

УДК 541.64:539.3

СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ИЗМЕНЕНИЯМИ
И ХАРАКТЕРОМ КРИВОЙ НАПРЯЖЕНИЕ – ДЕФОРМАЦИЯ
ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

В. И. Герасимов, В. Д. Смирнов

Одновременно с получением деформационной кривой $\sigma - \epsilon$ при одноосном растяжении полизтилена низкой плотности проведены структурные исследования на рентгеновской установке для скоростной регистрации дифракционных картин в больших и малых углах. Показано, что при преобразовании исходной сферолитной структуры в фибрillярную включение в деформационный процесс сначала сферолитов, а затем ламелей сопровождается появлением резких перегибов на деформационной кривой при соответствующих значениях удлинений образца полимера.

При одноосном растяжении кристаллических полимеров напряжения, возникающие в образцах, изменяются определенным образом в зависимости от деформации, сохраняя общие черты для различных видов полимеров. Характер этой зависимости описывается изотермой растяжения, схема которой показана на рис. 1. В целом ряде работ [1–8] имеется подробное описание наиболее характерных элементов этой кривой. Обычно на кривой выделяются три участка. На первом участке напряжение почти линейно возрастает с растяжением. Эта область характеризуется в основном упругими деформациями; растяжение образца происходит равномерно по всей длине. При переходе ко второму участку на кривой наблюдается резкий излом, после которого напряжения практически не зависят от деформации. Этот интервал деформаций соответствует образованию и развитию «шейки», т. е. резкому уменьшению сечения образца. После того как весь образец переходит в шейку, на третьем участке графика начинается дальнейший рост напряжений, продолжающийся до разрыва образца. Характер изменения напряжений в полимерных образцах при деформации определяется преобразованием структуры полимеров на различных масштабных уровнях. В настоящее время имеется большое число работ, в которых методами оптической [9–13] и электронной [10, 14–19] микроскопии, дифракции поляризованного света [20–23], рассеяния рентгеновых лучей в больших и малых углах [10, 24–31] изучены структурные преобразования как целых сферолитов, так и переходы ламеллярной структуры в фибрillярную и ориентация кристаллов в деформируемых образцах. Рассмотрим подробнее результаты, полученные дифракцией рентгеновых лучей.

Схемы наиболее типичных рентгенограмм в больших и малых углах приведены на рис. 2. Исходный сферолитный образец характеризуется изотропным распределением интенсивности рентгеновского рассеяния по дебаевским кольцам в больших и малых углах (рис. 2, а). При незначительных удлинениях возникает ориентация кристаллов со следующим положением основных рефлексов (рис. 2, б). Рефлексы (110) образуют четыре дуги, расположенные под некоторым углом к экватору рентгенограммы, а рефлексы (200) – широкую дугу, пересекающую экватор.

Обычно такое распределение рефлексов соответствует текстуре кристаллитов, ось которой лежит в плоскости bc кристаллической ячейки [32]. На малоугловой рентгенограмме кольцевой рефлекс трансформируется в рассеяние типа «восьмерки» (рис. 2, б). Дальнейшее увеличение деформации приводит к приближению рефлексов (110) и (200) в больших углах к экватору (ориентация кристаллитов приближается к c -текстуре). На малоугловой рентгенограмме наряду с рефлексами от деформированного сферолита появляется рассеяние от фибрillлярной системы в виде двух штрихов на меридиане (рис. 2, в). Эта область деформаций соответствует началу формирования шейки на образце. Для полностью сформированной шейки

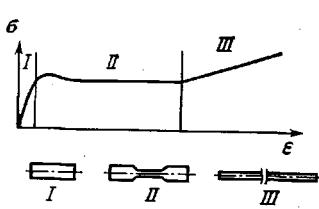


Рис. 1

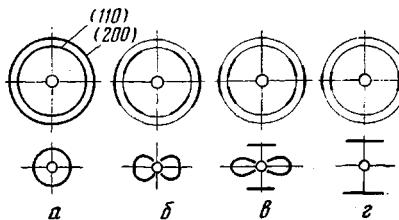


Рис. 2

Рис. 1. Схема кривой растяжения кристаллических полимеров (внизу показан вид образцов, соответствующих различным участкам кривой)

