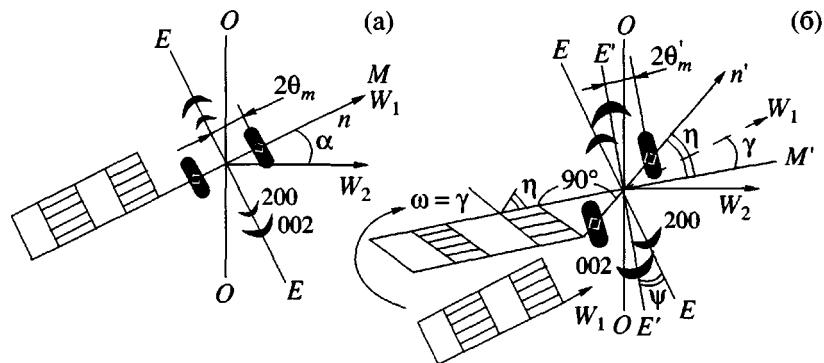


Рис. 2. Схема проведения эксперимента и изменений структуры при переориентации: а – исходный вид кристаллитов, фибрилл и рентгенограмм; б – то же при “переориентационном” растяжении в обратимых пределах. W_1 – направление первичного растяжения, W_2 – направление вторичного растяжения, α – угол переориентации, η – угол сдвиговой деформации кристаллитов, ψ – угол расхождения экваториальных рефлексов, n – направление нормали к торцевым граням кристаллита, M, M' – соответственно исходное и новое направление осей макромолекул, γ – угол поворота осей макромолекул, ω – угол поворота фибрилл, $2\theta_m$ – угловое положение максимума интенсивности малоуглового рефлекса.

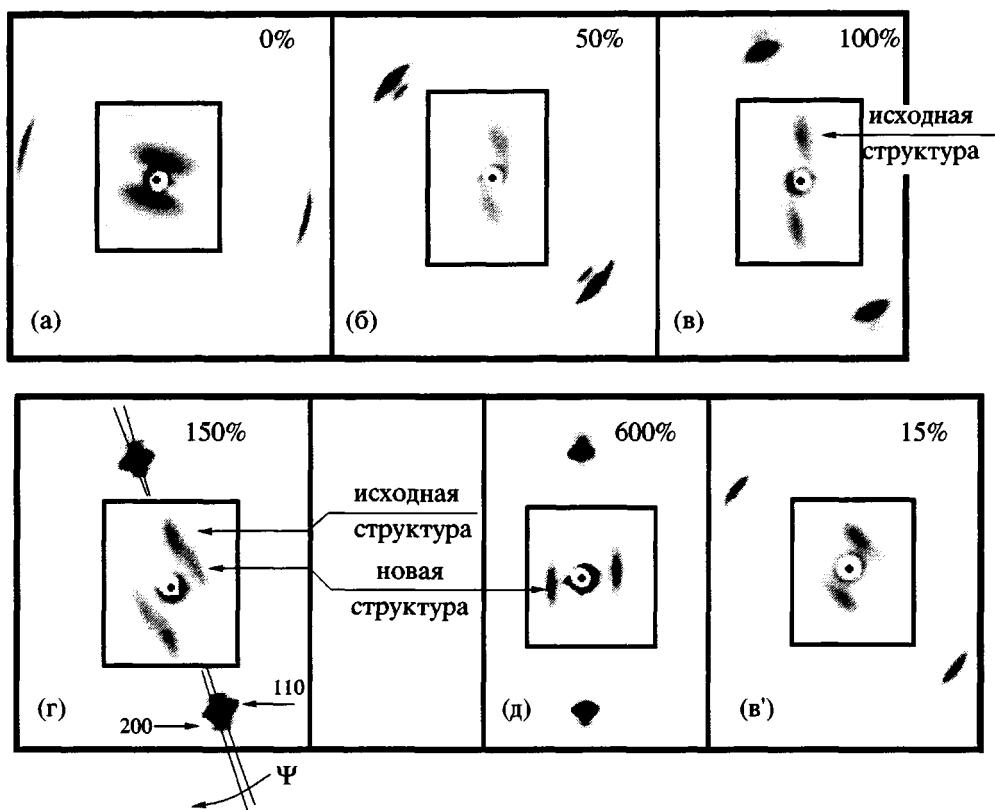


Рис. 3. Серия малоугловых и большеугловых фоторентгенограмм, полученных при переориентации пленок ПЭНП; $\alpha = 75^\circ$; $T_1 = 85^\circ\text{C}$, $T_2 = 20^\circ\text{C}$. Направление растяжения горизонтально. $\epsilon_0 = 0$ (а), 50 (б), 100 (в), 15 (в'), 150 (г) и 600% (д); в' – то же, что на рис. 3в, но после разгрузки образца.

