

05;12

## О механизме поворота фибрилл на начальных стадиях переориентации аморфно-кристаллических полимеров

© Б.М. Гинзбург,<sup>1</sup> Н. Султонов,<sup>2</sup> А.А. Шепелевский<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
199178 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Таджикский государственный национальный университет,  
Душанбе, Таджикистан  
e-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru

(Поступило в Редакцию 24 апреля 2002 г.)

Методами рентгенографии исследовано микродеформационное поведение ориентированных пленок из полиамида 6 (ПА6) на начальных стадиях переориентации (под углом  $45^\circ$  относительно направления первичной ориентации). В области упругих деформаций образца (до 22%) одновременно со сдвиговой деформацией кристаллитов происходит поворот фибрилл. Возможность поворота обеспечивается взаимным проскальзыванием соседних ламелл внутри фибрилл.

### Введение

При любых видах деформации гибкоцепных аморфно-кристаллических полимеров сдвиговая деформация кристаллитов, по-видимому, является одним из основных процессов, происходящих на надмолекулярном уровне. Переориентация полимерных образцов под различными углами  $\alpha$  относительно направления первичной ориентации является удобным методическим приемом, позволяющим получать интересную информацию о свойствах полимерных систем на надмолекулярном уровне [1,2]. В работе [1] методами рентгенографии исследовалась переориентация пленок из полиэтилена. При интерпретации начальных, обратимых стадий деформации образца считалось, что кристаллиты подвергаются сдвиговой деформации и постепенно поворачиваются в сторону направления вторичного растяжения, но при этом оставался неясным механизм поворота фибрилл и сохранения их целостности. В данной работе предпринята попытка установления этого механизма при растяжении полиамида 6 (ПА6).

### Методика и приготовление образцов

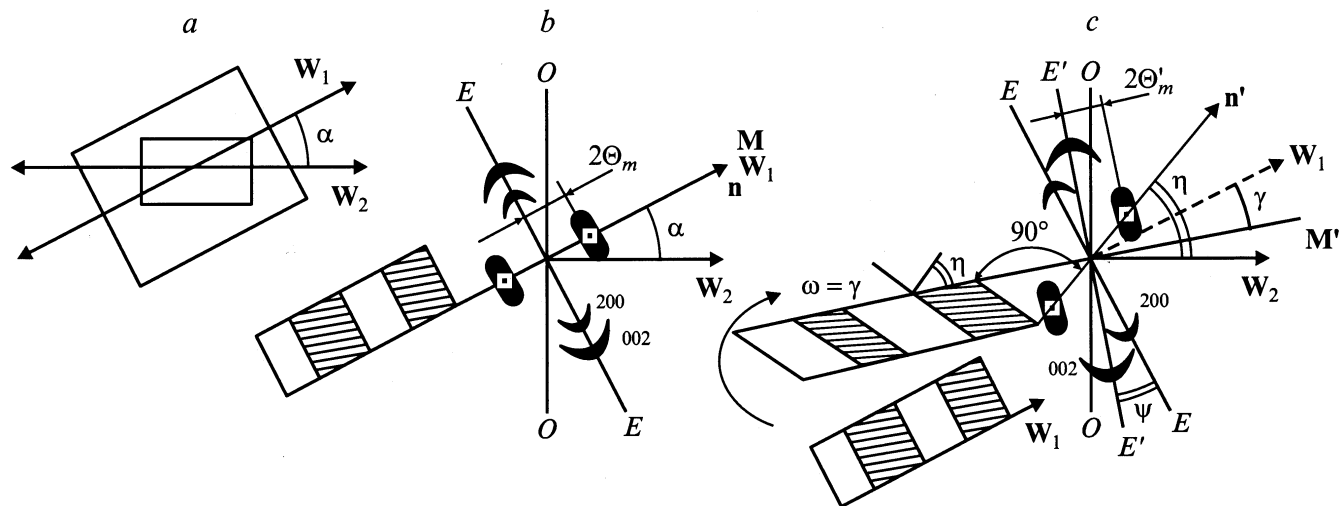
Использовали промышленную ориентированную полиамидную пленку марки ПК-4 толщиной  $70 \mu\text{m}$ . Пленку дополнительно ориентировали растяжением вдоль направления ориентации при  $150^\circ\text{C}$  на 60%. Затем ее отжигали в вакууме  $0.13 \text{ Pa}$  при  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  в течение 2 h в свободном состоянии, при этом пленка сокращалась на 7%. После отжига из пленок под углом  $\alpha = 45^\circ$  к направлению первичного растяжения вырезали образцы в форме двойной лопатки с длиной и шириной рабочей части 20 и 10 mm соответственно, которые затем ступенчато растягивали при  $T_2 = 20^\circ\text{C}$ . Рентгенографирование образцов проводили в нагруженном и в свободном состоянии после релаксации образцов в течение 24 h. Съемку малоугловых (МР) и большеугловых