Рис. 2. Схема расположения рефлексов на рентгенограммах в больших (вверху) и малых (внизу) углах от образцов ПЭ, деформированных на различную величину (а-г см. текст)

на рентгенограммах в больших углах имеются рефлексы, соответствующие c -текстуре кристаллитов, а в малых — только на меридиане, характеризующие фибрillлярную структуру (рис. 2, г).

Несмотря на то, что последовательность рентгенограмм, характеризующих структурные переходы при одноосной вытяжке полимерных образцов, известна, строгое отнесение их к соответствующим точкам диаграммы растяжения не проведено. Это связано с тем, что обычные методы рентгенографии из-за необходимости больших экспозиций, как правило, не могут быть использованы одновременно с проведением механических испытаний образцов. Применение в последнее время электронно-оптических преобразователей для регистрации и усиления рентгеновского излучения [33–36] позволяет значительно сократить времена экспозиций, необходимые для получения рентгенограмм, и проводить рентгеновские исследования непосредственно в процессе нагружения образцов. Результаты таких исследований обсуждаются в данной работе.

В работе использовали промышленный разветвленный полиэтилен низкой плотности. Образцы в виде брусков размерами $4 \times 4 \times 60$ мм³ получали формированием под давлением из расплава при 160°. Уменьшение температуры до комнатной происходило за счет естественного охлаждения. Структура исходных образцов характеризовалась наличием сферолитов диаметром 5–7 мкм и большого периода 125 Å. Образцы для деформации зажимали в специальной рамке, помещенной на рентгеновской установке [36]. Растяжение производили обоими держателями одновременно, так что центр образца при этом не перемещался и находился на оптической оси рентгеновской камеры. При получении рентгенограмм использовали рентгеновский электронно-оптический преобразователь (РЭОП), позволяющий сократить время экспозиции до 10 и 20 сек. соответственно при получении рентгенограмм в больших и малых углах. Деформирование образцов проводили при комнатной температуре со скоростью 0,8 мм/мин. при начальной длине образца 35 мм. Для определения изменений размеров образца при деформации и релаксации в зоне прохождения рентгеновского пучка на образец наносили сетку, расстояние между штрихами которой измеряли катетометром.

Одноосное растяжение образцов. В данной работе в основном была изучена область перехода от первого ко второму участкам деформационной кривой $\sigma - \epsilon$ (рис. 1), поскольку именно в этой области происходят основ-

ные изменения в структуре при деформации изотропных кристаллических полимеров. На рис. 3 показана изотерма растяжения для исследуемых образцов. Во время получения этой кривой производили съемку рентгенограмм в больших и малых углах. Так как экспозиции при получении рентгенограмм составляли не более 20 сек., а скорость деформации не превышала 0,04%/сек., изменения в структуре в процессе съемки были незначительными. Из серии полученных рентгенограмм выбрали наиболее важные для описания структурных превращений (рис. 4). На деформационной кривой (рис. 3) кружками отмечены деформации, для которых были получены рентгенограммы рис. 4 (см. вкл., к стр. 1032).

Анализ рентгенограмм позволяет заключить следующее. Исходный сферолитный образец характеризуется изотропным распределением интенсивности по дебаевским кольцам на рентгенограммах в больших и малых углах (рис. 4, снимок 1). Ориентация рефлексов на рентгенограммах практически отсутствует до деформаций 10% (рис. 3, точка 2). Это свидетельствует об отсутствии в образцах при данных деформациях преимущественной ориентации кристаллографических осей и ламелей, образующих сферолит; сферолиты не меняют заметно своей первоначальной формы. Рентгенографические данные хорошо согласуются с результатами, полученными оптической микроскопией [13] и рассеянием поляризованного света [20], которые также указывают на практическую неизменность формы сферолитов на начальном участке деформационной кривой. В интервале деформаций 0–10% напряжения возрастают по закону, близкому к линейному.

