

05;12

Рентгенографическое определение плоскостей наиболее легкого скольжения в кристаллитах аморфно-кристаллических образцов полимеров

© Б.М. Гинзбург,¹ Н. Султонов²

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия

² Таджикский национальный государственный университет,
Душанбе, Таджикистан
E-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru

(Поступило в Редакцию 15 мая 2000 г.)

Предложена простая рентгенографическая методика определения плоскостей наиболее легкого скольжения в кристаллитах аморфно-кристаллических образцов полимеров. Методика успешно апробирована на полиэтилене и полиамиде-6.

Введение

Определение плоскостей наиболее легкого скольжения в кристаллах твердых тел представляет собой достаточно сложную, хотя и хорошо разработанную к настоящему времени процедуру. Обычно она связана с выращиванием и последующей деформацией монокристаллов с одновременным изучением последствий деформации электронно-микроскопическими и электроно- и рентгенодифракционными методами [1–4]. В случае полимеров обычно множество небольших монокристаллов, выращенных в разбавленных растворах, высаживают из растворов на различные легко деформируемые подложки, на которых и производят последующее деформирование [4].

Можно с большой долей вероятности предполагать, что плоскости наиболее легкого скольжения, реализуемые в монокристаллах полимеров, реализуются и в блочных поликристаллических образцах, однако полной уверенности в этом нет. Кроме того, плоскости наиболее легкого скольжения в полимерных кристаллах обычно совпадают с плоскостями складывания макромолекул, а это зависит от условий получения как монокристаллов, так и кристаллитов в блочных образцах. По крайней мере плоскости складывания в монокристаллах и в кристаллитах блочных размеров могут быть различными. Поэтому, как нам представляется, разработка методов определения плоскостей скольжения (и в первую очередь плоскостей наиболее легкого скольжения) в поликристаллических полимерных образцах представляется важной и актуальной, поскольку знание плоскостей скольжения необходимо для понимания механизмов деформации аморфно-кристаллических образцов полимеров.

В данной работе предлагается простая методика определения плоскостей наиболее легкого скольжения в кристаллитах аморфно-кристаллических образцов полимеров.

Методика

Сначала каким-либо способом формируется достаточно толстая высокоориентированная аморфно-кристаллическая пленка из кристаллизующегося полимера. Толщина ее определяется удобством проведения рентгенографических измерений "на просвет" и для большинства полимеров составляет от 0.1 до 2 мм. Кроме того, достаточно большая толщина пленки обеспечивает ее структурную однородность, позволяя избежать эффектов влияния подложки. Высокая ориентация кристаллитов достигается, например, с помощью ориентационной вытяжки при температуре, достаточно высокой для осуществления кристаллизационных или рекристаллизационных процессов [4]. Макромолекулы в кристаллитах, как правило, при этом направлены преимущественно вдоль направления вытяжки. Если в процессе ориентации пленка аморфизуется или не кристаллизуется (например, если ориентационную вытяжку проводить при температуре ниже температуры стеклования), то после вытяжки ее можно подвергнуть отжигу, но так, чтобы она при этом не потеряла высокой ориентации макромолекул вдоль направления вытяжки, например проводить отжиг при фиксированной длине образца. Необходимость выбора достаточно высокой толщины исходной пленки может проявиться и на этом этапе приготовления образцов, так как важно, чтобы геометрия пленки не приводила к плоскостному текстурированию кристаллитов в образце. Желательно, чтобы текстура пленки была близка к аксиальной относительно оси текстуры, совпадающей с направлением макромолекул в кристаллитах. Широкоуголовая рентгенограмма приготовленной таким образом пленки при направлении пучка излучения перпендикулярно направлению вытяжки подобна рентгенограмме вращения и содержит ряд дугообразных рефлексов на слоевых линиях, в первую очередь на нулевой слоевой линии (экваторе). Экваториальные рефлексы возникают из-за отражения от кристаллографических плоскостей,

