Том (А) XIX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1977 № 6

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

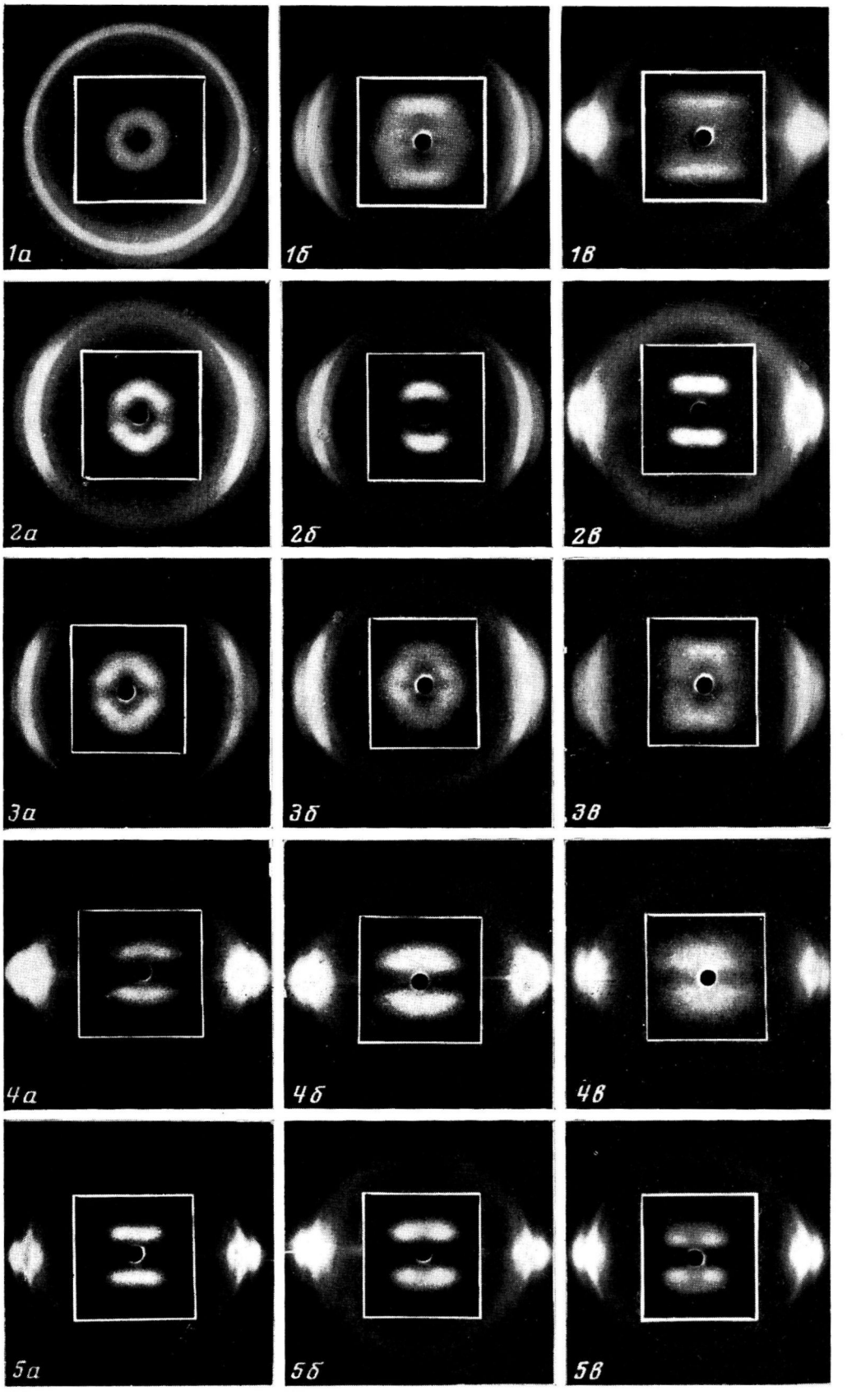
Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Занегин В. Д.