Начиная с удлинений 10%, деформационная кривая резко меняет свой наклон. Участок перегиба кривой между точками 2 и 3 (рис. 3) характеризуется появлением заметной ориентации рефлексов на рентгенограммах как в больших, так и в малых углах (рис. 4, снимок 3). Полученные рентгенограммы соответствуют схемам, приведенным на рис. 2, б. Наличие на малоугловых рентгенограммах рассеяния в виде «восьмерки» только от ориентированных определенным образом ламелярных структур [31] позволяет заключить, что на этой стадии деформации происходит изменение формы сферолитов без существенного нарушения целостности образующих их элементов (ламелей). Оптическая и электронная микроскопия [10] и метод дифракции поляризованного света [21] показывают, что рентгенограммам типа рис. 4 (см. вклейку к стр. 1032), снимок 3 соответствуют сферолиты, имеющие форму эллипсоидов, вытянутых вдоль направления растяжения. Ориентация отдельных ламелей и макромолекул в них для различных областей сферолита на рассматриваемых стадиях деформации исследована в большом числе работ [25, 29, 31, 37–40].

Увеличение деформации от 20 до 60% (переход от точки 3 к точке 4, рис. 3) не меняет характера рентгенограмм и приводит лишь к незначительному сближению рефлексов (110) и (200) в больших углах к экватору рентгенограммы, а в малых – к вытягиванию «восьмерки» в направлении, перпендикулярном направлению ориентации, при этом происходит дальнейшая деформация сферолитов как целого. Напряжения на участке 3–4 (рис. 3) попрежнему возрастают, но значительно медленней, чем на участке 1–2, указывая на существенное уменьшение жесткости полимера.

В области деформаций 60% на кривой σ—ε (рис. 3) наблюдается еще один излом, после которого напряжения начинают спадать вплоть до де-

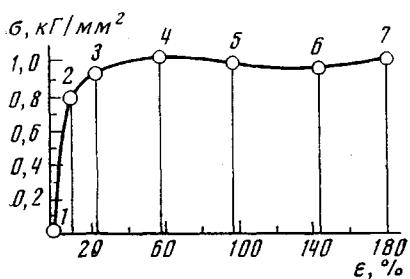


Рис. 3. Диаграмма растяжения образцов ПЭ. Кружками отмечены значения деформаций, при которых были получены рентгенограммы рис. 4

ролитов на начальном участке деформационной кривой. В интервале деформаций 0–10% напряжения возрастают по закону, близкому к линейному.

Начиная с удлинений 10%, деформационная кривая резко меняет свой наклон. Участок перегиба кривой между точками 2 и 3 (рис. 3) характеризуется появлением заметной ориентации рефлексов на рентгенограммах как в больших, так и в малых углах (рис. 4, снимок 3). Полученные рентгенограммы соответствуют схемам, приведенным на рис. 2, б. Наличие на малоугловых рентгенограммах рассеяния в виде «восьмерки» только от ориентированных определенным образом ламелярных структур [31] позволяет заключить, что на этой стадии деформации происходит изменение формы сферолитов без существенного нарушения целостности образующих их элементов (ламелей). Оптическая и электронная микроскопия [10] и метод дифракции поляризованного света [21] показывают, что рентгенограммам типа рис. 4 (см. вклейку к стр. 1032), снимок 3 соответствуют сферолиты, имеющие форму эллипсоидов, вытянутых вдоль направления растяжения. Ориентация отдельных ламелей и макромолекул в них для различных областей сферолита на рассматриваемых стадиях деформации исследована в большом числе работ [25, 29, 31, 37–40].