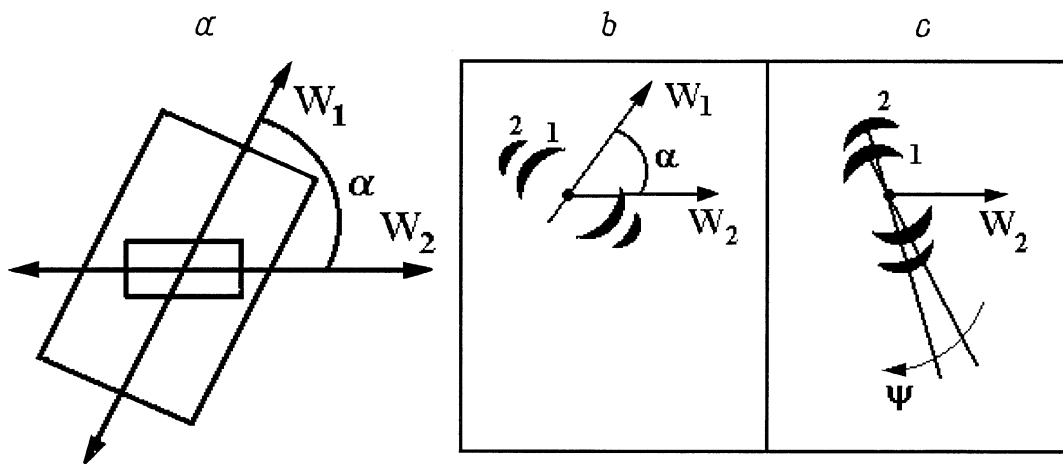


Рис. 1. Схема подготовки образцов и методики проведения экспериментов. *a* — схема подготовки образцов; W_1 — направление первичной ориентационной вытяжки полимерной пленки при температуре T_1 ; W_2 — направление вторичной ориентационной вытяжки при температуре T_2 ; α — угол между этими направлениями; *b* — схема широкоугольной рентгенограммы исходного образца (после первичной вытяжки), показана пара экваториальных рефлексов 1 и 2; *c* — схема широкоугольной рентгенограммы образца, подвергнутого некоторому одноосному растяжению вдоль направления W_2 ; поворот рефлексов в сторону этого направления, причем рефлекс 2 от плоскостей наиболее легкого скольжения опережает рефлекс 1.

параллельных осям макромолекул. Именно по этим плоскостям происходит деформация скольжения в кристаллах полимеров [4].

После завершения приготовления высокоориентированного аморфно-кристаллического пленочного образца под некоторым, достаточно большим углом (от 20 до 70° , но лучше всего под углом 45°) к направлению первичной вытяжки производится вторичная ориентационная вытяжка (переориентация). Для удобства проведения этой операции из исходного ориентированного образца вырезается новый образец таким образом, чтобы его длинная сторона образовывала указанный угол с направлением первичной вытяжки (рис. 1, *a*).

На различных ступенях вторичной вытяжки производится съемка рентгенодифракционных картин от образцов, находящихся в нагруженном состоянии. Рентгеновский пучок при этом все время перпендикулярен плоскости пленки. Схема типичных изменений широкоугольных рентгенограмм при этом показана на рис. 1, *b, c*. Вся дифракционная картина постепенно поворачивается в сторону направления вторичной ориентации, но экваториальные рефлексы от плоскостей наиболее легкого скольжения опережают экваториальные рефлексы от других плоскостей — их угол поворота по направлению к оси вторичной вытяжки больше. Отметим, что этот критерий в определении плоскостей наиболее легкого скольжения оказался справедливым не только в области обратимых, но и в области небольших пластических деформаций образцов.

Кроме того, скольжение, или сдвиговая деформация внутри кристаллитов, может приводить к уширению рефлексов (в радиальном направлении) от плоскостей, вдоль которых происходит скольжение, но этот эффект не так характерен, поскольку может быть ярким и