(БР) рентгенограмм проводили одновременно от одного и того же участка образца. Количественные измерения в области малых углов проводили с помощью камеры КРМ-1, а в области больших углов — на дифрактометре ДРОН-2.0. Использовали  $\text{CuK}_\alpha$  излучение, фильтрованное Ni. Для определения размера кристаллитов использовали формулу Шеррера.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a, b* представлена схема эксперимента и взаимного расположения рефлексов на МР и БР, граней кристаллитов и направления осей макромолекул в кристаллитах в исходном состоянии, а на рис. 1, *c* — гипотетическая схема изменения структуры и рентгенограмм на начальных стадиях деформации в пределах ее обратимости. На схеме используется модель фибриллы Цванкина (с косоугольными кристаллитами) [3], в которой направление больших периодов совпадает с направлением осей макромолекул в кристаллитах; показано также, что сдвиговая деформация кристаллитов сопровождается поворотом фибрилл [1].

На рис. 2 представлена серия рентгенограмм образцов ПА6 при различных значениях относительного растяжения  $\varepsilon_0$  при переориентации. При растяжении  $\varepsilon_0 \leq 20\text{--}25\%$  наблюдаются обратимые изменения рентгенограмм и размеров образцов (рис. 2, *b*). На МР происходит смещение центров штриховых рефлексов в сторону от исходного направления осей макромолекул **М** (ср. с рис. 1, *c*), соответствующее сдвиговой деформации кристаллитов. На БР наблюдается поворот рефлексов 002 в азимутальном направлении в сторону вторичного растяжения. Рефлексы 200 при тех же деформациях заметным образом не смещаются. Наблюдаемые изменения рентгенограмм объясняются внутрикристаллитной сдвиговой деформацией вдоль плоскостей (002), сопровождаемой поворотом осей макромолекул (рис. 1, *c*), и

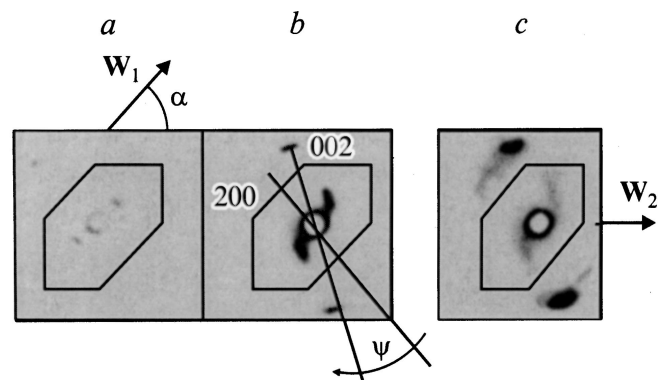


**Рис. 1.** Схема эксперимента. *a* — схема проведения переориентации; *b* — исходный вид кристаллитов, фибрилл и рентгенограмм; *c* — то же при обратимом „переориентационном“ растяжении.  $W_1$  — направление первичного растяжения;  $W_2$  — вторичного растяжения,  $\alpha$  — угол переориентации;  $\eta$  — угол сдвига кристаллитов;  $\psi$  — угол расхождения экваториальных рефлексов;  $n$  — направление нормали к торцевым граням кристаллита;  $M, M'$  — соответственно исходное и новое направление осей макромолекул;  $\gamma$  — угол поворота осей макромолекул;  $\omega$  — угол поворота фибрилл;  $2\Theta_m$  — угловое положение максимума интенсивности малоуглового рефлекса;  $d_0$  — большой период.

