

УДК 678.742:678.01:53

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ШЕЙКИ В ОРИЕНТИРОВАННОМ
ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Л. И. Надарейшили, Т. П. Маградзе

Растяжение кристаллических полимеров, как известно, может осуществляться с образованием шейки. Возникновение шейки представляет большой интерес, поскольку достигаемая при этом структурная анизотропия приводит к существенному изменению механических свойств. В ранних работах структурное исследование процессов деформации, сопровождающееся образованием шейки, в основном сводилось к изучению изменения габитуса образца и молекулярного упорядочения в нем. После обнаружения в полимерах сложных надмолекулярных структур, размеры которых на несколько порядков превосходят размеры молекулярных цепей, стало очевидным, что полимеры являются гетерогенными системами. В связи с этим большое значение приобрело изучение поведения отдельных надмолекулярных образований при деформации. Была установлена тесная взаимосвязь между характером надмолекулярных структур и механическими свойствами полимеров. Обзор этих исследований дан в работе [1].

При деформации кристаллическая структура претерпевает существенное изменение. Поскольку процесс кристаллизации надмолекулярных структур является многоступенчатым, то их превращение при деформации также происходит ступенчато и в зависимости от условий может осуществляться на разных уровнях. Для изучения закономерностей, управляющих этими превращениями, применяются методы с различной чувствительностью, позволяющие судить о характере изменения сферолитов (или надсферолитных образований), более мелких структурных элементов (фибрилл и плоскостей) и, наконец, взаимного порядка в расположении макромолекулярных цепей. В конечном итоге эти исследования должны привести к пониманию полного механизма структурных превращений в процессе деформации полимеров.

Определенную информацию в этом отношении можно получить при исследовании ориентированных полимеров, где заранее заданная ориентация фибриллярных структур облегчает прослеживание за их изменением в процессе деформации.

В настоящей работе приводятся результаты микроскопических наблюдений, на основе которых предложен механизм образования шейки в полиэтилене низкого давления (ПЭ, характеристическая вязкость $[\eta] = 0,8$ в *n*-ксилоле при 81°), предварительно деформированного до полного образования шейки (скорость растяжения 10 мм/мин при 50°). Предварительная деформация соответствовала горизонтальному участку на графике зависимости напряжение — деформация для кристаллических полимеров. Вторичное растяжение производили при комнатной температуре. Опыты

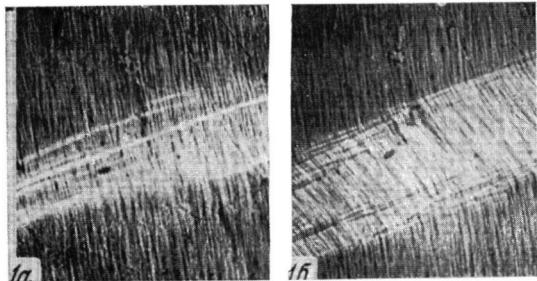


Рис. 1. Возникновение (а) и расширение (б) переориентированного участка *A*-линии ($\times 50$).
Здесь и на последующих рисунках направление первичного растяжения — вертикальное, вторичного — горизонтальное

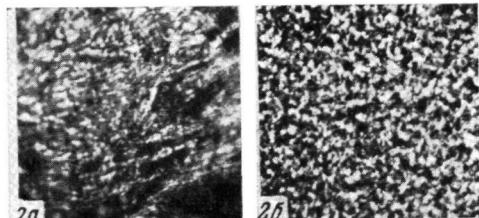


Рис. 2. Микрофотографии пленок ПЭ низкого давления:
а — изотропная ($\times 170$); б — полученная после двукратного взаимно перпендикулярного растяжения ($\times 340$)

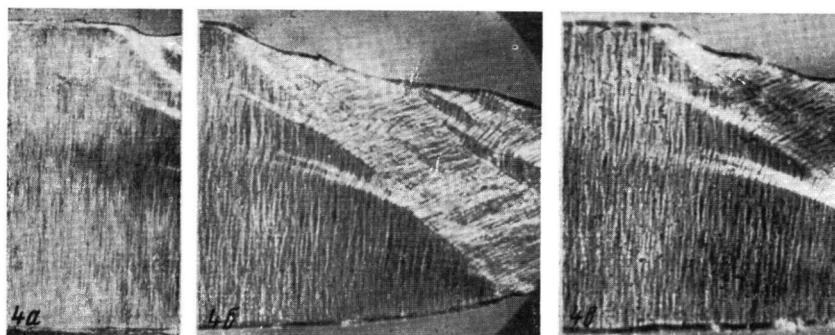


Рис. 4. Возникновение (а) и развитие шейки (б, в) путем согласованного разворота (сдвига) ориентированных фибрillлярных структур в направлении вторичного растяжения ($\times 47$)