С помощью дифракции рентгеновых лучей в больших и малых углах исследованы структурные превращения, происходящие при пластической деформации ориентированного полиэтилена низкой плотности. Вытяжка проводилась вдоль оси первичной ориентации. Показано, что в случае ориентированного полимера, так же как и в случае изотропного, пластическая деформация сопровождается пластической сдвиговой деформацией кристаллитов, их рекристаллизацией и образованием новых структур, определяемых условиями вытяжки.

При пластической деформации изотропных образцов полиэтилена происходит характерное изменение вида рассеяния рентгеновых лучей как в больших, так и в малых углах [1—11]. На рентгенограммах в больших углах наблюдается переход изотропных дебаевских колец к рефлексам, характеризующим аксиальную текстуру кристаллитов, в которой ось текстуры и оси макромолекул совпадают с направлением вытяжки (1*а—в*, рис. 1). На малоугловых рентгенограммах при этом происходит преобразование кольцевого рефлекса, соответствующего дифракции на ламелях, образующих сферолит и имеющих большой период d_c=170 Å [10, 12, 13], в эллипс, а затем в рассеяние типа «восьмерки» [10, 14], которое по мере вытяжки удлиняется вдоль экватора, постепенно уменьшаясь в интенсивности, и в конце концов полностью исчезает с рентгенограммы. Наряду с рассеянием от деформированных сферолитных ламелей на меридиане малоугловой рентгенограммы появляются новые рефлексы, отличающиеся формой и величиной большого периода ($d_ф$=110 Å), которые происходят из-за рассеяния на образующихся на этой стадии деформации фибриллярных структурах. Малоугловая рентгенограмма 1*б* (рис. 1) соответствует именно такому образцу, в котором сосуществуют деформированная ламелярная структура (рассеяние в виде «восьмерки») и вновь образовавшаяся фибриллярная структура (рефлексы на меридиане). При деформациях 400—500% на малоугловой рентгенограмме 1*в*, рис. 1 имеется только меридиональное рассеяние в виде слабо выраженных четырех точек с $d_ф$= =110 Å, свидетельствующее о полном преобразовании ламелярной структуры, образующей сферолиты, в фибриллярную структуру. Описанный структурный переход сопровождается образованием «шейки» на образце, т. е. резким уменьшением его поперечного сечения (см. вклейку к стр. 1240—1241).

Основные моменты структурных превращений, соответствующих рентгенограммам 1*а—в* рис. 1, изображены на схемах 1*а—в*. рис. 2. По рентгенограммам в больших углах оценивали направление макромолекул, а из малоугловых рентгенограмм определяли величину большого периода и форму кристаллитов [15].

Аналогичные процессы происходят с кристаллитами в случае увеличения температуры деформации. Отжиг при 85° образца 1*б* (для краткости