легко заметным только в случае интенсивных рефлексов. Вдобавок он может проявляться только в случае переориентации высокоориентированных систем кристаллитов с осью макромолекул вдоль оси текстуры; для текстур с отклонением осей макромолекул от оси текстуры, а также для переориентации под углами, близкими к прямому, сдвиговая деформация кристаллитов может приводить к обратному эффекту — сужению радиальной ширины соответствующих рефлексов [5].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Полиэтилен. Первый пример применения предлагаемой методики связан с исследованием образцов полиэтилена (ПЭ) низкой плотности. Из гранул ПЭ промышленного производства (со средневязкостной молекулярной массой $M = 25 \cdot 10^3$) прессовали пленки толщиной 1.4 mm при 200°C и давлении 5 МПа . Пленки закаляли в воде комнатной температуры. Затем их подвергали одноосному растяжению (первичная ориентация) в 5 раз при температуре $T_1 = 85^\circ\text{C}$ и 9 раз при $T_1 = 20^\circ\text{C}$. Под различными углами α к направлению первичной ориентации вырезали новые образцы (рис. 1, *a*) и в специальном устройстве, смонтированном в рентгеновской камере, ступенчато проводили деформацию (вторичное растяжение) образца при температурах $T_2 = 20$ и 85° . После каждой ступени выдерживали образец в деформированном состоянии в течение 12 h , после чего проводили фотосъемку широкоугольных рентгенограмм на плоскую пленку. Рентгеновский пучок направляли перпендикулярно плоскости пленки. Использовали CuK_α -излучение, фильтрованное Ni.

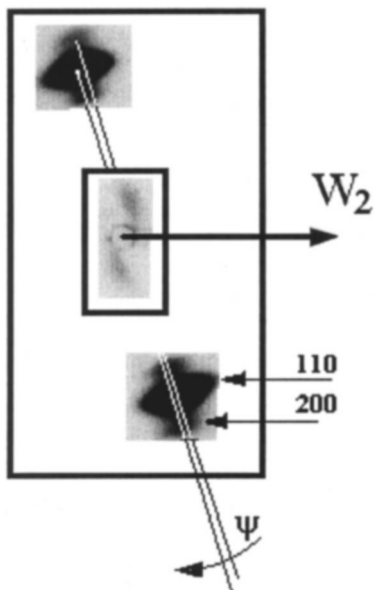


Рис. 2. Широкоугольная рентгенограмма образца ПЭ, подвергнутого первичной вытяжке при $T_1 = 85^\circ\text{C}$ и упруго ($\sim 50\%$) растянутого при $T_2 = 20^\circ\text{C}$ под углом $\alpha = 75^\circ$ относительно направления первичной вытяжки. В центре широкоугольной рентгенограммы представлена соответствующая малоугольная рентгенограмма.

На рис. 2 представлена одна из характерных широкоугольных рентгенограмм, полученная при обратимой деформации образца ($\sim 50\%$) в серии $T_1/T_2 = 85/20$ при $\alpha = 75^\circ$. Отчетливо видно, что рефлекс 200 опережает рефлекс 110 в их вращении к вертикальному направлению нового экватора на угол Ψ . Так же как и рефлекс 110, отстают другие экваториальные рефлексы типа $hk0$ и $0k0$. Отстает и рефлекс 100 моноклинной формы ПЭ (самый близкий к центру рентгенограммы), появляющийся при деформации, очевидно, вследствие мартенситного превращения. Азимутальный угол опережения Ψ незначителен и составляет несколько градусов. Это означает, что по другим паратропным плоскостям скольжение происходит почти с той же легкостью, в частности, оно, безусловно, происходит по плоскостям (110).

Рефлекс 110 является наиболее интенсивным, поэтому даже без дифрактометрических измерений, только по фоторентгенограммам видно, что рефлекс 110 сильно расширяется в радиальном направлении. Как известно [6], это расширение обратимо меняется при упругой деформации образца и связано со сдвиговой деформацией кристаллитов вследствие внутрикристаллитного скольжения. Свидетельством сдвиговой деформации кристаллитов является также перекошенный вид малоугольной рентгенограммы, представленной в центре рисунка.

Аналогичные результаты были получены при других соотношениях температур первичной и вторичной вытяжки: $T_1/T_2 = 20/20$ и $85/85$. На рис. 3 представлена широкоугольная рентгенограмма для одного из образцов серии 20/20, деформированного на 50%; в этом случае

деформация не является полностью обратимой, после разгрузки остаточная деформация составляет $\sim 15\%$. Однако и в этом случае виден опережающий поворот рефлекса 200. Угол опережения Ψ по-прежнему мал. В центре рисунка приведена малоугольная рентгенограмма, свидетельствующая о сдвиговой деформации кристаллитов.