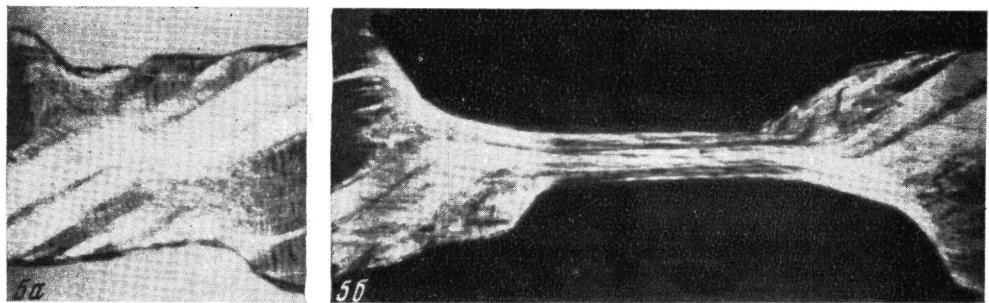


Рис. 5. Несимметричное возникновение (*a*) и развитие шейки (*b*), вызванное сдвигом *A*-линий ($\times 20$)

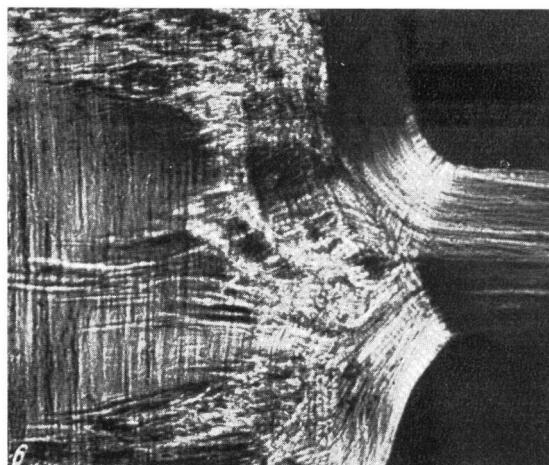


Рис. 6. Переход анизотропной структуры путем рекристаллизации сначала в изотропную (область перед шейкой), а затем снова в анизотропную (в шейке) ($\times 170$); см. также рис. 3

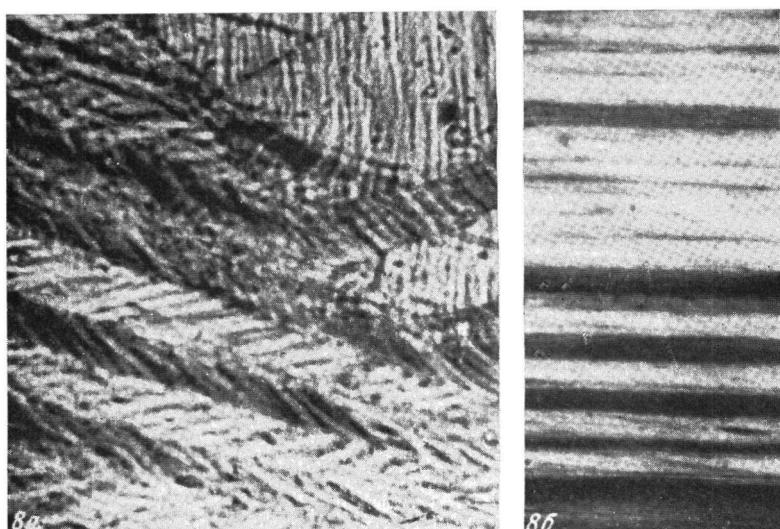


Рис. 8. Зигзагообразно ориентированная фибрillярная структура (*a*), образованная по схеме, данной на рис. 7, и те же структуры в шейке (*b*) при больших удлинениях образца ($\times 178$)

проводили с мелкосферолитными пленками, полученными путем расплавления полимера при 220° и дальнейшего охлаждения его до комнатной температуры.

Результаты и их обсуждение

Ориентированные образцы ПЭ при непосредственном наблюдении в поляризационном микроскопе растягивали вторично в перпендикулярном направлении относительно первичной деформации.

Ранее на ряде полимеров было показано, что при взаимно перпендикулярных последовательных растяжениях шейка образуется только два раза [2, 3]. Третье и четвертое растяжения происходят без образования шейки. Это положение оказалось справедливым и для ПЭ.