Увеличение деформации от 20 до 60% (переход от точки 3 к точке 4, рис. 3) не меняет характера рентгенограмм и приводит лишь к незначительному сближению рефлексов (110) и (200) в больших углах к экватору рентгенограммы, а в малых – к вытягиванию «восьмерки» в направлении, перпендикулярном направлению ориентации, при этом происходит дальнейшая деформация сферолитов как целого. Напряжения на участке 3–4 (рис. 3) попрежнему возрастают, но значительно медленней, чем на участке 1–2, указывая на существенное уменьшение жесткости полимера.

В области деформаций 60% на кривой σ—ε (рис. 3) наблюдается еще один излом, после которого напряжения начинают спадать вплоть до де-

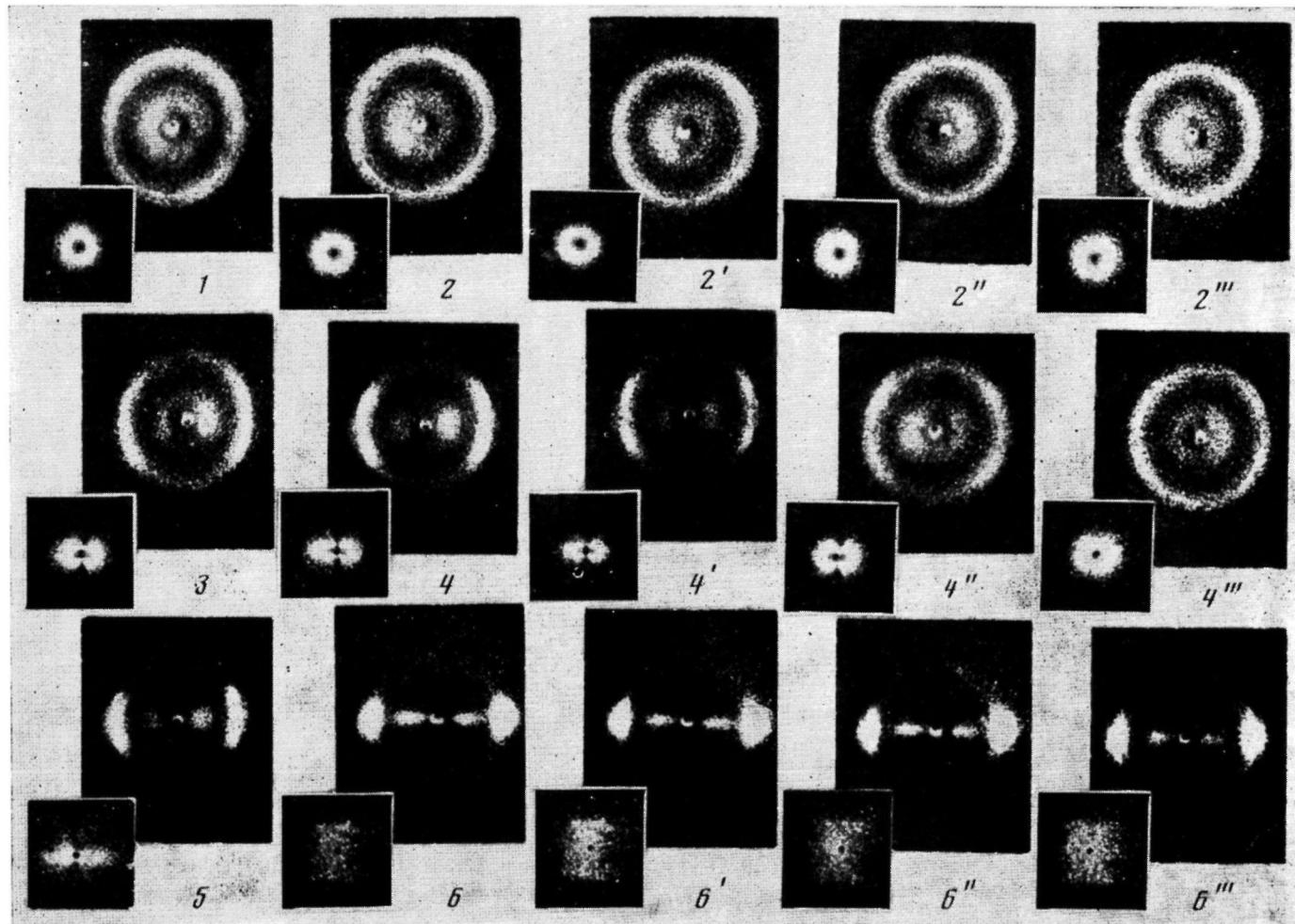


Рис. 4. Рентгенограммы в больших и малых углах, полученные в процессе растяжения сферолитных образцов ПЭ. Цифры под рентгенограммами соответствуют цифрам на рис. 3, рентгенограммы, отмеченные цифрами с индексами, характеризуют структурные изменения при релаксации напряжений и релаксации длины образцов и соответствуют цифрам на рис. 5. Три штриха соответствуют образцам, отрелаксировавшим в свободном состоянии при комнатной температуре 12 час.

формаций $\sim 140\%$. В интервале деформаций 60–140% на образце начинает образовываться макрошайка. На рентгенограммах в больших углах рефлексы (110) и (200) собираются на экваторе, указывая на образование c -текстуры кристаллов. На малоугловых рентгенограммах наряду с рефлексами от деформированных сферолитов появляется рассеяние на меридиане от фибрillлярной структуры (рис. 4, снимок 5). По мере увеличения деформации доля фибрillлярной структуры увеличивается, и при удлинении 140% образец обладает почти полностью фибрillлярной структурой, характеризуемой c -текстурой кристаллитов и большим периодом, направленным вдоль оси фибрill (рис. 4, снимок 6). Появление на малоугловых рентгенограммах рефлексов фибрillлярного типа и исчезновение рефлексов слоевого типа [24–31], уменьшение