Полиэтилен низкой плотности

В наиболее яркой форме процесс переориентации ПЭНП проявляется на малоугловых рентгенограммах при достаточно большой разнице

T_1 и T_2 . На рис. 3 представлены некоторые фоторентгенограммы, характерные для различных стадий переориентации под углом $\alpha = 75^\circ$ при $T_1 = 85^\circ\text{C}$ и $T_2 = 20^\circ\text{C}$. На первой стадии (рис. 3а, 3б)

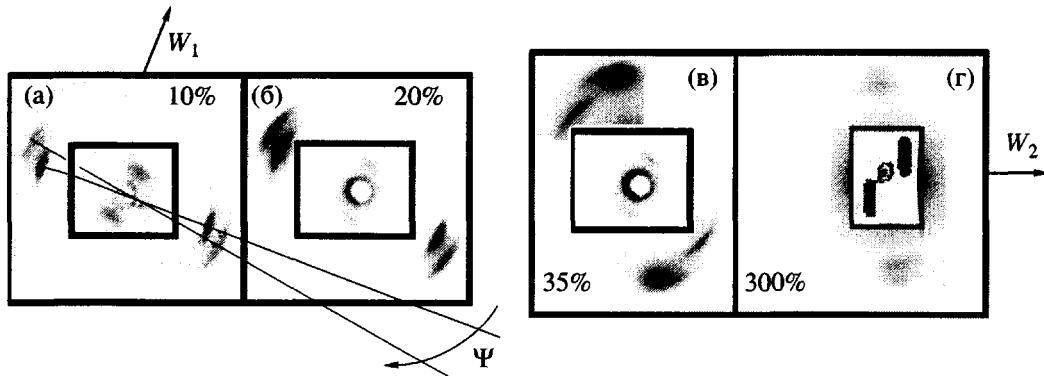


Рис. 4. Серия малоугловых и большеугловых фоторентгенограмм при переориентации пленок ПА-6; $\alpha = 70^\circ$; $T_1 = 200^\circ\text{C}$, $T_2 = 25^\circ\text{C}$. Направление растяжения горизонтально. $\varepsilon_0 = 10$ (а), 20 (б), 35 (в) и 300% (г). В центре рис. 4г показана схема малоугловой рентгенограммы.

на малоугловой рентгенограмме наблюдается смещение штрихового рефлекса в сторону от меририана, свидетельствующее о внутриструктурной сдвиговой деформации. При возникновении пластической деформации на малоугловой рентгенограмме появляется вторая пара штриховых рефлексов; на рис. 3в и 3в' эти рефлексы слабы и едва различимы, однако отчетливо видны при более высокой деформации (рис. 3г). Для ПЭ сдвиговая деформация кристаллитов осуществляется почти с одинаковой легкостью по различным кристаллографическим направлениям, параллельным осям макромолекул [7]. Это проявляется практически в одинаковом азимутальном повороте экваториальных рефлексов. Поэтому направление осей макромолекул легко определяется как перпендикуляр к линии, соединяющей паратропные рефлексы по обе стороны от центра большеугловой рентгенограммы и соответственно легко определяется угол сдвига кристаллитов. Для данного образца ПЭНП и избранных условий переориентации величина критического угла сдвига кристаллитов η_c оказалась огромной и составила $72 \pm 5^\circ$. Расчет η_c ($\sim 70^\circ$) с учетом размеров кристаллитов и величины поверхностной свободной энергии различных кристаллографических плоскостей ПЭ показал хорошее совпадение с экспериментом [3].

Можно, однако, отметить, что в процессе переориентации рефлексы 200 слегка “обгоняют” рефлексы 110 (угол расхождения $\psi = 3^\circ - 5^\circ$). Это означает, что сдвиговая деформация происходит легче всего по системе скольжения (200) [001] [7]. При формировании шейки на малоугловой рентгенограмме остаются только рефлексы от новой

структуре (рис. 3д); при этом они также смешены в сторону от меририана, что свидетельствует о перекошенности кристаллитов. Детальное обсуждение особенностей деформации кристаллитов новой НМС и структурной интерпретации шейки проведено ранее [3].