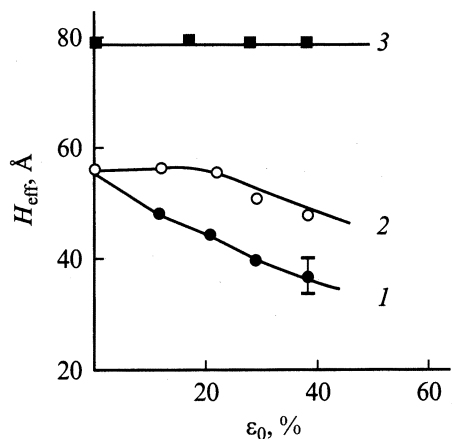
отсутствием какой-либо сдвиговой деформации кристаллитов вдоль плоскостей (200). Можно предположить, что сдвиговая деформация кристаллитов вдоль плоскостей (200) также имеет место, но  $b$ -оси кристаллитов при этом не поворачиваются. Однако результаты других экспериментов показывают, что сдвига вдоль плоскостей (200) нет. Действительно, сдвиговая деформация кристаллитов обычно приводит к увеличению радиальной ширины рефлексов от плоскостей, по которым происходит сдвиг. На рис. 3 приведены зависимости эффективных поперечных размеров кристаллитов  $H_{\text{эф}}$  от деформации образца. Уширение рефлекса 002 действительно наблюдается и соответственно уменьшаются размеры кристаллитов, причем до деформаций образца  $\approx 22\%$  уменьшаются обратимо — после разгрузки образца значения  $H_{\text{эф}}$  восстанавливаются. В то же время ширина рефлекса 200 и, следовательно, соответствующий размер кристаллитов остаются неизменными, что опровергает предположение о сдвиговой деформации вдоль плоскостей (200).

Кроме изменения ширины рефлексов 002 наблюдается заметное уменьшение их интенсивности (рис. 4). Это может быть обусловлено уменьшением областей когерентного рассеяния при сдвиговой деформации кристаллитов: область *A* на рис. 5 сохраняет исходный поперечный размер области когерентного рассеяния; в областях *B* и *C* размер этих областей уменьшается. Полученный результат может быть использован для интерпретации уменьшения интенсивности рефлексов от паратропных плоскостей, часто наблюдаемого при деформации высокоориентированных систем вдоль оси ориентации [4].

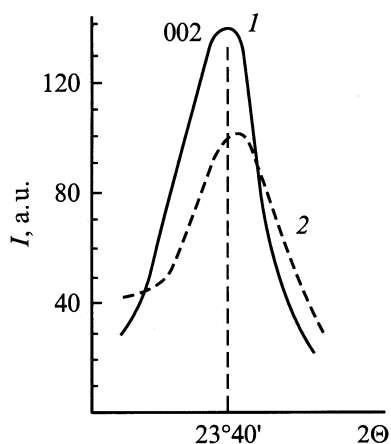
Для оценки сдвиговой деформации кристаллитов считали, что среднее направление нормали  $n$  к торцевым граням кристаллитов совпадает с прямой линией, соединяющей центр  $MP$  с максимумом интенсивности рефлекса. В исходном состоянии направления  $n$ , осей макромолекул  $M$  и первичной ориентации  $W_1$  совпадают (рис. 1, *b*). При пересечении все они расходятся (рис. 1, *c*). В первом приближении будем, однако, считать, что направление осей макромолекул в кристаллитах  $M$  и направления осей фибрилл  $M_1$  (направление больших периодов) совпадают. Проведем новое направление осей макромолекул  $M'$  как перпендикуляр к линии  $E'E'$ , соединяющей центры рефлексов 002, поскольку