поперечных размеров кристаллитов [41] и исчезновение четырехлепестковой картины в рассеянии поляризованного света [42] показывает, что образование фибрillлярной структуры сопровождается разрушением ламелей, входящих в состав исходных сферолитов. Деформирование образцов $>140\%$ вплоть до предельных степеней вытяжек (500–600%) не меняет характера рентгенограмм в больших и малых углах, поэтому эти рентгенограммы на рис. 4 не приведены.

Релаксация напряжений в образцах при постоянной длине и в свободном состоянии. Кроме процесса деформации, в данной работе изучали структурные переходы, происходящие в образцах при релаксации напряжений в изометрических условиях и при снятии нагрузок (рис. 5). Для этого образцы деформировали на величину, соответствующую какой-либо точке h на кривой рис. 3. Затем полимер выдерживали 30 мин. при постоянной длине h' , и нагрузку уменьшали до нуля h'' . Разгруженный образец релаксировал при комнатной температуре 12 час. h'' . Рентгенограммы, характеризующие структурные изменения, происходящие при этом, приведены на рис. 4 (цифры под рентгенограммами соответствуют цифрам на рис. 3 и 5).

Рассмотрим, как меняется ориентация кристаллитов при релаксации напряжений при постоянной длине и после снятия нагрузки. Подобные измерения были проведены для деформаций, отмеченных точками 2, 4 и 6 на кривой σ — ϵ рис. 3. Образец, деформированный на 10% (рис. 5, точка 2), после получасовой выдержки (рис. 5, точка 2') начинает проявлять едва заметную ориентацию, которая исчезает сразу же после снятия нагрузки (рис. 4, снимок 2''). Естественно, изотропная структура остается и после 12 час. релаксации в свободном состоянии (рис. 4, снимок 2''''). Деформация образца, измеренная по расстоянию между зажимами, полностью соответствует локальной деформации образца в месте прохождения рентгеновского пучка, измеренной по расстояниям между метками. Остаточное удлинение полимера после 12 час. релаксации не превосходит 1%.