Плоскость (110) в ПЭ является плоскостью наиболее плотной упаковки. Обычно именно она является плоскостью наиболее легкого скольжения. Однако в исследованном нами случае плоскостью наиболее легкого скольжения является плоскость (200), вторая по величине плотности упаковки [7]. Возможно, преимущественно плоскость (200) является в этом случае плоскостью складывания и это играет решающую роль.

Таким образом, для высокоориентированных блочных аморфно-кристаллических образцов ПЭ наблюдается по крайней мере две системы скольжения, (200)[001] и (110)[001], причем первая из них является системой наиболее легкого скольжения. Наличие указанных систем скольжения согласуется с литературными данными [7].

Отметим, что при переориентации под углом $\alpha = 90^\circ\text{C}$, казалось бы, следовало ожидать скольжения (200)[020], однако эта система никак не проявилась: после некоторого неустойчивого равновесия

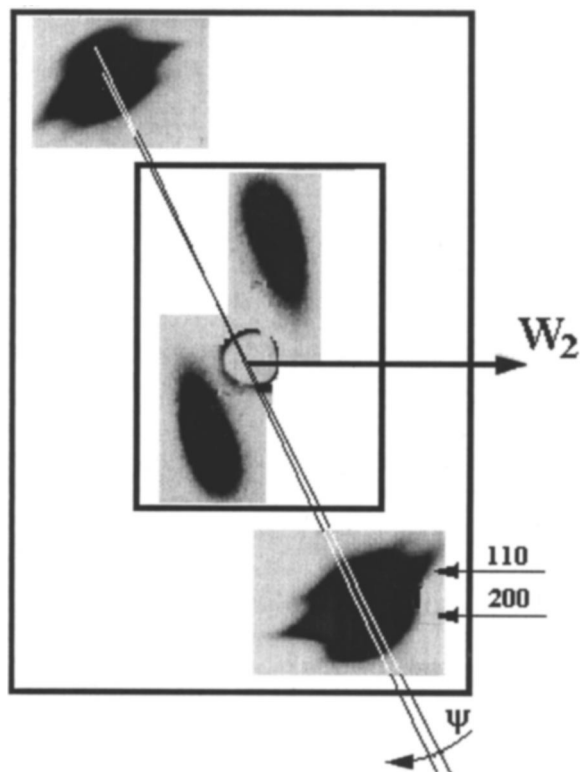


Рис. 3. Те же, что на рис. 2, для образца, подвергнутого первичной вытяжке при $T_1 = 20^\circ\text{C}$ и растянутого на 50% при $T_2 = 20^\circ\text{C}$ по углом $\alpha = 45^\circ$ относительно направления первичной вытяжки; остаточная деформация после разгрузки составила 15%.