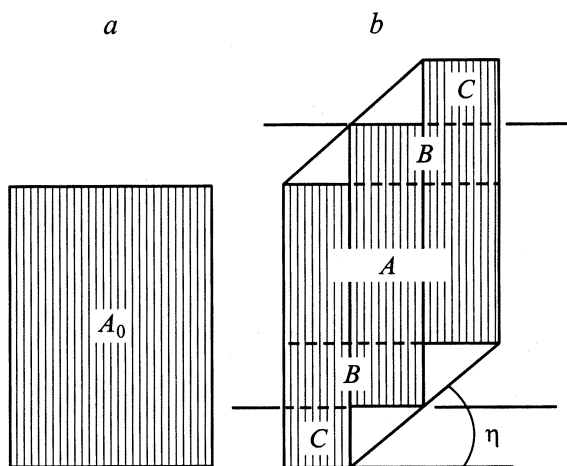
**Рис. 2.** Малоугловые и большеугловые рентгенограммы пленок ПА6 при переориентации под углом  $\alpha = 45^\circ$  при  $T_2 = 20^\circ\text{C}$ .  $\psi$  — угол расхождения экваториальных рефлексов 002 и 200. Направление растяжения при переориентации горизонтально. *a* — деформация  $\epsilon_0 = 0$ . *b* — 22, *c* — 35%.



**Рис. 3.** Зависимости эффективного поперечного размера кристаллитов  $H_{\text{eff}}$  от деформации образца ПА6 при переориентации: по рефлексу 002 при нагруженном образце (1) и после разгрузки (2), по рефлексу 200 при нагруженном или разгруженном образце (3).



**Рис. 4.** Изменение профиля рефлексов 002 и 200. 1 — деформация  $\epsilon_0$ , 2 — 20%.



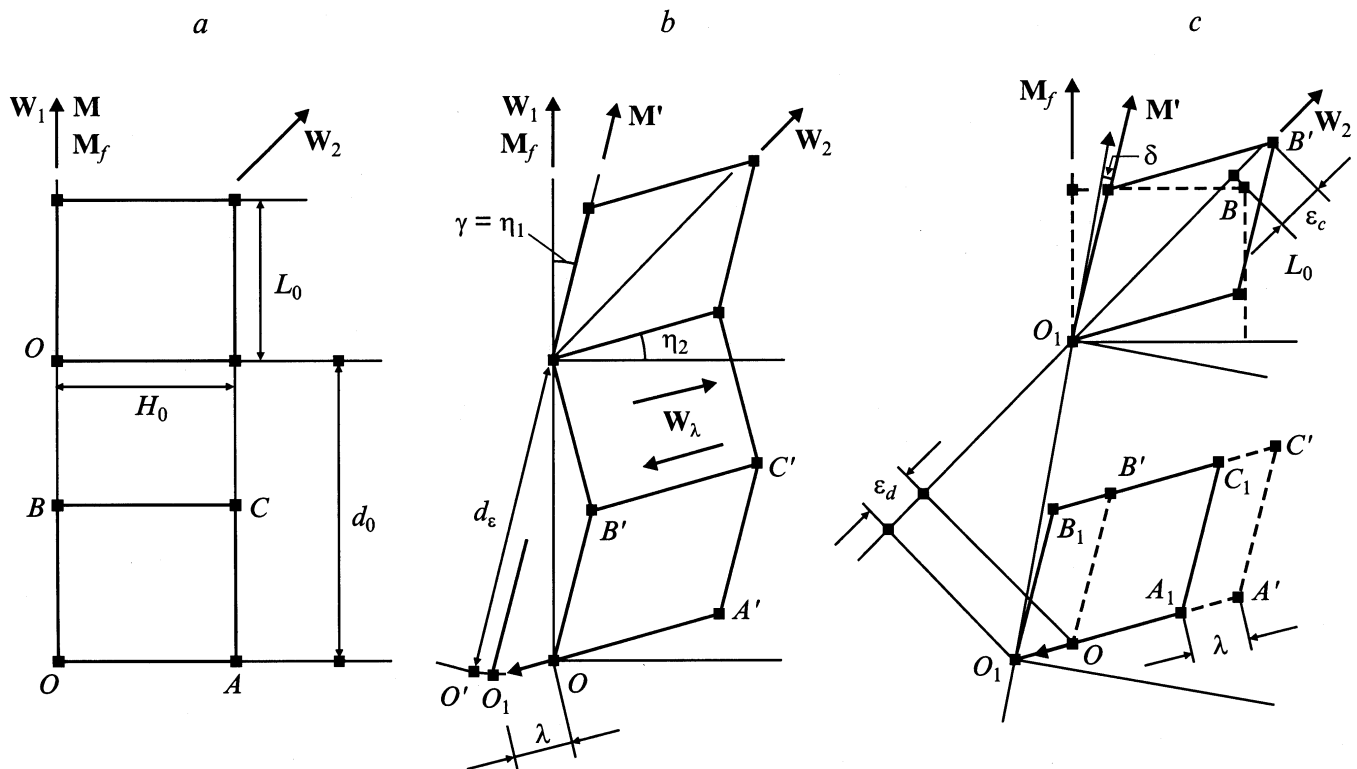
**Рис. 5.** Схема, объясняющая уменьшение размеров областей когерентного рассеяния и интенсивности рефлексов от плоскостей, по которым происходит сдвиг. *a* — исходный кристаллит, *b* — кристаллит после сдвиговой деформации.

