

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАЗВИТИЯ ОДНООСНОЙ
ДЕФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ
ПЛЕНКАХ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФАЛАТА**

П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова

Изучение закономерностей, проявляющихся при растяжении кристаллических и стеклообразных полимеров, имеет большое значение, поскольку этот процесс является составной частью многих технологических операций.

В литературе уже отмечалось [1, 2, 3], что процесс развития больших деформаций кристаллических и стеклообразных полимеров носит ясно выраженный релаксационный характер. Несмотря на то, что кристаллизация полимера, как правило, сопровождается резким изменением физических характеристик материала (плотность, характер рентгеновского рассеяния и т. д.), закономерности развития больших деформаций в кристаллических полимерах и полимерных стеклах имеют много общего. Один из примеров этого — образование так называемой «шейки», которое может происходить как при «холодной вытяжке» кристаллических, так и при вынужденно-эластической деформации аморфных полимеров.

В настоящей работе сделана попытка на примере полиэтилентерефталата объяснить некоторые общие закономерности возникновения и развития шейки в кристаллических и аморфных полимерах.

Полиэтилентерефталат — кристаллизующийся полимер с высокой температурой стеклования (80°) и плавления (265°) является удобным объектом для этой цели, так как его легко можно получить как в виде кристаллической, так и в виде аморфной пленки. При комнатной температуре релаксационные процессы в этом полимере протекают весьма медленно, что дает возможность легко фиксировать все промежуточные структурные состояния, возникающие при растяжении.

Исходным материалом для исследования служила аморфная пленка полиэтилентерефталата толщиной 0,08 мм, из которой вырезали образцы стандартных размеров. Длина рабочей части образцов составляла 15 мм. Для получения кристаллических образцов аморфная пленка была прогрета в течение 30 мин. при температуре 115° . В результате прогрева пленка мутнела, и при рассмотрении ее в поляризованном свете можно было обнаружить типичную сферолитную структуру. На рис. 1 представлены рентгенограммы исходной (а) и прогретой (б) пленки. Видно, что в результате прогрева существенно изменилась дифракционная картина. Вместо диффузного гало, характерного для рентгенограммы исходной аморфной пленки, в результате прогрева появились четкие дифракционные кольца, свидетельствующие о возникновении упорядоченности кристаллического типа.

Вместе с тем характер зависимостей деформация — напряжение, изученный с помощью динамометра типа Поляни в широком интервале температур, для закристаллизованных пленок оказался весьма близким к таковому для аморфных. Результаты измерений представлены на рис. 2 и 3. В обоих случаях на кривых растяжения можно наблюдать кинети-

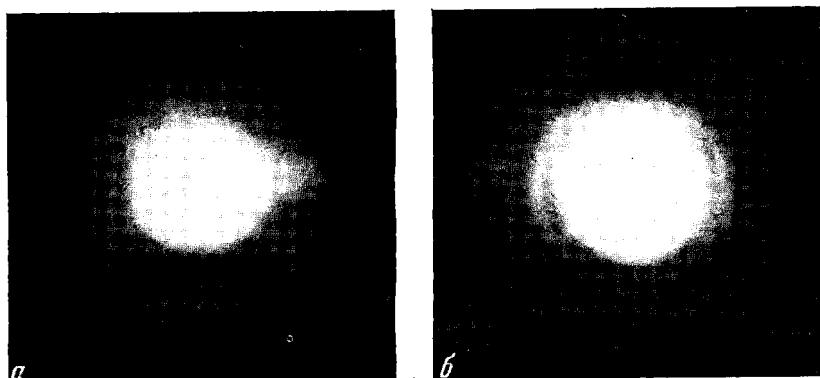


Рис. 1. Рентгенограммы аморфного (*a*) и закристаллизованного (*b*) полиэтилентерефталата