1а
1б
1в
2а
2б
2в
3а
3б
3в
4а
4б
4в
5а
5б
5в

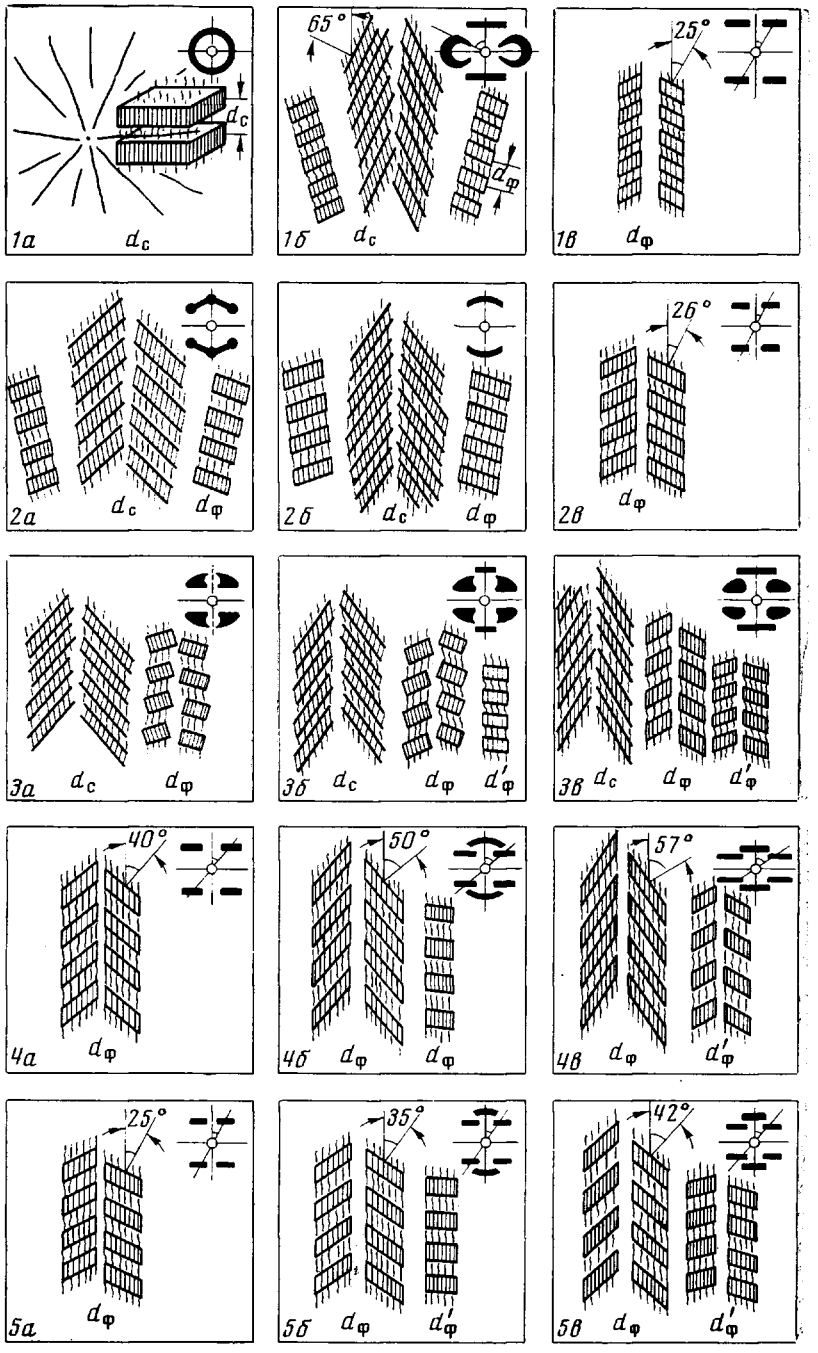


Рис. 2. Структурные схемы, соответствующие рентгенограммам в больших и малых углах рис. 1. Обозначения схем те же, что и на рис. 1

будем называть номерами рисунков образцы, дающие соответствующие рентгенограммы), обладающего двумя структурами, приводит к образцу, дающему хорошо известную рентгенограмму в виде шести точек (2*а*, рис. 1). Такая рентгенограмма получается при деформации изотропных сферолитных образцов при высоких температурах [9]. Последовательное увеличение температуры отжига от комнатной до 85° позволяет установить взаимосвязь между рефлексами рентгенограмм 1*б* и 2*а* рис. 1. Мери-

диональное рассеяние от фибриллярных структур (1*б*) после отжига остается на меридиане рентгенограммы (2*а*). Однако при этом уменьшается расстояние от центра рентгенограммы до максимума рефлекса и уменьшается его ширина вдоль слоевой линии. Это свидетельствует о том, что при отжиге в фибриллярной части образца растут большой период ($d_ф$=140 Å) и поперечные размеры кристаллитов.

Рассеяние в виде «восьмерки» при отжиге преобразуется в четыре дискретных максимума, расположенных под несколько меньшим углом к меридиану рентгенограммы, чем центральные штрихи «восьмерки», соответствуя уменьшению наклона исходных ламелей по отношению к направлению деформации и улучшению порядка в их взаимном расположении.

Дальнейшая деформация отожженного образца при температуре отжига приводит к уменьшению доли ламелей и увеличению доли фибрилл (2*б*, рис. 1). Большой период фибриллярных структур при этом практически не меняется и остается равным $d_ф$=140 Å. Этот процесс полностью заканчивается при деформациях до 300—400%. С повышением температуры область перехода ламелярной структуры в фибриллярную смещается в сторону меньших деформаций, кроме того, уменьшается предельный угол наклона ламелей к направлению деформирования, предшествующий началу рекристаллизаций [5, 9—11, 16].

