

УДК 678.01:53+678.742

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСТЯЖЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА СО СФЕРОЛИТНЫМИ СТРУКТУРАМИ

В. А. Каргин, В. И. Селихова, Г. С. Маркова

В ранних работах растяжение кристаллических полимеров связывалось с процессом рекристаллизации, т. е. с полным разрушением структур исходного неориентированного материала и возникновением новых структур в ориентированной части образца [1—3].

В последнее время в результате изучения деформации пленок ряда полимеров (полипропилен, гуттаперча, полистирол) с крупными сферолитами [4—7] возникли предположения, что процесс ориентации не обязательно сопровождается полным разрушением всех элементов исходных структур.

Принимая во внимание сложное строение хорошо развитых надмолекулярных образований, в частности крупных сферолитов, можно предположить, что процессы структурных превращений при их деформации протекают по ступенчатому механизму и могут сопровождаться разрушением высших структур при сохранении более простых структурных элементов. В этом случае возможны обратимые деформации, если связи между отдельными элементами структуры не разрушаются в процессе растяжения.

При таком характере структурных превращений нельзя заранее сказать, к какой ступени разрушения структур приведут большие механические деформации. Этот вопрос должен решаться для каждого конкретного случая.

С этой целью в данной работе были исследованы процессы растяжения и сокращения сферолитных пленок полиэтилена.

Методика исследования

Для получения пленок с достаточно крупными сферолитами был взят полиэтилен «Алкатен» с температурой плавления 115°. Пленки толщиной 30 мкм со сферолитами диаметром до 50 мкм были получены путем испарения 1%-ного раствора полимера в *n*-ксилоле при 100°. Изучение процессов растяжения и сокращения пленок проводили на столике поляризационного микроскопа фирмы Цейсс в скрещенных николях. Пленки растягивали одновременно при комнатной температуре. Сокращение растянутых пленок осуществляли на нагревательном столике микроскопа при постепенном повышении температуры от комнатной до 112°. Во избежание прилипания к стеклу при повышенных температурах пленки, срезанные с зажимов, смазывали тонким слоем силиконового масла. Определяли величину двойного лучепреломления в сферолитах по мере вытяжки, при этом разность хода измеряли при помощи компенсатора Берека. Толщины пленок в зажимах на разных стадиях растяжения оценивали под бинокулярным микроскопом МБС-2. Рентгенографическое изучение структуры пленок на разных стадиях растяжения и сокращения сферолитов проводили на CuK_{α} -излучении с никелевым фильтром. Диаметр пучка рентгеновских лучей составлял 160 мкм.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1, а представлена микрофотография исходной нерастянутой пленки полиэтилена. Выбрано место с крупными сферолитами на мелкосферолитном фоне. Все сферолиты (крупные и мелкие) имеют отрицательный характер двулучепреломления относительно радиуса (наибольший показатель преломления перпендикулярен радиусу) и погасания в виде малтийских крестов с вертикальными и горизонтальными ветвями.

При растяжении круговая симметрия сферолита нарушается уже при незначительных удлинениях. Ветви малтийского креста в сферолите сдвигаются в направлении растяжения (рис. 1, б), т. е. по мере вытяжки поочередно погасают фибриллы сферолита, составляющие все меньший угол с этим направлением. При удлинении на 10—11 % погасают фибриллы сферолитов, расположенные вдоль направления вытяжки (рис. 1, в); при дальнейшем растяжении погасания исчезают (при положении оси растягиваемой пленки под углом 45° на столике микроскопа). Прежний сферолит, теперь заметно удлинившийся, принимает ориентацию волокна с большим показателем преломления, направленным вдоль оси вытяжки.

Однако в радиальных фибрillах сферолита, расположенных параллельно направлению растяжения или под небольшим углом к этому направлению, значения двойного лучепреломления (Δ) оказываются меньше, чем в фибрillах, перпендикулярных направлению растяжения (это наблюдали вплоть до 50—60% вытяжки) (рис. 2). Значениям (Δ) приписывали положительный или

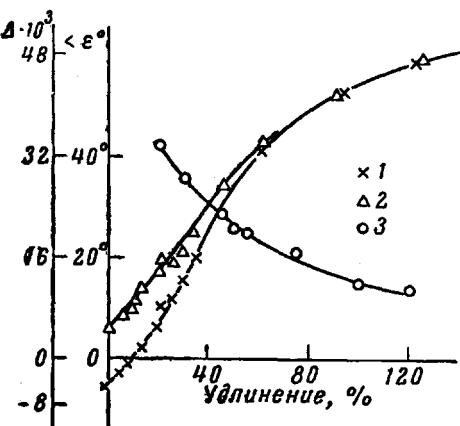


Рис. 2. Зависимость величин двулучепреломления (Δ) и среднего угла отклонения цепи от направления растяжения (ϵ) от степени вытяжки сферолита:

1 — величина Δ для радиальных фибрill сферолита, параллельных направлению растяжения; 2 — то же для фибрill, перпендикулярных направлению растяжения;
3 — величина угла ϵ .