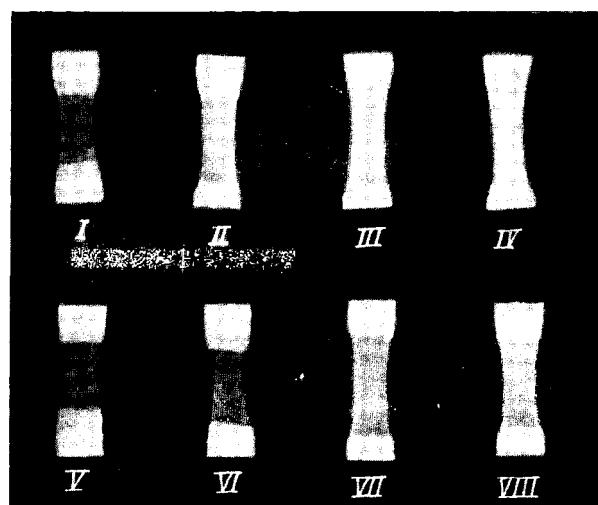


Рис. 4. Образцы пленок полиэтилентерефталата, закристаллизованных путем прогрева при 150° в течение 30 мин., а затем растянутых на 100% от первоначальной длины.

Верхний ряд: скорость растяжения 0,017 мм/сек. Температуры растяжения: I — 80° , II — 90° , III — 100° , IV — 180° . Нижний ряд: скорость растяжения 0,17 мм/сек. Температуры растяжения: V — 80° , VI — 90° , VII — 100° , VIII — 180°

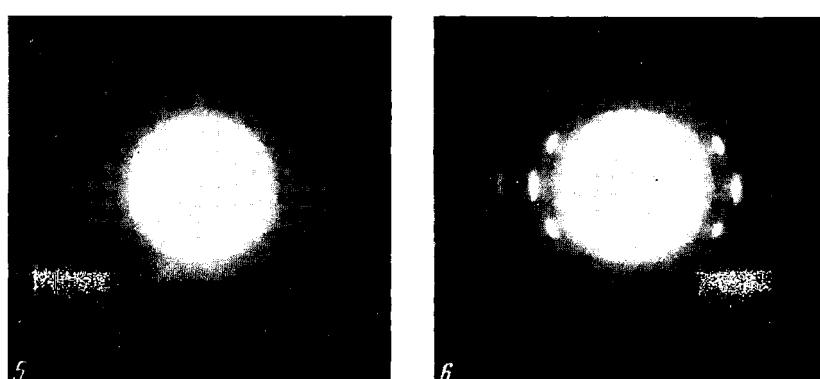


Рис. 5. Рентгенограмма шеечного участка образца аморфной пленки из полиэтилентерефталата, растянутой на 250% при 20°

Рис. 6. Рентгенограмма шеечного участка образца аморфной пленки из полиэтилентерефталата, растянутой на 250% при 20° , а затем прогретой при 180° в течение 30 мин.