На основании анализа рентгенограмм в больших и малых углах, характеризующих переход изотропных сферолитных образцов в ориентированные, обычно выделяют два основных процесса, происходящих с кристаллитами в полимере при деформации [2—11, 16]. Во-первых, пластическую деформацию и уменьшение поперечных размеров исходных ламелей, образующих сферолиты, и, во-вторых, их рекристаллизацию, приводящую к образованию фибриллярной структуры, которой отвечает новое значение большого периода и иная форма кристаллитов. Этим двум видам структур соответствуют различные рефлексы на малоугловых рентгенограммах, поэтому они могут быть в большей или меньшей степени идентифицированы.

Полный переход ламелярной структуры в фибриллярную не ограничивает дальнейшую пластическую деформацию образцов, которая может достигать десятков, а то и сотен процентов. Однако, если температура опыта остается неизменной, то деформация ориентированных образцов не приводит к существенным изменениям характера рентгенограмм в больших и малых углах, что в свою очередь значительно затрудняет анализ механизма пластической деформации и структурных особенностей ориентированных образцов. Одним из удобных приемов наблюдения результатов пластической деформации в кристаллических полимерах может быть ступенчатое снижение температуры растяжения. Поскольку большой период структур, вновь образующихся при пластической деформации, определяется в основном температурными условиями [17—21], то при уменьшении температуры величина большого периода структур, образованных в результате пластической деформации после изменения температуры, будет меньшей, чем у структур, имевшихся в ориентированном полимере до этого момента (большой период которых уменьшится незначительно в пределах обратимых температурных изменений [22—25]). Полученное таким способом различие в величинах большого периода позволяет детализировать механизм пластической деформации в ориентированных фибриллярных образцах. Результаты подобного рода исследований приведены в данной статье.

Для исследований использовали промышленный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Образцы в виде таблеток толщиной 3 *мм* готовили формованием под давлением из расплава. Из таблеток вырезали бруски сечением 3×5 *мм*², которые подвергали деформированию. Рентгенограммы в больших и малых углах получали на камере [26]. Излучение CuK_α, фильтрованное Ni, расстояние образец – пленка для малых углов – 150, для больших – 15 *мм*. Диаметр ловушки первичного пучка – 1,0 *мм*.

В данной работе пластическую деформацию ориентированных фибриллярных структур исследовали для двух типов образцов. Во-первых, для образцов, в которых фибриллярная структура сосуществует с деформированной ламелярной (образцы 2*а*), и, во-вторых, для образцов, содержащих только фибриллярные структуры (образцы 2*в*). Исходные ориентированные образцы были получены деформированием при 85°. Последующее деформирование проводили при комнатной температуре.