отрицательный знак в зависимости от совпадения или несовпадения направлений наибольшего показателя преломления и оси растяжения. Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что радиальные фибрillы сферолита, расположенные в направлении растяжения, подвергаются на первых стадиях вытяжки более значительным изменениям, чем фибрillы, перпендикулярные этому направлению.

Поскольку наличие мелких сферолитов затрудняет наблюдение за крупными сферолитами при удлинениях порядка 20%, далее приводятся микрофотографии процесса растяжения и сокращения пленки полиэтилена, содержащей сферолиты размером 20—30 μ без мелкосферолитного фона (рис. 1, г). Начальные стадии растяжения сферолитов в такой пленке аналогичны показанным на рис. 1, б, в. При вытяжке пленки на 50% материал представляет собой удлинившиеся в направлении вытяжки области с центрами в виде точек (рис. 1, д). При дальнейшем растяжении эти области в средних своих частях приобретают выпуклую форму, а концы их, расположенные в направлении оси вытяжки, начинают утоньшаться (рис. 1, е). Такой перепад толщин наступает обычно после однородного растяжения сферолитов на 100—120% и часто бывает очень значительным, что проявляется в виде резкой «шейки» (рис. 3, а). Растянутая через шейку часть (светлое пятно в левой стороне снимка) имеет темные