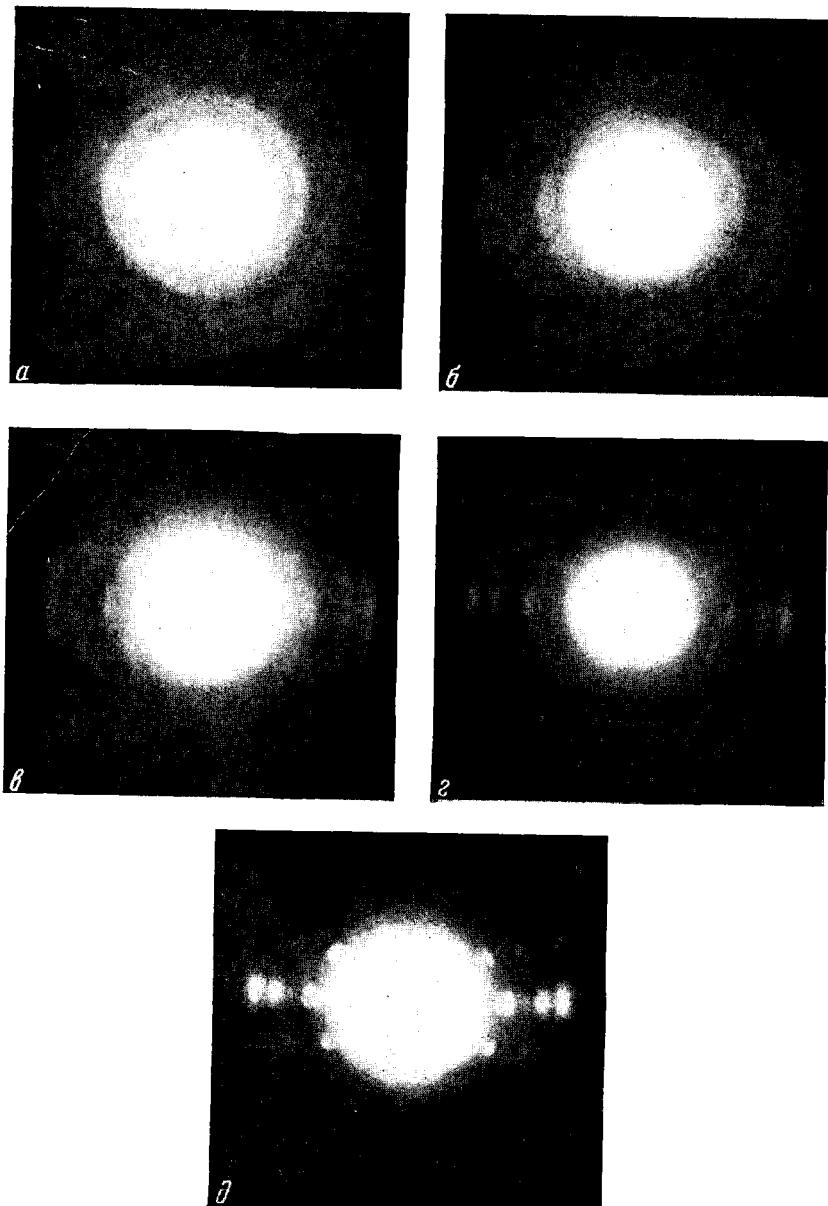


Рис. 7. Рентгенограммы образцов пленок из полиэтилентерефталата, за-
кристиаллизованных путем прогрева при 115° в течение 30 мин. и расти-
нутых до различных удлинений при 180° .
 $\alpha = 40\%$, $\delta = 100\%$, $\sigma = 250\%$, $\varepsilon = 400\%$, $\vartheta = 726\%$

ческие максимумы, являющиеся следствием релаксационной природы процесса растяжения. Появление максимума на кривой деформация — напряжение и в случае аморфных, и в случае закристаллизованных пленок всегда сопровождается возникновением шейки в деформируемом образце. С повышением температуры, при которой производится растяжение, границы шейки делаются все более размытыми. При достаточно вы-

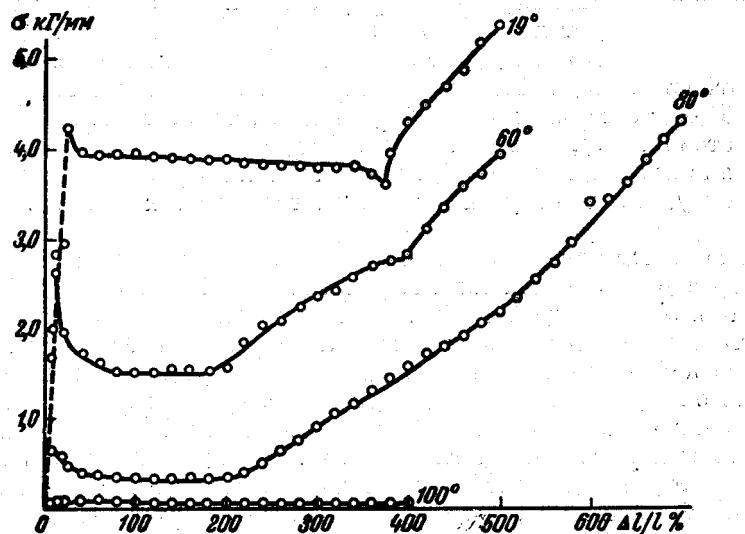


Рис. 2. Зависимость деформация — напряжение для аморфных пленок из полиэтилентерефталата. Скорость растяжения 0,017 мм/сек. Против каждой кривой указаны температуры растяжения