При вторичном наложении механического силового поля ориентированный ПЭ вначале растягивается как одно целое. Затем, прежде чем образуется шейка, возникают переориентированные участки в виде линий под углом $\alpha = 17-35^{\circ}$ к оси образца (рис. 1, а). Преимущественное значение $\alpha = 23-26^{\circ}$. Для удобства описания дальнейшей картины деформации назовем эти переориентированные области *A-линиями*. Размеры *A-линий* по мере растяжения образца увеличиваются. Часто они расположены непараллельно друг к другу и образуют сетку. При совмещении *A-линий* с направлением поляризации света происходит гашение. Это указывает на то, что ориентация кристаллической структуры в *A-линии* или совпадает с направлением *A-линии*, или перпендикулярна к нему. Из рассмотрения достаточно широких *A-линий* следует, что их возникновение является результатом сдвига пленки, приводящего к такому согласованному изменению ориентации кристаллических фибрillлярных структур, при котором их направление становится перпендикулярным к оси *A-линии*. Следовательно, угол разворота кристаллических фибрillлярных структур в *A-линиях* также равен α . В *A-линии* по мере ее расширения фибрillлярная структура отклоняется от перпендикулярного направления и приближается к оси вторичного растяжения (рис. 1, б). Так как $\alpha = 23-26^{\circ}$, то это означает, что в результате сдвига фибрillлярная структура располагается относительно силовой линии под углом, близким к $64-67^{\circ}$, и такой разворот структуры приводит к ослаблению растягивающего усилия в образце.

Возникновение *A-линий* отмечено в работе [4]. По данным этих авторов, *A-линия* всегда возникает под углом 30° к оси образца. Однако, в противоположность утверждению авторов, непосредственное измерение угла возникновения *A-линий* на фотографиях, полученных ими, показывает, что для α наблюдается довольно широкий разброс. Предпочтительную ориентацию кристаллических структур в механическом силовом поле наблюдали и другие авторы. При исследовании изотропных образцов было установлено, что наиболее вероятный угол поворота кристаллов полиэтилена составляет 27° [5, 6], однако и это значение считается неокончательным [7].

После возникновения и расширения *A-линий* или одновременно с ними в образцах под любыми углами к оси вторичного растяжения возникают в виде линий переориентированные участки иного характера, площадь которых по мере дальнейшего растяжения постепенно увеличивается. В отличие от исходной ориентированной структуры, в поляризованном свете эти участки не имеют положения преимущественного гашения. Морфология структуры в этих участках напоминает изотропную мелкосферолитную структуру (рис. 2). Поэтому можно предположить, что кристаллические структуры в них расположены произвольно, т. е. они являются структурно изотропными. Возникновение такого изотропного участка, по-видимому, должно происходить вследствие дезориентации анизотропной кристаллической структуры по принципиальной схеме (рис. 3, а, б). Такой переход

исходной анизотропной структуры в изотропное состояние должен рассматриваться как рекристаллизация, происходящая, по крайней мере, на надмолекулярном уровне.

Как известно, перемещение крупных надмолекулярных структур может распространяться и на отдельные молекулы, что приводит к полной аморфизации образца [8, 9]. Выше температуры стеклования за пределами зоны аморфизации вещество вновь кристаллизуется и образует не обязательно исходную кристаллическую решетку. В частности, на примере полиэтилена, содержащего триклиническую форму кристаллов, установлено,

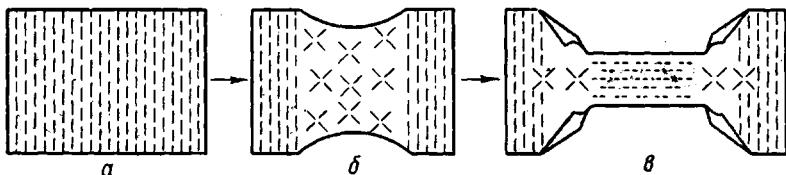


Рис. 3. Принципиальная схема процесса рекристаллизации ориентированной сферолитной структуры (штрихом) и образование шейки в анизотропных пленках ПЭ низкого давления (не учитывается превращение фибрill, составляющих сферолиты):
 а — анизотропная пленка; б — образование изотропной области и сужение образца;
 в — возникновение новой ориентации в шейке

что растяжение вызывает переход этих кристаллов в орторомбическую форму [10]. Вопрос о том, произойдет плавление или нет, зависит от многих факторов (количество тепла, выделенного за счет работы растяжения, форма, размер и совершенство кристаллических структур, температура и скорость растяжения и т. д.). Мы не располагаем данными, позволяющими судить о том, как глубоко проходит рекристаллизация в нашем случае и происходит ли при этом фазовый переход. Что касается рекристаллизации на надмолекулярном уровне, то этот факт прямо следует из микроскопических наблюдений.