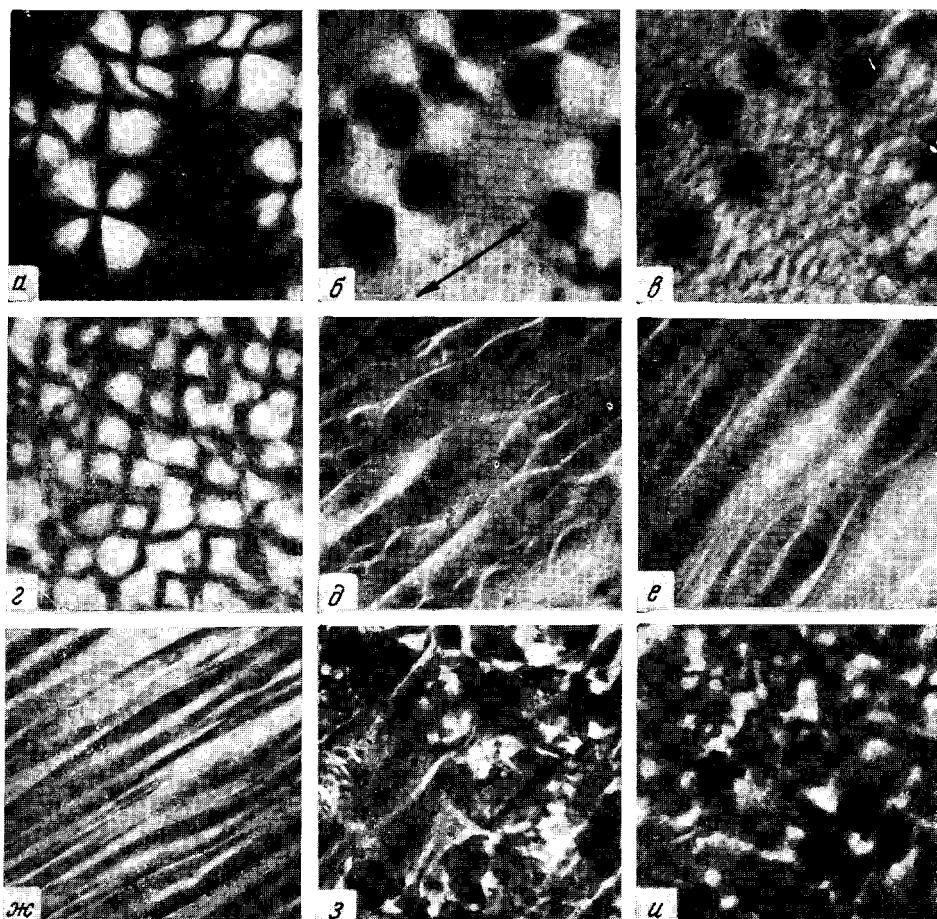


Рис. 1. Микрофотографии пленок полиэтилена со сферолитными структурами. Ось растяжения показана стрелкой на рис. 1, б. Скрепленные николи ($\times 450$):
 а — исходная нерастянутая пленка; б — удлинение 8%; в — удлинение 11%; г — исходная керастянутая пленка со сферолитами, близкими по размерам; д — удлинение 50%; е — переход в шейку; ж — удлинение 450%; з — сокращение при 108° (снимок при комнатной температуре); и — сокращение при 112° (снимок при комнатной температуре)

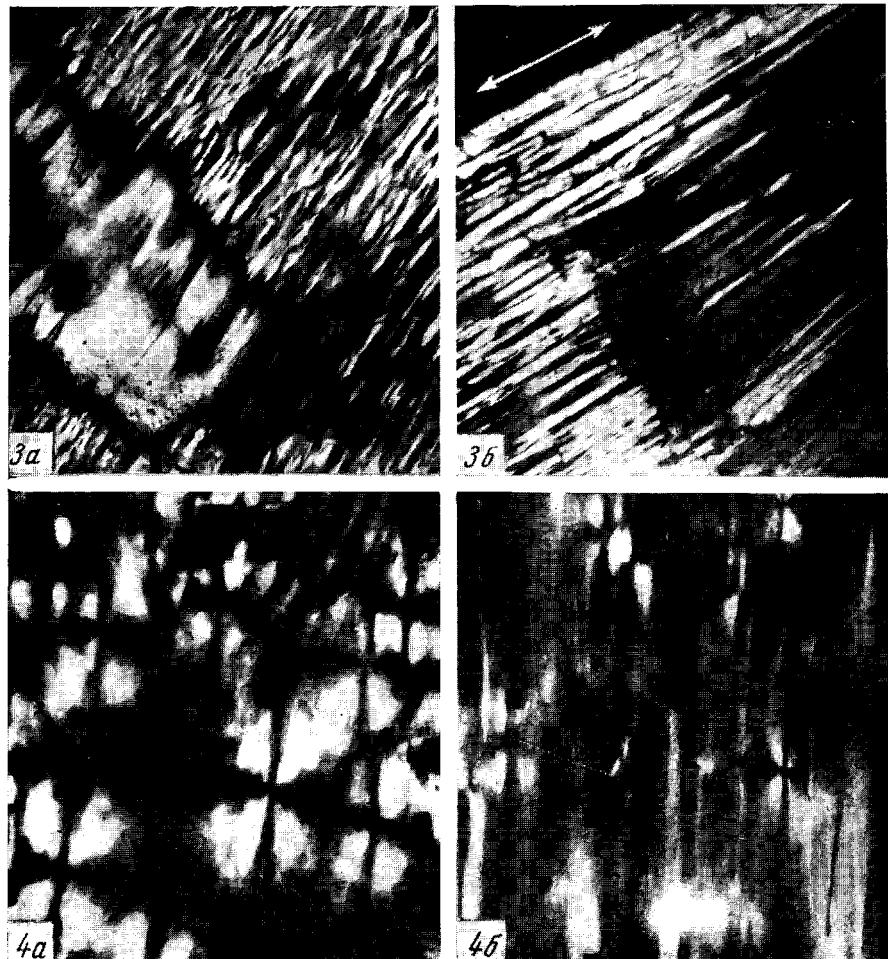


Рис. 3. Микрофотографии области «шейки» в пленках полиэтилена. Скрешенные николи ($\times 180$). Ось растяжения показана стрелкой на рис. 3, б:
а — первая шейка, б — вторая шейка

Рис. 4. Микрофотография растянутых пленок полиэтилена. Ось растяжения вертикальная ($\times 450$):
а — степень удлинения 30%, б — степень удлинения 600%

вкрапления. Это утолщенные средние части сферолитов, которые оказываются самыми устойчивыми при вытяжке. Только при удлинении на 600—700% эти вкрапления исчезают и такая хорошо растянутая часть пленки имеет вид плоских лент с чуть заметными границами раздела.