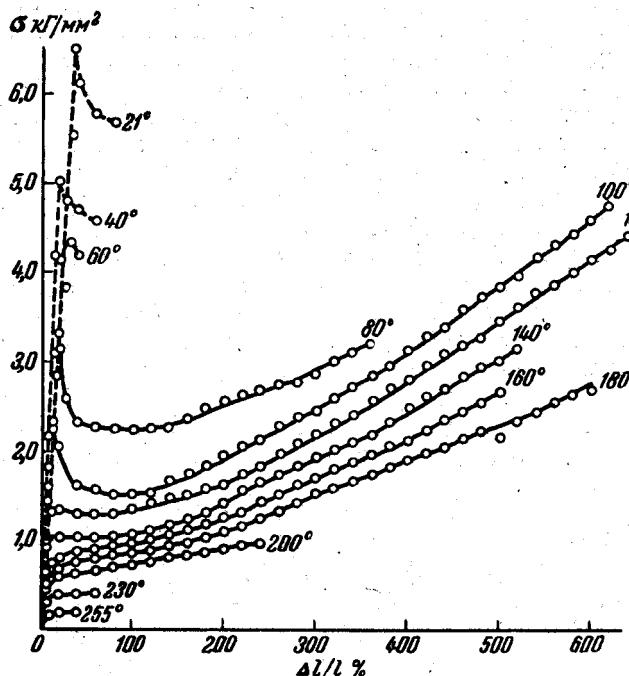


Рис. 3. Зависимость деформация — напряжение для пленок из полиэтилентерефталата, закристаллизованных путем прогрева при 115° в течение 30 мин. Скорость растяжения 0,017 мм/сек. Против каждой кривой указаны температуры растяжения

соких температурах максимумов на кривых растяжения вообще не появляется. Границы шейки при этом также исчезают. Уменьшение скорости растяжения действует эквивалентно повышению температуры (рис. 4). Это свидетельствует о релаксационной природе процесса образования шейки.

Наблюдениями в поляризованном свете было установлено, что переход полимера в шейку и в случае аморфных, и в случае закристаллизованных пленок сопровождается скачкообразным возникновением оптической анизотропии. При этом происходит и некоторое возрастание плотности. Так, если плотность исходной аморфной пленки, измеренная методом градиентных труб [4], составляет при 20° $1,337 \text{ г/см}^3$, то плотность щечной части образца этой пленки, растянутого на 250%, оказывается равной $1,357 \text{ г/см}^3$. Увеличение плотности при переходе материала в шейку в данном случае, по-видимому, связано с увеличением плотности упаковки молекул в пределах аморфной фазы.

Однако рентгенограммы, полученные с четко выраженной щечной части образцов аморфной пленки, растянутой при 20° , свидетельствуют о том, что при переходе материала в шейку вплоть до достижения разрывных удлинений не возникают новые элементы симметрии (рис. 5). Лишь некоторое перераспределение интенсивности диффузного гало свидетельствует об ориентации, происходящей в образце. Это значит, что образование «шейки» в данном случае не сопровождается изменением фазового состояния полимера. (Аналогичные наблюдения были сделаны в работе [5] при исследовании волокон из полиэтилентерефталата.) Если же образец аморфной пленки, растянутый при 20° и частично перешедший в шейку, прогреть затем выше температуры стеклования полимера, то в нем происходит кристаллизация. При этом участки образца, не перешедшие в шейку, мутнеют и при рассмотрении в поляризованном свете обнаруживают типичную сферолитную структуру. Рентгенограммы этих участков аналогичны изображенной на рис. 1, б и свидетельствуют о совершенно изотропном расположении возникших в них областей кристаллической упорядоченности. Щечные же участки прогретых образцов остаются прозрачными, а соответствующие рентгенограммы (рис. 6) указывают на достаточно строгую ориентацию образовавшихся в них кристаллов, соответствующую направлению растяжения. Границы между щечными и изотропными участками и после прогрева сохраняются абсолютно четкими. При этом плотность «шейки» образца, растянутого на 250%, возрастает до $1,397 \text{ г/см}^3$.