Дальнейшее приложение силы (после возникновения *A*-линии или изотропных участков) приводит к сужению образца — возникает шейка. По нашим наблюдениям, можно выделить три основных случая образования шейки.

1. *A*-линия распространяется до свободных (не заключенных в зажимы) краев пленки. В том месте, где *A*-линия выходит на край пленки, образец сужается (рис. 4, а). Дальнейшее расширение *A*-линии, т. е. поворот исходной анизотропной структуры, вызывает развитие шейки (рис. 4, б и в). Таким образом, возникновение и развитие шейки может быть обусловлено согласованным разворотом кристаллических фибрill в направлении растяжения.

2. Если достаточно широкая *A*-линия распространяется до краев пленки, заключенных в зажимы (рис. 1, б), то шейка образуется по-иному. По мере приложения силы в середине пленки *A*-линия претерпевает сдвиг, и в этой области ее направление совпадает с направлением растяжения (рис. 5, а). Разворот кристаллической структуры в середине пленки к направлению растяжения вызывает несимметричное сужение образца, и эта несимметричность (рис. 5, б) сохраняется почти до самого разрыва пленки. Описанную картину возникновения шейки особенно легко наблюдать, когда угол между направлениями исходной ориентации и вторичного растяжения отклоняется от 90° на 2—3°.

3. Переход анизотропной структуры в изотропную по схеме, данной на рис. 3, также приводит к сужению образца. В отличие от вышеописанного второго случая, сужение образца происходит симметрично. При дальнейшем растяжении изотропная структура в шейке снова переходит в

анизотропную. Ширина шейки постепенно уменьшается и наконец принимает постоянный размер. В процессе развития шейки напряжение концентрируется в изотропном участке, находящемся в широкой части образца непосредственно перед шейкой (рис. 3, *a* и рис. 6), в результате чего происходит загибание краев пленки (рис. 3, *b*).

Все три вышеописанных механизма возникновения шейки могут осуществляться одновременно, что приводит к сложной картине распределения напряжений и преобразования исходной анизотропной структуры. Следует, однако, заметить, что наиболее общим и часто повторяющимся является третий случай возникновения шейки, поскольку изотропные области образуются всегда, хотя иногда, как это наблюдали в двух случаях, не они обуславливают характер возникновения и развития шейки.

Таким образом, при растяжении анизотропных пленок полиэтилена образование шейки может осуществляться либо поворотом фибрillлярных

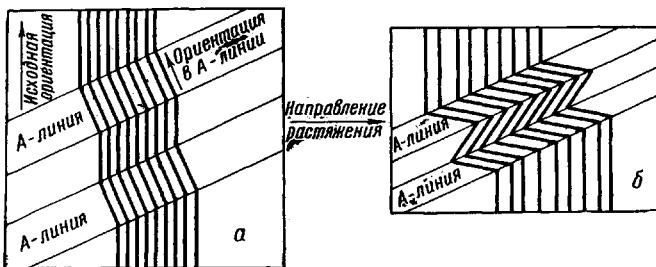


Рис. 7. Схема образования зигзагообразной ориентации путем сдвига фибрillлярных структур:

a — образец с параллельными *A*-линиями; *б* — одновременно с разворотом фибрillов в *A*-линиях происходит разворот фибрillов в области, находящейся между *A*-линиями, но в противоположную сторону

кристаллических структур к направлению вторичного растяжения, либо в результате рекристаллизации, происходящей на надмолекулярном уровне и заключающейся в предварительном переходе исходной анизотропной структуры сначала в изотропную, а затем снова в анизотропную, но уже совпадающую с направлением вторичного растяжения. В обоих случаях происходит разворот структуры: в первом — согласованный, во втором — несогласованный. Согласованный разворот ориентированной кристаллической структуры происходит путем деформации сдвига. Это особенно легко проследить при близко примыкающих параллельных *A*-линиях. Деформация происходит по схеме, данной на рис. 7. Кристаллические фибрillлярные структуры, складываясь, принимают зигзагообразную ориентацию (рис. 8, *a*). Следует заметить, что такая ориентация может сохраняться в шейке и при больших степенях вытяжки (вплоть до разрыва образца). Представленная на рис. 8, *б* микрофотография показывает, что в шейке существуют параллельно расположенные чередующиеся светлые и темные области, образованные в результате сдвига по вышеуказанной схеме, которые вследствие различной ориентации кристаллических структур в поляризованном свете имеют различные положения погасания.