Однако в тех же образцах полиэтилена при более медленном растяжении и равномерном распределении напряжений можно осуществить и другой переход к высокоориентированному состоянию. В этом случае после однородного растяжения наступает также утоньшение сферолитов, но не резкое, как в описанном выше случае. Сферолит удлиняется скачком до 250—300% и далее постепенно до 400—450%. Пленку, растянутую таким образом на 400—450%, через первую нерезкую шейку можно растянуть повторно. При этом появляется вторая довольно резкая шейка (рис. 3, б). В левой части рис. 3, б видны растянутые на 450% сферолиты, в правой части — плоские, тонкие ленты, полученные в результате растяжения через вторую шейку. Степень удлинения в последнем случае составляет 800—900%.

При выводе оси растяжения пленки в вертикальное (или горизонтальное) положение на столике микроскопа на микрофотографиях видны удличенные сферолиты с малтийскими крестами. Длинные ветви малтийских крестов более четкие и уже, чем короткие (рис. 4, а). Малтийские кресты с длинными вертикальными и короткими горизонтальными ветвями наблюдаются на всех стадиях растяжения, в том числе и в высокоориентированной пленке (рис. 4, б). Такая закономерность погасаний растянутой пленки указывает на определенную зависимость структуры растянутого материала от нерастянутых сферолитных областей.

Рентгенографическое изучение показало, что каждая стадия вытяжки имеет свой преимущественный угол отклонения ε цепной оси (ось С) от направления вытяжки (рис. 2). Процесс однородного растяжения сферолитов (до удлинений 100—120%) сопровождается уменьшением этого угла, т. е. происходит постепенный разворот цепей в направлении вытяжки *. При дальнейшем растяжении образца (после выхода из шейки) цепи направлены преимущественно вдоль оси вытяжки ($\angle \varepsilon = 0$). В случае резкой шейки (рис. 3, а) рентгенограммы высокорастянутой части показывают значительное расширение рефлексов, что свидетельствует об увеличении дефектности кристаллических областей или уменьшении их размеров при вытяжке. В случае более равномерного растяжения до 450% (левая часть рис. 3, б) также имеется некоторое расширение рефлексов. Большое азимутальное размытие рефлексов свидетельствует о меньшей степени ориентации цепей, чем в случае резкого растяжения. При растяжении на 900% (через вторую «шейку») степень ориентации цепей наиболее высокая, имеется расширение рефлексов.

Процесс сокращения растянутой на 450% пленки полиэтилена (рис. 1, ж) можно проследить на рис. 1, з, и. Аналогично сокращается пленка, растянутая на 600—900%. После прогрева образца в свободном состоянии при 108° длинные структуры растянутой пленки в значительной степени сокращаются (рис. 1, з). Менее сокращенными оказываются обычно концы сферолитов, расположенные параллельно направлению вытяжки. Остаточное удлинение пленки составляет в этом случае 100%. После дальнейшей усадки пленки при 112° в круглых структурах появляются малтийские кресты (рис. 1, и). Ветви их несколько сведены в направлении вытяжки, что обычно характерно для пленок, растянутых на несколько процентов. Действительно, нами установлено, что остаточное удлинение в пленке составляет 5—10%. Таким образом, деформация сфе-

* Рентгенографические данные, полученные нами для растянутых пленок с крупными сферолитами, согласуются с данными ряда других авторов по исследованию процессов растяжения полиэтиленовых моноволокон и толстых пленок с мелкой структурой, неразрешаемой в поляризационном микроскопе [8, 9].

ролитной пленки полиэтилена в подавляющей степени является обратимой.

Рентгенограммы полиэтилена на первых стадиях сокращения пленки при прогреве до 70—95° дают картину, характерную для случая обычной ориентации (ось С параллельна направлению растяжения), однако ориентация несколько ухудшена по сравнению с исходной. После сокращения пленки при нагреве до 95—100° появляется предпочтительный наклон оси цепных молекул относительно направления вытяжки. При нагреве до 105—110° наблюдается перпендикулярная ориентация оси С (ось А расположена параллельно направлению вытяжки). При прогреве до 112° в пленке отсутствует преимущественное направление цепей, что отвечает возврату к исходной сферолитной структуре.

Таким образом, при изучении растяжения и сокращения пленок полиэтилена с крупными сферолитами рентгенографическим и микроскопическим методами подтверждено, что ориентация является обратимым процессом. Имеющиеся сведения по сокращению растянутых моноволокон и толстых пленок полиэтилена показывают, что обратимый характер растяжения наблюдается и для образцов полиэтилена с мелкой структурой, не разрешаемой в поляризационном микроскопе [8, 10, 11].