только вдоль плоскостей (002) происходит сдвиг. Тогда, зная новое направление нормали  $\mathbf{n}'$ , можно определить углы внутрикристаллитного сдвига (см. таблицу). Отметим, что, поскольку в пределах упругой деформации образцов положение рефлекса 200 не меняется, угол  $\gamma$  поворота  $\mathbf{M}'$  равен углу  $\psi$  — угловой разности азимутальных поворотов рефлексов 002 и 200 (рис. 1, *c* и таблица). Тогда угол  $\gamma$  поворота рефлексов 002 при обратимой деформации образца  $\epsilon_0 = 12$  и 22% равен соответственно 8 и 15°, приблизительно вдвое меньше, чем углы  $\eta$ . Значит, сдвиговая деформация кристаллитов осуществляется не только за счет внутрикристаллитного скольжения с поворотом макромолекул, но и за счет чистого сдвига вдоль осей макромолекул без их поворота. Величину больших периодов при деформации оценивали по формуле Брегга, по угловому положению  $2\Theta_m$  проекции максимума малоуглового рефлекса на новый „меридиан“, или новое направление осей макромолекул (рис. 1, *c*). Большой период возрастает на  $\sim 7\%$  при деформации образца на 10–12%, а затем не меняется вплоть до образования так называемой „шейки“. На рис. 6 дана схема деформации участка фибриллы при  $\epsilon_0 \approx 22\%$  с соблюдением всех соответствующих геометрических соотношений. В исходном недеформированном состоянии для исследуемых образцов ПА6 имеем: поперечный размер кристаллита  $H_0 = 58 \pm 2 \text{ \AA}$  (по профилю рефлекса 002), продольный размер кристаллита  $L_0 = 52 \pm 2 \text{ \AA}$  (по профилю меридионального рефлекса 0.14.0). Поскольку поперечный и продольный размеры кристаллитов примерно одинаковы, а деформация проводится под углом 45°, то квадратное сечение кристаллита  $OBCA$  (рис. 6, *a*) преобразуется в ромбовидное  $OB'C'A'$ ; при этом углы сдвига  $\eta_1$  и  $\eta_2$  (рис. 6, *b*) должны быть примерно одинаковы, равны  $\approx 15^\circ$  и совокупно составлять общий угол сдвига  $\eta = 30^\circ$ . Это согласуется с тем, что углы поворота макромолекул в кристаллитах составляют половину угла сдвига  $\eta$  (см. таблицу).

Изменения угла сдвига кристаллитов  $\eta$ , угла расхождения экваториальных рефлексов и большого периода при переориентации пленок из ПА6 при  $\alpha = 45^\circ$

Деформация образца $\epsilon_0, \%$	Угол сдвига кристаллитов $\eta$ , angle degree	Угол расхождения $\psi$ , angle degree	Большой период $d, \text{ \AA}$
0	0	0	100
12	15 (0)	8 (0)	107
22	30 (0)	15 (0)	107
35 (9)	55 (22)	27 (10)	107

**Примечание.** В скобках даны остаточные значения тех же параметров после разгрузки образцов.



**Рис. 6.** Схема сдвиговой деформации фибриллярной структуры исследованного ПА6 под углом  $45^\circ$  к направлению первичной ориентации. Показана часть фибриллы — два кристаллита и аморфный участок между ними. *a* — исходное состояние, *b* — после сдвиговой деформации кристаллитов, *c* — после межламелярного скольжения.