После удлинения образца на 60% (рис. 5, точка 4), выдерживание 30 мин. при неизменной длине (рис. 5, точка 4'), так же как и при 10% деформации, несколько улучшает исходную ориентацию. Снятие нагрузки приводит к значительному ухудшению ориентации (рис. 4, снимок 4''), а после 12 час. выдержки в свободном состоянии она полностью исчезает (рис. 4, снимок 4'''). Локальная деформация образца опять же соответ-

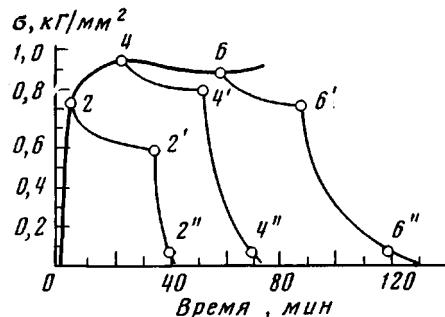


Рис. 5. Кривая, характеризующая изменение состояния образцов, при релаксации напряжений ($2', 4', 6'$) и при релаксации длины ($2'', 4'', 6''$). Точки 2, 4, 6 соответствуют точкам на рис. 3

ствует полной его деформации (растяжение происходит однородно по всей длине полимера), а остаточная деформация составляет $\sim 1\%$, т. е. удлинение, как и ориентация, практически полностью обратимы.

Иначе ведут себя полимеры, деформированные на 140% (рис. 5, точка 6). Релаксация напряжений при постоянной длине не приводит к заметному изменению ориентации кристаллитов, характера малоуглового рассеяния и большого периода (рис. 4, снимки 6 и 6'). При снятии напряжений наблюдается лишь незначительная разориентация кристаллографических осей и уменьшение большого периода от 110 (рис. 4, снимок 6') до 100 Å (рис. 4, снимки 6'' и 6''). Как уже отмечалось выше, при удлинениях 140% завершается образование шейки на образце, и деформирование начинает происходить неоднородно по его длине. Так, если общая деформация образца составляет 140%, то локальное удлинение в области шейки равно 500%. Остаточная деформация после релаксации в течение 12 час. в свободном состоянии составляет 420%. Как было показано в работах [43, 44], разориентация кристаллитов ПЭ и значительная усадка образцов, вытянутых в шейку, происходит лишь вблизи температуры плавления.

Анализ результатов, полученных в данной работе, по одновременному изучению структурных и механических характеристик деформируемых кристаллических полимеров, обладающих сферолитной структурой, позволяет выделить три различных деформационных процесса. На первом участке деформационной кривой 1–2 (рис. 3) при удлинении не наблюдается заметной ориентации кристаллитов, т. е. практически не затрагивается внутренняя структура сферолитов, а деформируются в основном межсферолитные прослойки. Участок 2–4 (рис. 3) характеризуется деформацией сферолитов, превращением их в эллипсоиды, вытянутые вдоль направления ориентации. Однако при этом не происходит существенного изменения структуры ламелей, образующих сферолит. Как было показано в данной работе, деформация, незатрагивающая целостности ламелей, полностью обратима. Наконец, на участке 4–6 (рис. 3) происходит преобразование деформированных сферолитов в фибрillлярную структуру. Этот процесс связан с разрушением и рекристаллизацией ламелей, образующих сферолиты, и характеризуется образованием шейки на образце.

Следовательно, при растяжении полимерного образца в деформационный процесс последовательно включаются все более мелкие надмолекулярные образования. Сначала деформируется в основном межсферолитный материал, а сферолиты практически не меняют своей формы. Затем происходит деформация сферолитов без разрушения их внутренней структуры (афинная деформация). После этого наступает разрушение ламелярной структуры, образующей сферолиты, и формирование фибрillлярной структуры. Вовлечение новых морфологических элементов в деформационный процесс сопровождается резким изменением механических свойств (перегибами на кривой $\sigma-\varepsilon$) деформируемых полимеров.