Рассмотрим сначала результаты, полученные при деформировании образцов 2*а*, сравнив рентгенограммы, соответствующие растяжению при 85° (2*б*, *в*, рис. 1) и при комнатной температуре (3*а*—*в*, рис. 1). Как уже отмечалось выше, высокотемпературная ориентация сопровождается усилением интенсивности малоуглового рассеяния на меридиане рентгенограммы от вновь образующихся фибриллярных структур, имеющих тот же большой период, что и в образце 2*а*. Этот процесс продолжается до полного перехода ламелярной структуры в фибриллярную (3*в*, рис. 1). Вполне понятно, что из этой серии рентгенограмм невозможно судить о том, что происходит с фибриллярной структурой, имеющейся в образце 2*а*. Это в какой-то мере удается сделать, анализируя рентгенограммы 3*а*—*в* (рис. 1). На первой стадии деформирования образца 2*а* при комнатной температуре наблюдается смещение малоуглового рассеяния от меридиана в сторону экватора. Это относится к рефлексам, характеризующим как фибриллярную, так и ламелярную структуры. Учитывая, что направление осей макромолекул при этом приближается к меридиану рентгенограммы (большие углы), такое поведение рефлексов соответствует увеличению сдвиговых деформаций кристаллитов, образующих ламелярные и фибриллярные структуры. Причем сдвиговые деформации ламелей превосходят сдвиговые деформации кристаллитов в фибриллах (ламелярные рефлексы расположены ближе к экватору малоугловой рентгенограммы). При увеличении одноосной вытяжки образца происходит дальнейшее увеличение сдвиговых деформаций как в ламелярной, так и в фибриллярной частях образца (малоугловые рефлексы приближаются к экватору рентгенограммы). Вместе с тем на меридиане рентгенограммы появляется новое рассеяние, соответствующее новой фибриллярной структуре (будем ее называть «низкотемпературной» в отличие от «высокотемпературной» фибриллярной структуры образца 2*а*); которая, очевидно, образуется в результате рекристаллизации деформированных ламелярных и фибриллярных структур образца 2*а*. Дальнейшая одноосная вытяжка приводит к перекачке малоуглового рассеяния на меридиан рентгенограммы (3*в*, рис. 1), в результате чего в конце концов получается образец, характеризуемый рентгенограммами в больших и малых углах, аналогичными рентгенограмме 1*в*, рис. 1 с той же текстурой кристаллитов и той же величиной большого периода $d_ф$=110 Å. На этой стадии деформирования в образце 2*а* полностью прошел процесс деформации и рекристаллизации ламелярных и фибриллярных структур, имеющихся в начальном состоянии, и преобразование их в «низкотемпературную» фибриллярную структуру. Таким образом, на основании приведенных экспериментальных данных можно заключить, что при пластической одноосной вытяжке полиэтиленовых образцов сдвиговые деформации и рекристаллизация имеют место не только для ламелей, образующих исходные сферолиты, но и для кристаллитов фибрилл, образованных рекристаллизацией ламелей. Причем в процессе пластической деформации вторичные фибриллярные структуры могут полностью исчезнуть в результате дальнейшей рекристаллизации и перейти в новые структуры, свойства которых будут определяться условиями вытяжки. Поскольку из приведенных рентгенограмм (3*а*—*в*, на рис. 1) трудно выявить целый ряд важных деталей, характеризующих пластическую деформацию ориентированного полиэтилена из-за сложной ориентации кристаллитов в исходных образцах, дальнейшее исследование было проделано на образцах 2*в*, обладающих *с*-текстурой кристаллов, расположение которых вдоль на-

правления вытяжки характеризуется большим периодом, равным 140 Å. На рис. 1 приведены рентгенограммы 4*а—в*, полученные от образцов 2*в*, деформированных на 30, 45 и 68% соответственно. Во время съемки образцы находились в растягивающей рамке в натянутом состоянии. После этого образцы освобождали из рамки и релаксировали в свободном состоянии сутки. С отпущенных образцов были получены соответственно рентгенограммы 5*а—в*.

Из приведенных рентгенограмм в больших углах видно, что характер рефлексов на них слабо меняется при деформировании и упругой релаксации длины полимера. Это означает, что при рассматриваемых испытаниях направление кристаллографических осей *с* кристаллитов, а следовательно, и осей макромолекул практически не меняется. Основные же изменения обнаруживаются на малоугловых рентгенограммах, из которых находили в основном две характеристики структуры: величину большого периода вдоль оси ориентации и величину сдвиговой деформации, определяемой по углу φ между нормалью к поверхности кристаллитов и направлением осей макромолекул. Положение нормали определяли по максимумам четырехточечных малоугловых рефлексов. Схемы структурных изменений, происходящих при одноосной вытяжке ориентированного полиэтилена, соответствующие рентгенограммам в больших и малых углах, приведены на рис. 2 (схемы 4*а—в*; 5*а—в*).

Вытяжка образцов на 30% приводит к перемещению малоугловых рефлексов от меридиана рентгенограммы к экватору, что соответствует увеличению угла φ от 26 до 40° и большого периода от 140 до 177 Å. Эти изменения оказываются почти полностью обратимыми, и отпущенный образец имеет структуру, близкую к исходной. Остаточная деформация такого образца также практически отсутствует.

