

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 7

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ И ИЗОТРОПНЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Тарасов С. Г., Цванкин Д. Я., Годовский Ю. К.

Методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей изучены структурные превращения при деформировании ориентированных и изотропных блок-сополимеров полистирол – полибутадиен – полистирол. Ориентированные образцы имели структуру монокристаллического типа: длинные полистирольные цилиндры образовывали в полибутадиеновой матрице гексагональную упаковку с периодом 255 Å. Растижение такой решетки перпендикулярно оси цилиндров сначала сопровождается искажением элементарной ячейки, а затем кристалл надломывается в наиболее слабых местах и принимает форму плоского зигзага. При дальнейшем растяжении деформация на прямых участках зигзагов практически прекращается и происходит в основном в местах изгиба зигзагов с одновременным увеличением угла наклона зигзага. Растижение монокристалла вдоль цилиндров приводит к разрыву цилиндров на участки длиной ~1000 Å. При растяжении изотропного образца происходит деформирование решетки цилиндров, направленных перпендикулярно оси деформации или близко к ней. Цилиндры, направленные вдоль оси растяжения, вероятно, разрушаются уже на первых стадиях растяжения.

Блок-сополимеры обладают своеобразной структурой, исследованию которой в последнее время уделяется много внимания [1]. В большинстве случаев один из компонентов сополимера концентрируется в сравнительно крупные надмолекулярные образования типа глобул или цилиндров размером в сотни ангстрем. Другой компонент распределяется в виде сплошной матрицы, в которой находятся домены первого компонента. При соотношении компонентов, близком к 1:1, возникает и слоевая ламеллярная структура, состоящая из чередующихся слоев двух полимеров. Регулярное расположение доменов в матрице приводит к возникновению крупных образований типа надмолекулярных кристаллитов, в которых глобулы, цилиндры или ламели играют роль отдельных частиц, уложенных в определенном порядке. В то же время в полимере при использовании некристаллизующихся компонентов кристаллический порядок на молекулярном уровне отсутствует и их внутренняя структура является аморфной.

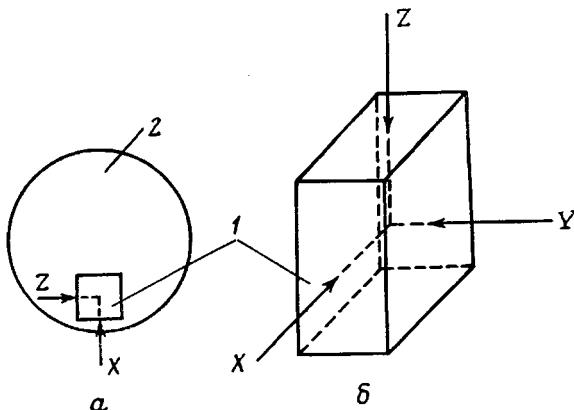
Особый интерес представляют полученные Келлером с сотрудниками надмолекулярные монокристаллы [2]. Эти кристаллы состоят из параллельных цилиндров, центры которых в экваториальной плоскости, перпендикулярной осям цилиндров, образуют двумерную гексагональную сетку. Отмечалось, что при растяжении таких монокристаллов перпендикулярно оси цилиндров имеет место деформация гексагональной решетки, а при больших степенях деформации наблюдается разрушение монокристаллической структуры [3]. Однако механизм и тонкие детали этого процесса остаются невыясненными. Поэтому целью данной работы было изучение методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей процесса деформации решетки таких кристаллов при растяжении в различных направлениях в сравнении с деформацией изотропных образцов того же состава, а также

сопоставление структурных изменений при деформации с особенностями механического поведения образцов.

Исследования проводили на линейном блок-сополимере ДСТ-30 типа полистиrol – полибутадиен – полистирол (молекулярная масса $M \sim 8 \cdot 10^4$, весовое содержание связанного стирола 28,3%). Изотропные образцы готовили в виде пленок медленным испарением бензольного раствора полимера с последующей сушкой; монокристаллические – прессованием при 140° под небольшим давлением. При прессовании нагретый полимер, помещенный в центр пресс-формы, растекался по радиальным направлениям, образуя круглую пластину диаметром 70 и толщиной 1–1,5 мм. Образцы для съемки в виде прямоугольной пластинки длиной 5–10 и шириной 1–2 мм вырезали на достаточно большом удалении от центра строго перпендикулярно или параллельно радиусу (рис. 1, а).

Рентгенограммы в малых углах получали в специальной камере [4] при комнатной температуре, расстояние образец – пленка 400 мм. Величины межплоскостных

Рис. 1. Положение образца в прессованной пластине (а) и схема направлений рентгеновых лучей при его съемках (б): 1 – образец; 2 – прессованная пластина, ось X совпадает с радиусом прессованной пластины, ось Y перпендикулярна плоскости пластины, ось Z перпендикулярна радиусу и лежит в плоскости пластины



расстояний рассчитывали по формуле $d = \lambda / 2\theta$, где $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновского излучения, 2θ – угол дифракции. Для изучения структурных изменений при деформировании образец растягивали до заданной деформации и съемку проводили внатянутом состоянии.

Кривые деформации полимерных образцов были получены на динамометре типа Поляни при скорости растяжения 11 мм/мин.

