

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1964

УДК 678.01 : 53+678.746

МОРФОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ШЕЙКИ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ ПЛЕНОК КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА

В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова

Одноосное растяжение кристаллических полимеров в широком интервале температур и скоростей деформации происходит со скачкообразным формированием шейки, в процессе развития которой напряжения в широкой и узкой части образца остаются постоянными. Долгое время считалось, что возникновение шейки в образце сопровождается полным разрушением его исходной кристаллической структуры и возникновением новой структуры в ориентированной части. Однако в ряде работ последних лет было показано, что полного разрушения первоначальной структуры не происходит [1—3] и поэтому структура шейки в высокой степени зависит от исходной структуры образца до вытяжки.

Существует ряд работ, посвященных изучению структуры шейки в засферолитизованных полимерах [4, 5]. Эти работы, однако, не касаются элементарных процессов деформации отдельных сферолитов и падсферолитных структур в силовом поле, происходящих при формировании шейки. Изучению морфологии шейки в процессе ее возникновения посвящена настоящая работа.

В качестве объекта исследования нами был выбран изотактический полистирол, процессом кристаллизации которого легко управлять из-за замедленной кинетики кристаллизации.

Пленки для оптических исследований и механических испытаний готовили следующим образом. Очищенный от атактической части полистирол расплавляли между двумя предметными стеклами при 275° в течение 2 мин. и кристаллизовали из расплава при 160° , варьируя длительность кристаллизации. Количество центров кристаллизации регулировали изменением условий охлаждения пленок от температуры расплава до температуры кристаллизации *. Полученные пленки отделяли от стекол, вырубали из них образцы и растягивали при 160° .

Структуру образцов исследовали при помощи поляризационного микроскопа МИН-8.

Одноосное растяжение полностью засферолитизованных пленок полистирола происходит со скачкообразным формированием шейки, состоящей из растянутых сферолитов (рис. 1, а). Структура шейки неоднородна. В ней имеется чередование ориентированных и неориентированных областей (рис. 1, б); ориентированные области представляют связанные между собой деформированные сферолиты с различным характером и степенью растяжения, разделенные растянутыми аморфными участками и трещинами (рис. 1, в).

* Большое количество зародышей кристаллизации полистирола образуется при наложении сжимающего усилия на расплав в процессе его охлаждения (до температуры кристаллизации).