Если положение вершин  $O$  кристаллитов оставить неизменным, должно наблюдаться уменьшение большого периода, а макромолекулы в аморфных участках должны повернуться в сторону, противоположную повороту кристаллитов. Реально большой период, полученный с помощью проецирования положения максимума интенсивности малоуглового рефлекса на направление  $M'$  (см. рис. 1, *c*), увеличивается на  $\approx 7\%$ . Именно такая величина большого периода  $d_\epsilon$  показана на рис. 6, *b*. Для согласования  $d_\epsilon$  с положением вершины  $O$ , последняя должна быть перемещена в точку  $O_1$ , т.е. должно произойти межламелярное скольжение в направлении  $W_\lambda$  на величину  $\lambda \approx 20 \text{ \AA}$  ( $\approx 34\%$  относительно длины ребра кристаллита  $OA'$ ). В результате образуется структура, показанная на рис. 6, *c*. Угол  $\delta$  между направлением больших периодов и направлением осей макромолекул в кристаллитах равен  $\approx 4^\circ$ , что практически не влияет на определение большого периода и угла сдвига кристаллитов. Поэтому уже первое приближение, сделанное нами при выборе направления „нового меридиана“ и оценке величины большого периода после деформации, оказалось достаточным. Полученная схема объясняет сохранение целостности фибрилл или упругой деформации образцов, их поворот в направлении вторичного растяжения и оправдывает применение модели Цванкина [3] при интерпретации экспериментальных данных. По-видимому, эта схема справедлива и для

других полимеров. Следует, однако, отметить, что при большом расхождении направлений  $M_f$  и  $M$  необходимо использовать модель фибриллы Seto-Hara [5] (в которой указанные направления не совпадают), а оценку большого периода и углов сдвига проводить методом последовательных приближений. Фактически такой метод был применен в данной работе, но благодаря малости угла  $\delta$  оказалось возможным ограничиться одной итерацией.

Рассмотрим вклад сдвиговой деформации кристаллитов и больших периодов в общую деформацию образца (рис. 6, *c*). Если спроецировать вершины кристаллита  $B$  и  $B'$  на направление вторичного растяжения  $W_2$ , то получим, что удлинение кристаллита в направлении вторичного растяжения составляет  $17\%$ , почти столько же, сколько деформация образца в целом. Аналогичным образом, проецируя точки  $O$  и  $O_1$  на то же направление, получим, что деформация больших периодов  $\epsilon_d$  в направлении  $W_2$  составляет  $\approx 26\%$ , т.е. явно больше деформации образца  $\epsilon_0$ . Соотношение  $\epsilon_d > \epsilon_0$  характерно для неоднородной деформации больших периодов [6]. Это согласуется с результатами работы [7], где показано, что для тех же пленок ПА6 имеет место резко неоднородная деформация больших периодов при упругом растяжении в комнатных условиях; межфибрилярное скольжение в тех же условиях практически отсутствует.

## Список литературы

- [1] *Ginzburg B.M., Sultanov N., Rashidov D.* // J. Macromol. Sci. B. Physics. 1974. Vol. 9. N 4. P. 609–657.
- [2] *Гинзбург Б.М., Султонов Н.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 129–132.
- [3] *Gerasimov V.I., Genin Ya.V., Kitaigorodsky A.I., Tsvankin D.Ya.* // Kolloid-Z. und Z. Polym. 1972. Vol. 250. N 5. S. 518–529.
- [4] *Ginzburg B.M., Shepelevskii A.A., Sultanov N., Tuichiev Sh.* // J. Macromol. Sci. B. Physics. 2002. Vol. 41. N 2. P 357–385.
- [5] *Seto T., Hara T.* // Repts. Progr. Polym. Phys. Japan. 1969. Vol. 12. N 1–2. P. 189–193.
- [6] *Ginzburg B.M., Tuichiev Sh.* // J. Macromol. Sci. B. Physics. 1992. Vol. 31. N 3. P. 291–317.
- [7] *Гинзбург Б.М., Султонов Н.* // Высокомолек. соед. А.2001. Т 43. № 7. С. 1140–1151.