В этой связи мы считаем, что при растяжении полиэтилена не происходит полного разрушения исходных структур. По-видимому, процессы ориентации связаны в большой степени со скольжением и разворотом отдельных структурных элементов, приводящим к коренной перестройке или к разрушению высших структур с сохранением в значительной мере простейших структурных элементов. Связи между этими элементами не разрушаются в процессе растяжения, и прежняя структура восстанавливается при сокращении растянутых образцов.

На основании полученных нами результатов, а также данных по изучению строения и растяжения ряда полимеров [12—15] мы можем представить переход сферолитов полиэтилена в ориентированное состояние в виде сложного многоступенчатого процесса.

Растяжение до 100—120% (однородное растяжение сферолитов) происходит через скольжение и разворот относительно крупных структурных единиц—пластинок, из которых построена радиальная фибрilla сферолита. Так как большие изменения в величине двулучепреломления наблюдаются в радиальных фибрillах сферолита, расположенных в направлении вытяжки (см. рис. 2), можно предположить, что в этих фибрillах пластиинки, вначале расположенные своими длинными осями перпендикулярно длине фибрillы, постепенно разворачиваются в направлении вытяжки. В радиальных фибрillах сферолита, расположенных перпендикулярно направлению вытяжки, пластиинки претерпевают в основном сдвиги и скольжения в направлении силового поля. Разворот пластинок затрудняется, когда угол между осью пластиинки и направлением растяжения достигает 14°. Согласно рис. 2, таков минимальный угол отклонения оси молекулы от направления вытяжки (длинные оси пластинок, как мы полагаем, совпадают с осями цепных молекул).

При увеличении растягивающего усилия пластиинка, по-видимому, распадается на составляющие ее более мелкие структурные элементы. При резкой шейке (рис. 3, а) такой распад, вероятно, сопровождается разрывом на части этих мелких структурных элементов, что следует из большой диффузности рефлексов на рентгенограммах. В случае нерезкой шейки эти элементы в большей степени сохраняются до следующего этапа растяжения — второй шейки (рис. 3, б), когда они также, вероятно, распадаются на части. Такой распад структур можно представить не как обычный «обрыв» или «разлом» структуры [16], а как растяжение складки цепей в месте разрыва. Хотя часть цепей распрямляется в процессе вытяжки, значительное количество их может оставаться сложенными даже в высокоориентированной пленке.

Выводы

1. Методами оптической микроскопии и рентгенографии изучены процессы растяжения и сокращения сферолитов в пленках полиэтилена.
2. Установлен обратимый характер деформации сферолитов полиэтилена.
3. Рассмотрен процесс растяжения сферолитов полиэтилена с точки зрения многоступенчатого механизма деформации структур.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.
2. F. H. Müller, K. Jäckel, Makromolek. chem., 9, 97, 1953.
3. А. Е. Громов, А. И. Слудкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 247.
4. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. К аргин, Высокомолек. соед., 6, 1132, 1964.
5. Г. П. А ндрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. К аргин, Докл. АН СССР, 150, 331, 1963.
6. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 169, 1407, 1964.
7. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 1562, 1964.
8. A. Keller, J. Polymer Sci., 15, 31, 1955.
9. R. S. Stein, F. H. Norris, J. Polymer Sci., 21, 381, 1956.
10. W. M. D. B ryan t, J. Polymer Sci., 2, 547, 1947.
11. A. Brown, J. Appl. Phys., 20, 552, 1949.
12. Д. Н. Б орт, К. С. М инскер, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. К аргин, Докл. АН СССР, 145, 787, 1962.
13. C. W. Bunn, A. J. Cobb old, R. P. Palmer, J. Polymer Sci., 28, 365, 1958.
14. V. Peck, W. Kaye, J. Appl. Phys., 25, 1465, 1954.
15. C. J. Speerchneider, C. H. Li, J. Appl. Phys., 33, 1871, 1962.
16. A. Keller, J. Polymer Sci., 21, 363, 1956.

THE STRETCHING AND CONTRACTION OF POLYETHYLENE FILMS OF SPHERULITE STRUCTURE

V. A. Kargin, V. I. Selikhova, G. S. Markova

Summary

The stretching and contraction of spherulites in polyethylene films have been investigated by optical microscopy X-ray methods. It has been shown that the stretching process is of a stepwise character. On contraction of the stretched film the deformation of the spherulites has been found to be reversible. It has been suggested that the orientation process is associated with fundamental reforming or with breakdown of the higher structures, whereas the simpler structural elements are retained to a large extent.