Объяснения образования шейки в анизотропных образцах ПЭ путем разворота фибрillлярных структур, по нашему мнению, следует также из того факта, что в процессе образования шейки толщина пленок уменьшается в среднем только в два раза (согласно работе [4], толщина остается неизменной), а ширина — в 8—10 раз (при растяжении изотропных образцов толщина уменьшается в 4—5 раз, а ширина — в 2—2,5 раза).

Как отмечалось выше, при взаимно перпендикулярных последовательных растяжениях шейка образуется только два раза. Последующие растяжения происходят без образования шейки, хотя фибрillлярные структу-

ры могут разворачиваться и в этом случае [2, 3]. Этот факт, на первый взгляд, опровергает предложенный нами механизм образования шейки посредством разворота кристаллических структур. Разрешение этого противоречия следует искать в учете структурных изменений, имеющих место при растяжении полимеров.

Двукратное растяжение во взаимно перпендикулярных направлениях приводит к ориентации надмолекулярных структур путем сложных превращений сферолитов и составляющих их фибрилл (например [1–12]). Такой ориентированный полимерный материал, как известно, обладает большей структурной однородностью. Большая однородность системы и уменьшение подвижности структурных элементов в результате механического стеклования обуславливает равномерное распределение напряжения, и, таким образом, исключается возможность концентрирования растягивающего усилия в определенных участках образца, что является необходимым условием образования шейки. По этой причине не происходит локального изменения структуры путем рекристаллизации или сдвига, и образец растягивается как одно целое, т. е. без образования шейки.

Характер образования шейки диктуется условиями опыта и морфологией надмолекулярных структур. Поэтому даже в пределах одного ПЭ шейка, по-видимому, может возникать и по другим механизмам.

Выводы

1. Отмечена предпочтительная ориентация кристаллических фибрillлярных структур полиэтилена низкого давления в силовом поле. Наиболее вероятный угол разворота структур к оси вторичного растяжения равен 23–26°.
2. Предложен механизм образования шейки в одноосно ориентированном полиэтилене низкого давления. Шейка образуется в результате: а) сдвига кристаллических фибрillлярных структур, б) рекристаллизации на надмолекулярном уровне, заключающейся в переходе анизотропной кристаллической структуры сначала в изотропную, а затем снова в анизотропную, но уже совпадающую с направлением растяжения. При этом надмолекулярные образования претерпевают глубокие структурные изменения.
3. В структурнооднородных, механически застеклованных полимерах (получающихся при разрушении и ориентации надмолекулярных структур путем двукратного взаимно перпендикулярного растяжения) ввиду равномерного распределения растягивающего напряжения не происходит локального изменения структуры, и образец растягивается как одно целое, т. е. без образования шейки.

Институт кибернетики
АН ГрузССР

Поступила в редакцию
4 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
2. Л. И. Надарейшили, Диссертация, 1964.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 169, 1964.
4. K. Richard, E. Gauß e, Kunststoffe, 46, 262, 1956.
5. S. Krimm, J. Appl. Phys., 23, 287, 1952.
6. I. I. Point, J. Chem. Phys., 50, 76, 1953.
7. A. Keller, J. Polymer Sci., 15, 31, 1955.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1325, 1953.
9. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, 125, 118, 1959.
10. P. W. Teage, D. R. Holmes, J. Polymer Sci., 24, 496, 1957.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Ю. Царевская, Докл. АН СССР, 168, 143, 1966.
12. И. Ю. Царевская, Диссертация, 1966.

ABOUT MECHANISM OF «NECK» RISING IN ORIENTED POLYETHYLENE

L. I. Nadareishvili, T. P. Magradze

S u m m a r y

Deformation of fine-spherulitic films of low pressure polyethylene in direction perpendicular to axis of primary deformation was studied. As a result of shear oriented fibrillar structure turns to the axis of secondary elongation on the most probable angle 23—26°. Following turning results in neck rising. Neck can also be formed by recrystallization of supermolecular structures in the following way. Initial anizotropic structure transfers to isotropic (region in wide part of the sample just before neck) and then into anizotropic (in neck) coinciding with elongation axis. At successive mutually perpendicular elongation neck is formed only twice (e. g. low pressure polyethylene, isotactic polypropylene [2], guttapercha [3]). The reason is explained with rising of structural homogeneous, mechanically vitrified polymers (after two perpendicular elongations with degradation and orientation of supermolecular structures) where stress distribution is uniform, local structure changes do not occur and the sample is elongated as whole without neck rising.