Мы убедились далее, что при растяжении закристаллизованных пленок в условиях, когда вовсе не происходит образования «шейки» (достаточно высокие температуры), скачкообразного возникновения анизотропии также не наблюдается. На рис. 7 представлены рентгенограммы пленок, закристаллизованных как указано выше, а затем растянутых до различных удлинений при 180° . Дифракционные картины свидетельствуют о том, что с увеличением удлинения происходит непрерывное возрастание количества кристаллов, ориентированных в соответствии с направлением механического поля.

Описанные выше результаты указывают прежде всего на то, что явление образования шейки, наблюдающееся при растяжении кристаллических и стеклообразных пленок полиэтилентерефталата, обусловлено не фазовыми превращениями, а носит чисто релаксационный характер. При температурах, когда релаксационные процессы в полимере замедлены, приложение растягивающего усилия к образцу может приводить к возникновению в отдельных его участках медленно релаксирующих перенапряжений. Растяжение пленки начинается именно в таких областях и сопровождается скачкообразной ориентацией структурных элементов, участвующих в процессе деформации. Так зарождается шейка. Степень ориентации, и, следовательно, прочность материала в шейке, оказывается достат-

точно высокой уже в самом начале развития деформации, поэтому в дальнейшем процесс деформации осуществляется за счет перехода неориентированного материала в шейку.

Если образование шейки происходит в кристаллизующемся полимере, деформируемом выше его температуры стеклования, то, как показали Каргин и Соголова [6], оно сопровождается механическим «плавлением» изотропно расположенных кристаллов и возникновением новых кристаллов, ориентированных в соответствии с направлением растяжения.

Если образование шейки происходит в закристаллизованном полимере, деформируемом ниже его температуры стеклования, т. е. в условиях, когда рекристаллизация не может происходить, то растяжение приводит к аморфизации образца [3] за счет механического «плавления» изотропно ориентированных кристаллов.

Наконец, если образование шейки происходит при вынужденно-эластической деформации аморфного полимера, то оно вовсе не сопровождается фазовыми превращениями.

Однако во всех трех случаях возникновению «шейки» сопутствует скачкообразное появление оптической анизотропии (но не обязательно рентгеновской) [7], которое указывает на скачкообразную переориентацию структурных элементов, принимающих участие в процессе деформации.

Далее следует указать, что общие закономерности, наблюдающиеся при растяжении кристаллических и стеклообразных полимеров, заставляют думать, что в обоих случаях этот процесс имеет один и тот же механизм.

Представляется весьма плодотворным трактовать этот механизм на основе представлений о структуре надмолекулярных образований в кристаллических и аморфных полимерах, развиваемых в последние годы. Не вызывает сомнения, что многие свойства полимеров, и в особенности их механическое поведение, в значительной степени обусловлены характером надмолекулярных образований, из которых они построены. В последние годы, благодаря применению новых методов исследования и в первую очередь электронной микроскопии, было показано, что надмолекулярные структуры в кристаллических полимерах характеризуются необычайно высокой степенью упорядоченности цепей, в ряде случаев доходящей до образования хорошо ограниченных фибрillлярных монокристаллов [8]. Одновременно Каргин, Бакеев и Вергин [9] обнаружили, что в аморфных полимерах также наблюдается образование геометрически правильных ограниченных фибрillлярных агрегатов цепей, по своему внешнему виду чрезвычайно напоминающих таковые в кристаллических полимерах. Вместе с тем электронографические исследования этих агрегатов свидетельствуют об отсутствии в них дальнего порядка в расположении звеньев. Полученные результаты были истолкованы на основе представлений о «пачечном» строении кристаллических и аморфных полимеров, сформулированных Каргиным, Китайгородским и Слонимским [10], согласно которым цепи в кристаллических и аморфных полимерах существуют в виде более или менее упорядоченных роев — «пачек», внутри которых в целом сохраняется параллельная ориентация цепей. Порядок внутри пачки может меняться в широком интервале, причем предельным случаем будет пачка, в которой существует упорядоченность в расположении осей цепных молекул и в расположении боковых заместителей. Этот случай отвечает кристаллизации. Если принять, что структурным элементом, участвующим в процессе деформации и кристаллического и аморфного полимера, является пачка молекулярных цепей, то можно понять и общие закономерности, наблюдающиеся в процессе деформации. Образование шейки, например, по всей вероятности, обусловлено согласованными изгибами