Полиамид 6

На рис. 4 представлены некоторые фоторентгенограммы, характерные для различных стадий переориентации ПА-6 под углом $\alpha = 70^\circ$ при $T_1 = 200^\circ\text{C}$ и $T_2 = 25^\circ\text{C}$. Как и в случае ПЭ, на первой стадии переориентации малоугловые рефлексы смещаются в сторону от меририана (рис. 4а, 4б). Однако рефлексы от паратропных плоскостей на большеугловой рентгенограмме сильно расходятся по азимуту: рефлексы 002 (от плоскостей, содержащих Н-связи) заметно поворачиваются по азимуту в сторону направления переориентации, тогда как рефлексы 200 практически остаются на месте. Угол расхождения достигает 20° , а в некоторых случаях – 30° . Таким образом, сдвиговая деформация кристаллитов происходит практически только по плоскостям 002, и именно соответствующие деформированные кристаллиты определяют смещение рефлексов на малоугловой рентгенограмме в сторону от меририана. Направление меририана на большеугловой рентгенограмме, необходимое для корректного измерения угла сдвига, можно считать совпадающим с перпендикуляром к линии, соединяющей рефлексы 002.

В отличие от ПЭ образцы ПА-6 в значительной степени аморфизуются в результате переори-

Таблица 1. Изменения углов сдвига кристаллитов η , углов расхождения ψ экваториальных рефлексов 200 и 002 и больших периодов d при переориентации ПА-6

Деформация ε_0 , %	Угол сдвига η	Угол рас- хождения ψ	Большой период d , Å
	угл. град		
0	0	0	100
10	0	4	96
20	15	10	90
35	25	20	-

ентации при комнатной температуре, что особенно четко проявляется на конечной стадии переориентации в ослаблении интенсивности рефлексов на большеугловой и малоугловой рентгенограммах (рис. 4г). Интенсивность малоуглового рефлекса, например, уменьшается более чем в 20 раз. Поэтому на второй стадии переориентации, где новая НМС составляет лишь небольшую долю общей структуры, рефлексы от новой НМС тем более не

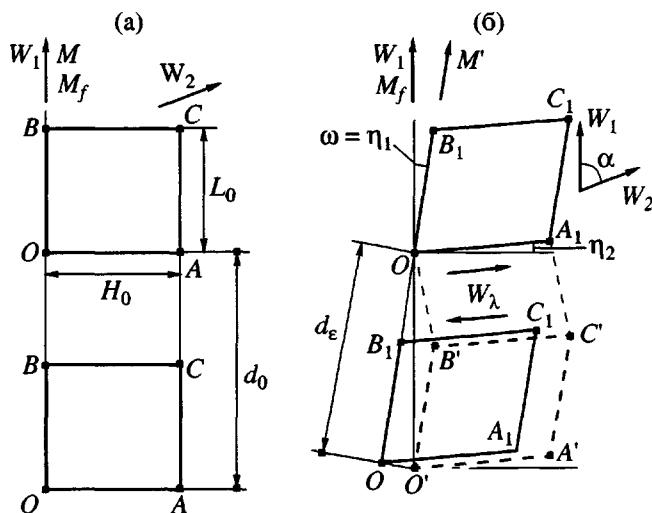


Рис. 5. Схема сдвиговой деформации фибрillярной структуры ПА-6 при переориентации под углом $\alpha = 70^\circ$. Показана часть фибрillы – два кристаллита с прямоугольным сечением $OBCA$ (после деформации $O'B_1C_1A_1$) и аморфный участок между ними. а: H_0 , L_0 – поперечный и продольный размеры кристаллита, M_f – направление осей фибрill (больших периодов), d_0 , M – большой период и направление осей макромолекул в кристаллита в исходном состоянии образца; б: d_e , M' – то же после деформации образца.

проявляются на малоугловой рентгенограмме, как это было в случае ПЭ.

Определение величины η_c сводится к измерению угла сдвига, максимально достижимого при переходе ко второй стадии переориентации. В условиях описываемого эксперимента величина η_c достигает 25° – 30° . В табл. 1 приведены значения различных параметров НМС исследованных образцов ПА-6. Обращает на себя внимание тот факт, что углы поворота рефлексов 002 меньше, чем углы сдвига. Это означает, что сдвиговая деформация кристаллитов осуществляется не только вследствие внутрикристаллитного скольжения с поворотом макромолекул, но и путем чистого сдвига вдоль осей макромолекул без их поворота.