При деформации на 45% происходит дальнейшее увеличение сдвиговой деформации кристаллитов (φ=50°) и величины большего периода до 190 Å. Вместе с тем наряду с рефлексами от исходных кристаллитов появляется новое рассеяние на меридиане рентгенограммы, вызванное образованием «низкотемпературной» фибриллярной структуры с величиной большого периода, меньшей, чем у деформированной исходной фибриллярной структуры (190 Å). С появлением в образце новой структуры начинает проявляться необратимость деформирования на микро- и макроуровнях. Величина φ после релаксации оказывается равной 35°, а большой период — 165 Å. Остаточная деформация образца составляет 26%.

Дальнейшее увеличение вытяжки (68%) вызывает, с одной стороны, увеличение деформации исходных «высокотемпературных» фибрилл (φ=57°; $d_ф$=225 Å), с другой — дальнейшую рекристаллизацию исходной и увеличение доли новой «низкотемпературной» структуры с отчетливым большим периодом, равным 165 Å. Естественно, что у таких образцов увеличивается доля пластической деформации. В свободном состоянии для исходной структуры φ=42°, а $d_ф$=187 Å, в то время как для новой $d_ф$= =125 Å. Остаточная макродеформация составляет 42%. Деформация ~68%, по-видимому, близка к предельной для образцов 2*в*, вытягиваемых при комнатной температуре, поскольку при большем удлинении наступает разрыв образцов, исключающий возможность наблюдения дальнейших структурных переходов, хотя в образцах остаются области с различным напряженным состоянием и структурой. На рис. 3 представлена зависимость напряжения от деформации для этих образцов. Для сравнения на этом же рисунке приведена аналогичная зависимость для образцов 1*в*, при пластической деформации которых характер рентгенограмм 1*в*, рис. 1 практически не меняется. Тем не менее сходство в механическом поведении образцов 2*в* и 1*в* позволяет предположить, что и в последнем случае происходят структурные изменения, аналогичные обнаруженным для образцов 2*в*.

Таким образом, при пластической деформации ориентированных образцов полиэтилена, так же как и при деформации изотропных образцов и образцов, в которых сосуществуют фибриллярные и ламелярные структуры, наблюдаются в основном те же самые структурные переходы в кристаллитах, заключающиеся в их пластической деформации и рекристаллизации, приводящей к новым структурным формам.

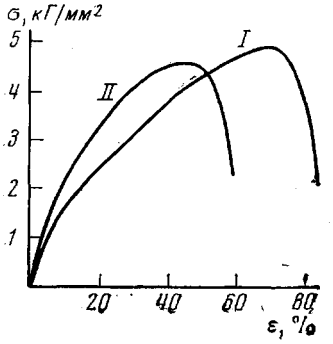


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации в исследованных образцах. Растяжение образцов: I — «2в»; II — «1в»

Отметим некоторые особенности пластической деформации ориентированного полиэтилена.

1. Как видно из рентгенограмм *4а—в* рис. 1 и из соответствующих схем рис. 2, при одноосной вытяжке образца деформацию системы кристаллитов можно разделить на два вида. Во-первых, происходит увеличение большого периода, т. е. увеличение среднего расстояния между кристаллитами и, во-вторых,— сдвиговая деформация самих кристаллитов, приводящая к изменению их формы. Это означает, что внешние одноосно растягивающие силы разлагаются в образце на две компоненты: на растягивающую и на сдвиговую. Очевидно, что общий результат действия внешних сил будет определяться соотношением этих компонент, оказывающих различное действие на структуры полимера.

2. На основании анализа малоугловых рентгенограмм (типа *1б*, *2а*, *3а — в*, рис. 1), на которых имеются одновременно рефлексы от различных структур, следует, что рекристаллизационные процессы в полимерах при пластической деформации протекают неоднородно и неодновременно по сечению образца, а локализованы в отдельных областях, которые могут характеризоваться как избыточным напряжением, так и дефектной кристаллической структурой. Рекристаллизованные области при дальнейшем растяжении включаются в деформационный процесс и при достижении определенных нагрузок и деформаций могут опять рекристаллизоваться в новую структуру.