пачек, приводящими к их распрямлению и ориентации друг относительно друга в направлении растяжения. Параллельная ориентация цепей внутри каждой пачки при этом сохраняется, однако незначительные изменения положений отдельных звеньев могут приводить к нарушению азимутальной упорядоченности внутри пачки, и, следовательно, к ее «аморфизациии». Это проявляется, например, в исчезновении когерентного рентгеновского рассеяния при переходе кристаллического полиэтилентерефталата в шейку ниже температуры стеклования [3].

Понятно, что в такой аморфизованной пачке нетрудно вызвать повторную кристаллизацию. Причем поскольку пачки в процессе ориентации расположились параллельно друг другу, то и возникающие кристаллы оказываются ориентированными в соответствии с ориентацией пачек. При повышении температуры, при которой производится растяжение, возрастает тепловое движение молекул и увеличивается вероятность разрушения в процессе растяжения одних пачек и возникновения новых. Чем больше энергия теплового движения, тем больше вероятность выхода структурных элементов из-под контроля силового поля, т. е. тем меньше вероятность их скачкообразной ориентации с образованием шейки. Отметим, что если предположить, что в стеклообразном полимере цепи хаотически перепутаны, как это предусматривается существующими статистическими теориями эластичности, то вообще трудно представить себе молекулярную картину возникновения «шейки» при его растяжении. В этом случае остается непонятным, каким образом в стеклообразном состоянии цепи «успевают» в процессе деформации уложиться параллельно друг другу тем более, что их ориентация в «шейке» оказывается тем совершеннее, чем ниже температура и чем выше скорость растяжения.

Выводы

На примере полиэтилентерефталата рассмотрены некоторые общие закономерности, наблюдающиеся при одноосной деформации пленок в стеклообразном состоянии и кристаллических пленок. Показано, что образование так называемой «шейки», которое может происходить при «холодной вытяжке» кристаллических и при вынужденно-эластической деформации аморфных полимеров обусловлено не фазовыми превращениями, а носит чисто релаксационный характер.

Полученные результаты могут быть истолкованы на основе представлений о «спачечной» структуре кристаллических и аморфных полимеров, развитых Каргином, Китайгородским и Слонимским [10].

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 II 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, М., 1954.
2. Ю. С. Лазуркин, J. Polymer Sci., 30, 595, 1958.
3. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, 125, 1, 1959.
4. R. V. Boyer, R. S. Spenger, R. M. Wiley, J. Polym. Sci., 21, 249, 1946.
5. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлова, Колloid. ж., 20, 38, 1958.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953; ЖФХ, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
7. Ю. С. Липатов, Кандидатская диссертация, М., 1954.
8. A. Keller, Philosophical Magazine, 2, 21, 1171, 1957.
9. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
10. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колloid. ж., 19, 131, 1957.

CERTAIN CORRELATIONS IN THE DEVELOPMENT OF UNIAXIAL
DEFORMATION IN CRYSTALLINE AND VITREOUS FILMS
FROM POLYETHYLENETEREPHTHALATE

P. V. Kozlov, V. A. Kabanov, A. A. Frolova

S u m m a r y

With polyethyleneterephthalate as example, a number of general relations have been examined, observed in the uniaxial deformation of films in the vitreous and crystalline states. It has been shown that formation of the so-called «neck» which may take place during the cold drawing of crystalline and forced elasticity deformation of amorphous polymers is not due to phase transitions, but is of a relaxation nature.

The results obtained may be interpreted on the basis of the «packet» structure conception of crystalline and amorphous polymers, developed by Kargin, Kitajgorodskii and Slonimskii.