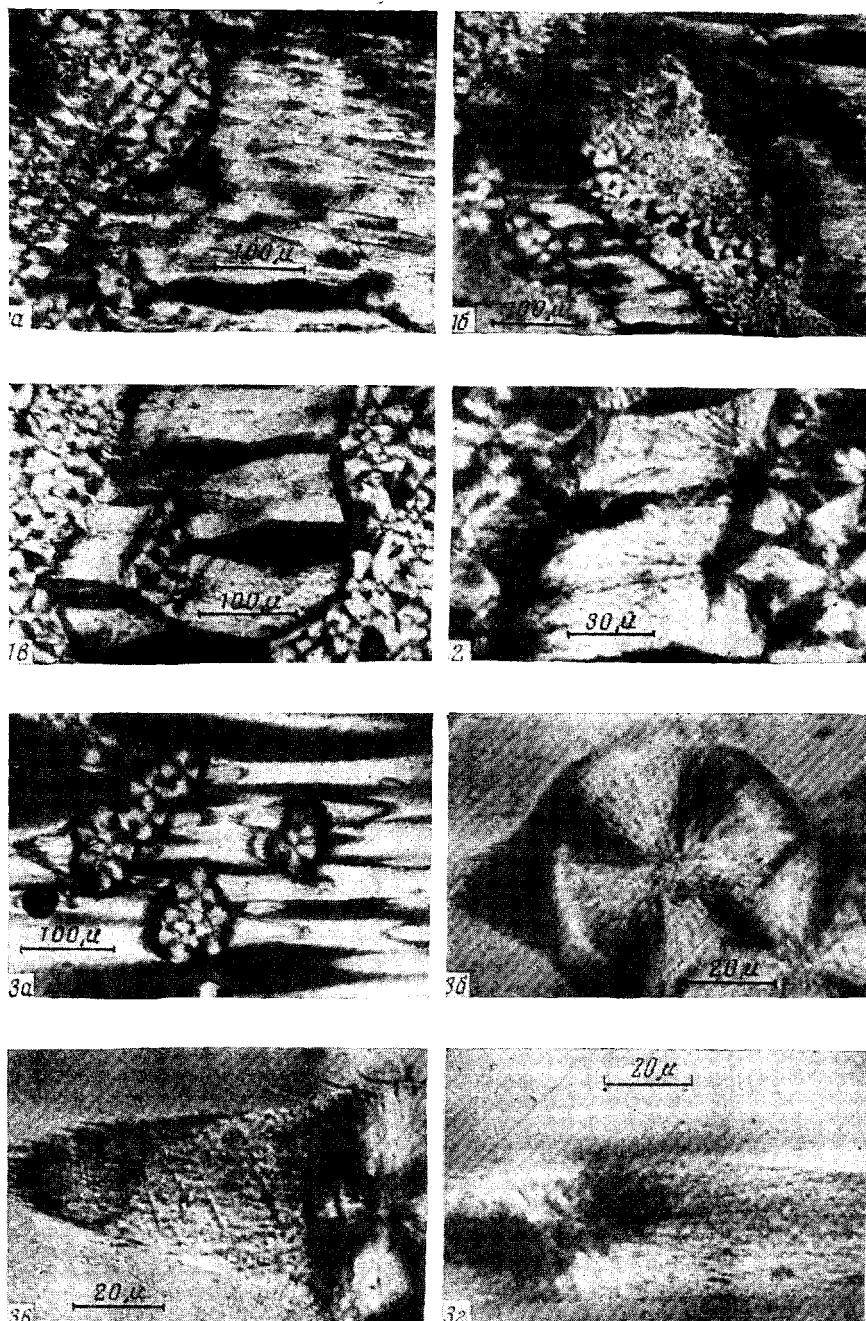
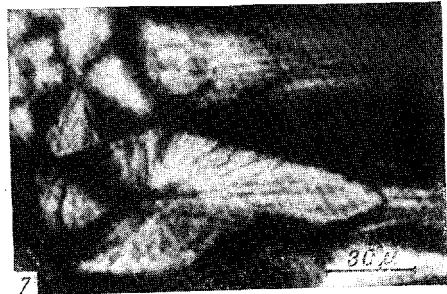
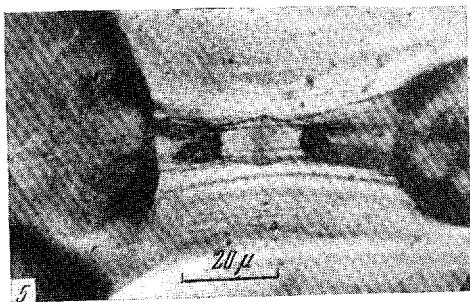
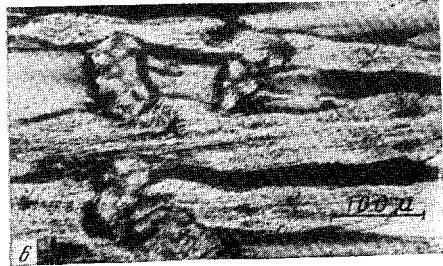
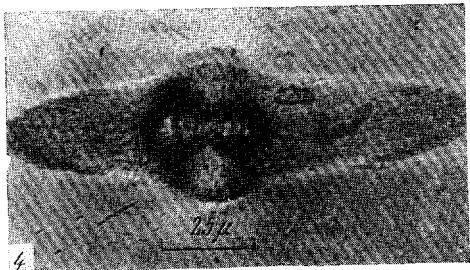


Рис. 1—7. Микрофотографии деформированных пленок кристаллического полистирола; температура деформации 160° :

1 — полностью засферолитизованная пленка: а — переход изотропная часть — шейка; б — участок шейки с чередованием ориентированных и неориентированных областей; в — участок шейки; ориентированные кристаллические области разделены растянутыми аморфными участками и трещинами; длительность кристаллизации 2 часа; 2 — микрошейки в полностью засферолитизованной пленке полистирола; длительность кристаллизации 2 часа; 3 — этапы деформирования отдельного сферолита; длительность кристаллизации 2 часа; 4 — сферолит деформирующийся постепенно; длительность кристаллизации 2 часа; 5 — фрагмент деформированной ленты; длительность кристаллизации 1 час; 6 — деформирование сферолитной ленты; длительность кристаллизации 2 часа; 7 — ступенчатый характер растяжения сферолитов; длительность кристаллизации 2 часа.



Неоднородность шейки связана, очевидно, с механизмом кристаллизации полистирола, в силу которого в пленках имеются сферолиты, возникшие в разное время и обладающие различной деформируемостью.

Микроориентированные участки в шейке могут возникать при скачкообразном разрушении структуры даже одного сферолита (рис. 2).