Процессы переориентации на фибрillярном уровне

До сих пор процессы переориентации рассматривались в терминах трансформаций кристаллитов – их поворота и внутрикристаллитной сдвиговой деформации. При этом в предыдущих работах [3–6] молчаливо предполагалось, что на первых стадиях переориентации фибрillы, сохраняя свою целостность, поворачиваются в том же направлении и в той же степени, что и кристаллиты. Однако никакие аргументы в пользу такого поворота фибрill не приводились, и механизм этого процесса был неясен.

На рис. 5 (с соблюдением соотношений геометрических размеров кристаллитов и больших периодов) представлена схема части фибрillы ПА-6 до (а) и после деформации $\varepsilon_0 \sim 20\%$ (б). Примем, что в исходном состоянии сечение кристаллита $OBCA$ имеет приблизительно прямоугольную форму, поскольку поперечные размеры кристаллитов $H_0 = 58 \pm 2 \text{ \AA}$ (рассчитаны по формуле Шерпера с использованием ширины профиля экваториального рефлекса 002), а продольные размеры $L_0 = 52 \pm 2 \text{ \AA}$ (рассчитаны по той же формуле с использованием ширины профиля меридионального рефлекса 0.14.0). Угол сдвига, связанный с поворотом мерида большегловой рентгенограммы, остающаяся часть сдвига (без поворота макромолекул) составляет $\eta_2 \sim 5^\circ$. Сечение $O'B'C'A'$ нижнего кристаллита, подвергшегося сдвигу, расположено на рисунке таким образом, чтобы большой период d_e , получающийся в результате де-

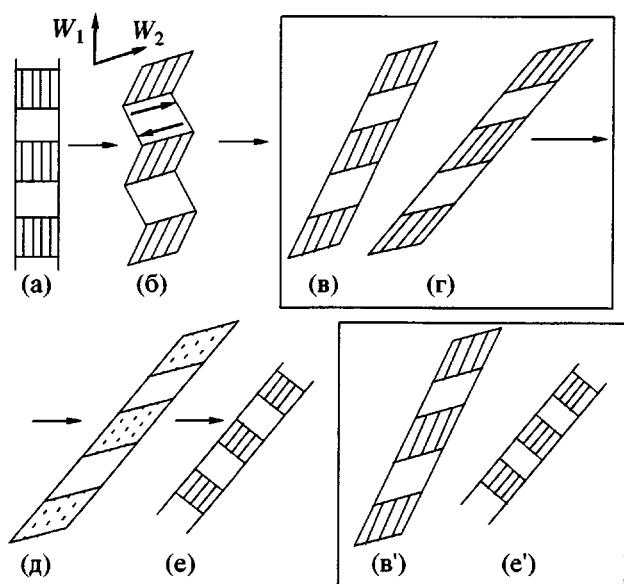


Рис. 6. Схема трансформации фибрилл на первой и второй стадиях переориентации: а – исходное состояние; б – изогнутая фибрилла (модель Сето–Хара) с кристаллитами, подвергшимися внутрекристаллитной сдвиговой деформации; в – спрямленная фибрилла после межламеллярной сдвиговой деформации с кристаллитами, не достигшими критического угла сдвига; г – то же, что на рис. бв, но с кристаллитами, достигшими критического угла сдвига; д – то же, что на рис. бг, но после плавления кристаллитов; е – то же, что на рис. бд, но после рекристаллизации; в', е' – сосуществующие фибриллы "в" и "е" соответственно исходной и новой НМС.

формации, составил измеренное значение 90 Å. Кроме того, стремление макромолекул в аморфных участках повернуться в направлении вторично-го растяжения и стремление фибриллы сохранить

свою вытянутую форму приводят к межламеллярному проскальзыванию W_λ . В результате такого проскальзывания нижний кристаллит займет положение $OB_1C_1A_1$. Тогда можно оценить продольный размер аморфных участков после деформации; он составил ~37 Å, тогда как в исходном состоянии был ~46 Å, т.е. аморфные участки сжались почти на 20%. Аналогичные эффекты, причем на таком же количественном уровне, наблюдаются при переориентации под прямым углом, что подтверждает наше предположение о малом влиянии составляющей растягивающих сил, направленной вдоль осей макромолекул, и следовательно, о корректном определении критических углов сдвига.