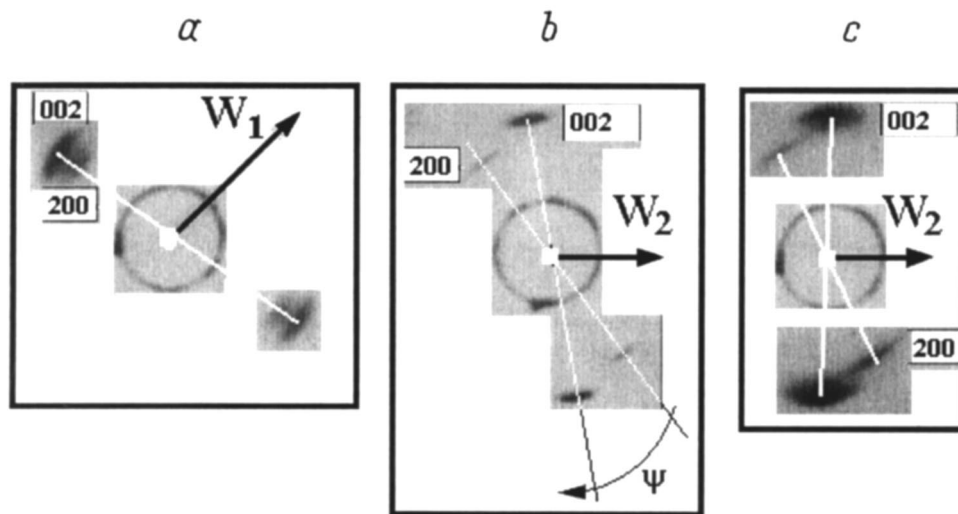


Рис. 4. Широкоугольные рентгенограммы ориентированной пленки полиамида-6, отожженной при 200°C , а затем подвергнутой одноосному растяжению (вторичной вытяжке) под углом $\alpha = 45^{\circ}$ к направлению исходной ориентации при $T_2 = 20^{\circ}\text{C}$; направление вторичной вытяжки горизонтальное: *a* — деформация $\varepsilon = 0$, *b* — 22% (полностью обратимая деформация), *c* — 300% (необратимая деформация до предразрывного состояния с переходом через шейку).

система кристаллитов распадается на две, каждая из которых деформируется по системам скольжения $(200)[001]$ и $(110)[001]$.

Полиамид-6. В случае полиамида-6 (ПА-6) оси макромолекул направлены в кристаллитах вдоль оси *b*. Известно, что в кристаллитах ПА-6 межмолекулярное взаимодействие резко отличается по разным кристаллографическим направлениям вследствие образования водородных связей, которые располагаются в плоскостях (002) . Поэтому скольжение поперек этих плоскостей в кристаллах ПА-6 сильно затруднено.

Рассмотрим, как эта заведомо известная ситуация проявится в экспериментах, проводимых по предлагаемой нами методике. Образцы ПА-6 получали путем отжига ориентированных промышленных пленок марки ПК-4. Пленки отжигали в течение 2 h при 200°C при фиксированной длине образцов. Дальнейшие манипуляции проводили так же, как и в случае ПЭ.

На рис. 4 представлены широкоугольные рентгенограммы, полученные при переориентации в комнатных условиях под углом $\alpha = 45^{\circ}$ к направлению первичной ориентации. При обратимой деформации образца ($\sim 22\%$) наблюдается сильнейшая разница во вращении экваториальных рефлексов: рефлексы 002 поворачиваются почти на 30° , тогда как рефлексы 200 практически остаются на месте. Следовательно, плоскостью наиболее легкого скольжения является плоскость (002) .

Отметим дополнительно два примечательных, на наш взгляд, обстоятельства. Первое из них заключается в том, что даже при последующей пластической деформации до 300%, когда рефлексы 002 устанавливаются практически на новом экваторе, рефлексы 200 поворачиваются весьма незначительно. Второе обстоятельство заключается в том, что рефлексы 002 заметно уширяются в

радиальном направлении; если при пластической деформации это может быть связано с плавлением исходных кристаллитов и формированием новых (меньшего размера), то при упругой деформации это свидетельствует о сдвиговой деформации кристаллитов.

Таким образом, предложенная методика апробирования на двух полимерах с крайне различным межмолекулярным взаимодействием. Можно считать, что подавляющее большинство других кристаллизующихся полимеров по силе межмолекулярного взаимодействия либо близко к исследованным, либо занимает промежуточное положение между ними. Поэтому можно надеяться, что предложенная методика может быть успешно применена для определения плоскостей наиболее легкого скольжения для блочных аморфно-кристаллических образцов других кристаллизующихся полимеров.

Список литературы

- [1] Шмид Е., Боас В. Пластичность кристаллов, в особенности металлических. М.; Л.: Гос. объединенное научно-технич. изд-во НКТП СССР, 1938. 316 с.
- [2] Бернер Р., Кронмюллер Г. Пластическая деформация монокристаллов. М.: Мир, 1969. 272 с.
- [3] Смирнов Б.И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 236 с.
- [4] Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М.: Мир, 1976. 624 с.
- [5] Гинзбург Б.М., Баранов В.Н., Грамов В.И., Курбанов К.Б. // Механика полимеров. 1974. № 1. С. 3–9.
- [6] Ginzburg B.M., Sultanov N., Rashidov D. // J. Macromol. Sci. B. Physics. 1974. Vol. 9. N 4. P. 609–657.
- [7] Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.