Таким образом, использование рентгеновской установки со скоростной регистрацией дифракционных картин в больших и малых углах позволяет детализировать и привести в соответствие структурные характеристики полимера на уровне отдельных кристаллитов и структур, характеризующихся большим периодом, с механическими свойствами того же образца.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, J. W. Hill, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1579, 1932.
2. R. B. Richards, J. Appl. Chem., 1, 370, 1951.
3. R. A. Horsley, H. A. Nancarrow, Brit. J. Appl. Phys., 2, 345, 1951.
4. L. Nielson, Mechanical properties of polymers, N. Y., 1962.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров: «Химия», 1967.

6. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров «Высшая школа», 1972.
7. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
8. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, «Химия», 1975.
9. В. Е. Гуль, В. В. Коэрига, Высокомолек. соед., 6, 1868, 1964.
10. J. H. Hay, A. Keller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 204, 43, 1965.
11. В. А. Каргин, В. И. Селихова, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 7, 1495, 1965.
12. В. А. Каргин, И. Ю. Царевская, Высокомолек. соед., 8, 1455, 1966.
13. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., A10, 2017, 1968.
14. В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 5, 1975, 1963.
15. K. Kobayashi, T. Nagasawa, J. Polymer Sci., C 15, 163, 1966.
16. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндруц, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., A12, 1949, 1970.
17. P. Predecki, A. W. Thornton, J. Appl. Phys., 41, 4342, 1970.
18. J. Steidl, Z. Pelzbauer, J. Polymer Sci., C 38, 345, 1972.
19. В. И. Громов, Л. И. Безрук, В. Г. Баранов, Ю. С. Липатов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 1598, 1973.
20. P. Erhardt, K. Sasaguri, R. S. Stein, J. Polymer Sci., C 5, 179, 1964.
21. R. Samuels, J. Polymer Sci., C 13, 37, 1966.
22. К. А. Гаспарян, И. Голоубек, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A10, 86, 1968.
23. T. Pakula, M. Kryszewski, J. Polymer Sci., C 38, 87, 1972.
24. H. Hendus, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 165, 32, 1959.
25. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Сб. Карбоценные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.
26. U. Kasai, M. Kakudo, J. Polymer Sci., A2, 1955, 1964.
27. A. Peterlin, F. J. Baltá-Calleja, J. Appl. Phys., 40, 4238, 1969.
28. G. Meinel, N. Morosoff, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1723, 1970.
29. A. Peterlin, G. Meinel, Makromolek. Chem., 142, 227, 1971.
30. B. H. McConkey, M. W. Darlington, D. V. Saunders, C. G. Cannon, J. Mater. Sci., 6, 572, 1971.
31. V. I. Gerasimov, Ya. V. Genin, D. Ya. Tsvankin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 2035, 1974.
32. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A9, 2668, 1967.
33. В. А. Брызгунов, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 6, 188.
34. В. А. Брызгунов, М. М. Бутсов, М. А. Мокульский, Докл. АН СССР, 185, 782, 1969.
35. R. S. Stein, T. Oda, J. Polymer Sci., B9, 543, 1971.
36. М. М. Бутсов, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.
37. R. S. Moore, J. Polymer Sci., 5, A-2, 711, 1967.
38. A. Peterlin, K. Sakaoku, J. Appl. Phys., 38, 4154, 1967.
39. R. Robertson, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2437, 1972.
40. S. Nomura, M. Matsuo, H. Kawai, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1371, 1974.
41. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 353, 1967.
42. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A12, 2136, 1970.
43. J. L. Hay, A. Keller, J. Mater. Sci., 1, 41, 1966; 2, 538, 1967.
44. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.