Описанные процессы на фибрillярном уровне представлены схематически на рис. 6. Исходная фибрillла (рис. 6а) превращается в фибрillлу с "изломами" (рис. 6б) после внутрекристаллитной сдвиговой деформации, но одновременно происходящее межламеллярное проскальзывание "спрятывает" ее (рис. 6в). Вследствие имеющейся разориентации фибрillл не во всех из них одновременно кристаллиты достигают критического угла сдвига (рис. 6г). Таким образом, в части фибрillл кристаллиты плавятся (рис. 6д) и сразу же рекристаллизуются (рис. 6е и 6е'), образуя новую структуру; в другой части фибрillл кристаллиты не достигли критического угла сдвига (рис. 6в), а соответствующие фибрillлы образуют остатки исходной структуры (рис. 6в'), существующей с новой. Подчеркнем, что по предложенной схеме все кристаллиты в любой выбранной фибрillле достигают критического угла сдвига и трансформируются одновременно.

В заключение приведем табл. 2, в которую сведены основные параметры, характеризующие процесс переориентации исследованных полимеров.

Таблица 2. Основные структурные параметры, характеризующие процесс переориентации ПЭНП и ПА-6 при углах переориентации $\alpha \sim 70^\circ\text{--}75^\circ$ ($T_1 = 85$ и 200°C соответственно для ПЭ и ПА-6; температура переориентации $T_2 = 20^\circ\text{--}25^\circ\text{C}$ в обоих случаях)

Полимер	Критический угол сдвига, град	Максимальный угол расхождения экваториальных рефлексов, град	Система наиболее легкого скольжения
ПЭНП	70	3–5	(110) [001]
ПА-6	30	30	(002) [010]*

* [010] – направление осей макромолекул в кристаллитах α -модификации ПА-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гинзбург Б.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1791.
- Young R.J., Bowden P.B., Ritchie J.M., Rider J.G. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 23.
- Ginzburg B.M., Sultanov N., Rashidov D. // J. Macromol. Sci. B. 1974. V. 9. № 4. P. 609.
- Гинзбург Б.М., Султанов Н., Френкель С.Я.// Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 12. С. 2691.

5. *Ginzburg B.M., Sultanov N.* // *J. Macromol. Sci. B.* 2001. V. 40. № 2. P. 207.
6. Гинзбург Б.М., Султанов Н., Шепелевский А.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 80.
7. Гинзбург Б.М., Султанов Н. // Журн. техн. физики. 2001. Т. 71. № 2. С. 129.
8. Davies G.R., Owen A.J., Ward I.M., Gupta V.B. // *J. Macromol. Sci. B.* 1992. V. 6. № 1. P. 215.
9. Zhou H.Y., Wilkes G.L. // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. № 2. P. 287.
10. Men Y., Strobl G. // *Chin. J. Polym. Sci.* 2002. V. 20. № 2. P. 161.
11. Men Y., Strobl G. // *J. Macromol. Sci. B.* 2001. V. 40. № 5. P. 775.
12. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.
13. Young B.J., Bowden P.B. // *Phil. Mag.* 1974. V. 29. P. 1061.
14. Ginzburg B.M., Sultanov N., Shepelevskii A.A., Tuichiev Sh. // *J. Macromol. Sci. B.* 2002. V. 41. № 2. P. 357.
15. Гинзбург Б.М. Дополнение 3 к кн. Джейл Ф.Х. "Полимерные монокристаллы". Л.: Химия, 1968. С. 524.

Supramolecular Mechanisms of Shear Deformation upon Reorientation of Flexible-Chain Semicrystalline Polymers

B. M. Ginzburg

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

Abstract—For LDPE and PA-6, the supramolecular mechanisms of reorientation at sufficiently high angles relative to the direction of primary orientation (70° – 75°) and at a marked difference between the temperature of primary thermal treatment T_1 (85 and 200°C, respectively) and the temperature of reorientation $T_2 = 20^\circ\text{C}$ were studied. The above polymers are characterized by different values of critical shear angles and easiest slip systems of crystallites. In this case, one may also observe quite different X-ray patterns related to the development of a new phase as induced by plastic deformation because, after the melting of initial crystallites, the recrystallization of PE takes place, whereas PA-6 becomes, to a marked extent, amorphous. In PA-6, the crystallites that are located favorably for their shearing along the planes containing H-bonds are the first to experience the deformation. In the region of elastic deformation, the fibrils are shown to be rotated as a whole due to an interlamellar slippage inside fibrils. Within the crystallites, shear deformation may either involve the rotation of macromolecules or proceed without their rotation.