Чтобы ответить на вопрос, каков механизм деформирования отдельного сферолита, проводили кристаллизацию полистирола в условиях, когда скорость роста сферолитов велика, а количество центров мало. В этом случае в пленке образуются отдельные сферолиты и сферолитные ленты, разделенные не успевшими закристаллизоваться аморфными областями. Выше T_c деформируемость аморфной части пленки значительно больше, чем деформируемость сферолитов. Это дает возможность проследить за этапами растяжения каждого отдельного сферолита и сферолитной ленты.

Как видно из рис. 3, *a*, в растянутой пленке одновременно присутствуют сферолиты на различных стадиях деформации, от только начавших деформироваться до полностью растянутых. Наиболее часто растяжение сферолитов происходит скачкообразно, с образованием резких границ раздела между деформированной и недеформированной частями, причем в недеформированной части сферолита сохраняется неискаженный малтийский крест. Ориентированные участки сферолита, отделенные резкой границей раздела от неориентированных участков, мы назвали микрошнейками. Образование микрошнейк происходит путем растяжения фибрилл сферолита вдоль направления силового поля, причем растяжение начинается с периферийной части сферолита. Форма самого сферолита при этом почти неискажается (рис. 3, *b*). Дальнейшее растяжение происходит путем перехода все более близких к центру неориентированных частей сферолита в ориентированную часть (рис. 3, *c*), пока не образуется полностью растянутый сферолит с искаженным малтийским крестом (рис. 3, *г*).

Однако, паряду со скачкообразно деформирующими сферолитами, в пленке можно наблюдать сферолиты, растягивающиеся как единое целое, без резкой границы раздела между деформированной и недеформированной частями. В этом случае уже на первых этапах деформации происходит искажение малтийского креста (рис. 4).

Характер деформирования «лент», построенных из сферолитов, зависит от длительности кристаллизации пленки. При длительности кристаллизации до 1 часа деформирование лент происходит, в основном, по границам раздела сферолитов в ленте, причем между сферолитами возникают фибрillлярные перетяжки или уже описанные нами структуры типа усеченных бипирамид с правильной геометрической огранкой (рис. 5) [6]. При возрастании степени деформации фибрillлярные перетяжки между сферолитами разрушаются и сферолиты расходятся.

Совсем иначе происходит деформирование сферолитных лент при длительности кристаллизации 2—2,5 часа. В этом случае при растяжении пленки контакты между сферолитами в ленте не нарушаются, и сферолиты деформируются, оставаясь связанными друг с другом (рис. 6). В результате образуется лента из растянутых сферолитов. Деформирование каждого отдельного сферолита ленты при этом может происходить как скачкообразно через микрошнейку, так и постепенно.

Чрезвычайно интересно, что растяжение сферолитов в силовом поле происходит ступенчато, с возникновением двух или нескольких резких границ раздела (рис. 7). Очевидно, ступенчатый характер деформирования сферолитов соответствует ступенчатому характеру роста надмолекулярных структур в процессе кристаллизации полимера.

Таким образом, характер структур, возникающих в «шейке» при растяжении кристаллических пленок, определяется надмолекулярной структурой исходной пленки до процесса ориентации.

Выводы

1. При образовании «шейки» в кристаллическом полистироле не происходит полного разрушения исходной структуры полимера; надмолекулярная структура ориентированного полимера зависит от его исходной структуры до ориентации.
2. «Шейка» в кристаллическом полимере неоднородна по структуре.
3. Растижение сферолитов в силовом поле имеет ступенчатый характер.
4. Характер деформирования сферолитных лент зависит от деформируемости составляющих ленту сферолитов и прочности зон их контакта.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 169, 1964.
2. Г. П. Апдрианова, Диссертация, М., 1963.
3. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 6, 1132, 1964.
4. H. D. Keith, E. J. Padden, J. Polymer Sci., 41, 525, 1959.
5. C. M. Langkammerer, W. E. Catlin, J. Polymer Sci., 3, 305, 1948.
6. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 1559, 1964.

MORPHOLOGY OF THE NECKING PROCESS IN THE UNIAXIAL DRAWING OF CRYSTALLINE POLYSTYRENE FILMS

V. A. Kargin, T. I. Sogolova, N. Ya. Rapoport-Molodtsova

Summary

The morphological changes have been followed in the necking process during uniaxial drawing of crystalline polystyrene films. It has been shown that the neck of the drawn specimens is of non-uniform structure, consisting of numerous micronecks that arise from the deformation of individual spherulites, and also of the completely deformed spherulites themselves. The nature of deformations of the spherulites and spherulite ribbons has been shown to depend on the internal structure which is determined by the crystallization conditions. Breakdown of the spherulites and spherulite ribbons occurs in jumps.