Это означает, что в пластически деформируемом полимере в каждый момент имеет место целый набор структур, характеризуемых различным напряженным состоянием и строением. Крайние точки этого набора определяются, с одной стороны, ненапряженными кристаллитами, только что образовавшимися в результате рекристаллизационного процесса, с другой — предельно напряженными кристаллитами, которые в следующий момент при деформации должны рекристаллизоваться. Очевидно, что характер этого набора во многом определяют механические и другие свойства ориентированных полимеров. Это необходимо учитывать при структурной интерпретации различных макросвойств деформированных образцов.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Н. Ф. Бакееву и Д. Я. Цванкину за обсуждение результатов и полезную дискуссию.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Hendus*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *165*, 32, 1959.
2. *А. Е. Громов, А. И. Слуцкер*, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.
3. *N. Kasai, M. Kakudo*, J. Polymer Sci., *A2*, 1955, 1964.
4. *J. H. Hay, A. Keller*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *204*, 43, 1965.
5. *Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., *А9*, 353, 1967.
6. *A. Peterlin, F. J. Balta-Calleja*, J. Appl. Phys., *40*, 4338, 1970.

7. *G. Meinnel, N. Morosoff, A. Peterlin,* J. Polymer Sci., *8, A-2,* 1723, 1970.
8. *A. Peterlin, G. Meinel,* Makromolek. Chem., *142,* 227, 1971.
9. *B. H. McConkey, M. W. Darlington, D. V. Saunders, C. G. Connon,* J. Mater. Sci., *6,* 572, 1971.
10. *V. I. Gerasimov, Ya. V. Genin. D. Ya. Tsvankin,* J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., *12,* 2035, 1974.
11. *A. Peterlin,* J. Mater. Sci., *6,* 490, 1971.
12. *В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин,* Высокомолек. соед., *A12,* 2136, 1970.
13. *Б. М. Гинзбург, Д. Рашидов, Ш. Туйчиев, Н. Султанов,* Высокомолек. соед., *A18,* 1218, 1976.
14. *Б. М. Гинзбург, Д. Рашидов, А. А. Шепелевский, Б. А. Ашеров,* Высокомолек. соед., *A18,* 1208, 1976.
15. *В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин,* Высокомолек. соед., *A11,* 2652, 1969.
16. *B. M. Ginzburg, N. Sultanov, D. Rashidov,* J. Macromolec. Sci., *B4,* 509, 1974.
17. *E. Fisher, G. H. Schmidt,* Angew. Chemie, *74,* 551, 1962.
18. *А. Е. Громов, А. И. Слуцкер,* Высокомолек. соед., *A9,* 546, 1967.
19. *R. Corneliussen, A. Peterlin,* Makromolek. Chem., *105,* 193, 1967.
20. *A. Peterlin, R. Corneliussen,* J. Polymer Sci., *6, A-2,* 1273, 1968.
21. *W. Glenz, A. Peterlin, W. Wilke,* J. Polymer Sci., *9, A-2,* 1243, 1971.
22. *Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин,* Докл. АН СССР, *157,* 943, 1964.
23. *Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин,* Высокомолек. соед., *7,* 1848, 1965.
24. *K. O. Leary, P. H. Geil,* J. Macromolec. Sci., *B1,* 147, 1966.
25. *W. B. Krigbaum, J. J. Balta, G. H. Via,* Polymer, *2,* 61, 1966.
26. *В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин,* Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.

Подпись к вклейке ст. Герасимова В. И. и др.

Рис. 1. Рентгенограммы в больших и малых углах, характеризующие структуру различных образцов ПЭНП, подвергнутых пластической деформации:

1 *а—в* — деформация изотропного сферолитного ПЭНП при комнатной температуре; 2 *а—в* — деформация образца «1б» при 85°; 3 *а—в* — деформация образца «2а» при комнатной температуре; 4 *а—в* — деформация образца «2в» при комнатной температуре (съемка в растягивающей рамке); 5 *а—в* — то же, что и 4 *а—в* — после релаксации в свободном состоянии