Рассмотрим вначале малоугловые рентгенограммы и структуру прессованных монокристаллических образцов. При съемке с первичным пучком рентгеновых лучей в направлении X (рис. 1, б) получается типичная рентгенограмма (рис. 2, а), содержащая гексагональную структурную сетку рефлексов, характерную для системы параллельных цилиндров, оси которых проходят через узлы этой сетки [2]. Эта система цилиндров образует надмолекулярный монокристалл, размеры которого достаточно велики и, по крайней мере, больше, чем поперечное сечение падающего пучка лучей ($\sim 0,2 \text{ mm}$). На рентгенограмме рис. 2, а наиболее сильный рефлекс соответствует $d = 220 \text{ \AA}$, а другие рефлексы соответствуют $d = 127, 110$ и 83 \AA . При съемке исходного образца в направлении Y (рис. 1, б) получается рентгенограмма рис. 2, в, на которой имеются рефлексы с теми же величинами d , что и на рентгенограмме рис. 2, а, но расположенные вдоль одной прямой. На рис. 3, а, б показано взаимное расположение рентгенограмм и соответствующая система цилиндров, образующих надмолекулярный монокристалл.

Как показывают расчеты, расположение сечений цилиндров в экваториальной плоскости соответствует плоской гексагональной ячейке с параметром $a = 255 \text{ \AA}$. Поскольку в дальнейшем при деформации гексагональная ячейка будет искажена, то удобнее описывать эту структуру плоской ромбической центрированной ячейкой с параметрами $a = 255$ и $b = 440 \text{ \AA}$ (рис. 3, в). Следует отметить, что рентгенограммы полимера ДСТ-30 в больших углах содержат только аморфные рефлексы, свидетельствующие о полной аморфности всей внутренней структуры.

Деформация образцов сопровождается значительными структурными изменениями. На рис. 2 приведены серии малоугловых рентгенограмм, полученных при различных степенях растяжения образца в направлении Z (рис. 1, б), т. е. перпендикулярно осям цилиндров и при различной ориентации образца относительно падающего пучка лучей. При съемке вдоль осей цилиндров (направление X на рис. 1, б) гексагональная сетка рефлексов с ростом деформации все больше искажается и одновременно все рефлексы значительно уменьшаются по интенсивности (рис. 2, а — д). Периоды d , расположенные вдоль оси деформации, постепенно увеличиваются, и рефлексы, соответствующие этому направлению, приближаются

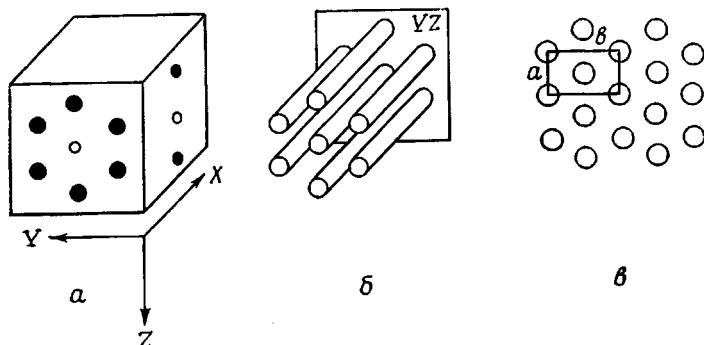


Рис. 3. Исходная гексагональная структура:

а — схема взаимного расположения рентгенограмм, полученных с рентгеновским пучком вдоль осей X и Y ; б — общий вид структуры (оси цилиндров направлены вдоль оси X); в — плоская ромбическая центрированная ячейка, находящаяся в плоскости YZ

к центру рентгенограммы. В перпендикулярном направлении величины d уменьшаются, и рефлексы удаляются от центра. По расположению рефлексов на этих рентгенограммах можно рассчитать, как изменяется элементарная ячейка при увеличении деформации. На рис. 4 приведены схемы рентгенограмм и соответствующие им элементарные ячейки.

Рентгенограммы нового типа, которые до сих пор в блок-сополимерах, по-видимому, не наблюдались, были получены при съемке вдоль направления Y (рис. 1, б), т. е. перпендикулярно осям цилиндров (рис. 2, е — к). При увеличении растяжения возникают своеобразные четырехточечные рентгенограммы, причем угол α между направлением деформации и линией, соединяющей рефлексы, постепенно увеличивается (рис. 5). Эти рентгенограммы показывают, что при растяжении общий характер структуры существенно меняется, поскольку дифракционная картина распределется уже не в одной только экваториальной плоскости, как это имело место для исходного образца, содержащего систему прямых цилиндров, но и во всем пространстве. Для выяснения происходящих при растяжении структурных изменений были получены рентгенограммы в промежуточных направлениях в плоскостях XZ , XY .

Для примера рассмотрим подробнее рентгенограммы, соответствующие деформациям $\varepsilon=130$ и 700 %. При $\varepsilon=130\%$ наиболее интенсивная рентгенограмма искаженного гексагонального типа в плоскости XZ возникает при съемке под углом 35° к первоначальному направлению осей цилиндров (рис. 2, н). Рентгенограммы, снятые в других направлениях в этой плоскости (рис. 2, м, о), хотя и содержат искаженные гексагональные сетки рефлексов, являются гораздо более слабыми и менее четкими. Выделенное направление под углом 35° хорошо согласуется с направлением на интенсивный рефлекс на рентгенограмме рис. 2, з. Сравнение ориентаций показывает, что основной рефлекс на рентгенограмме рис. 2, з тот же, что отмечен стрелкой на рис. 5, б. На рентгенограммах, снятых в другой пло-

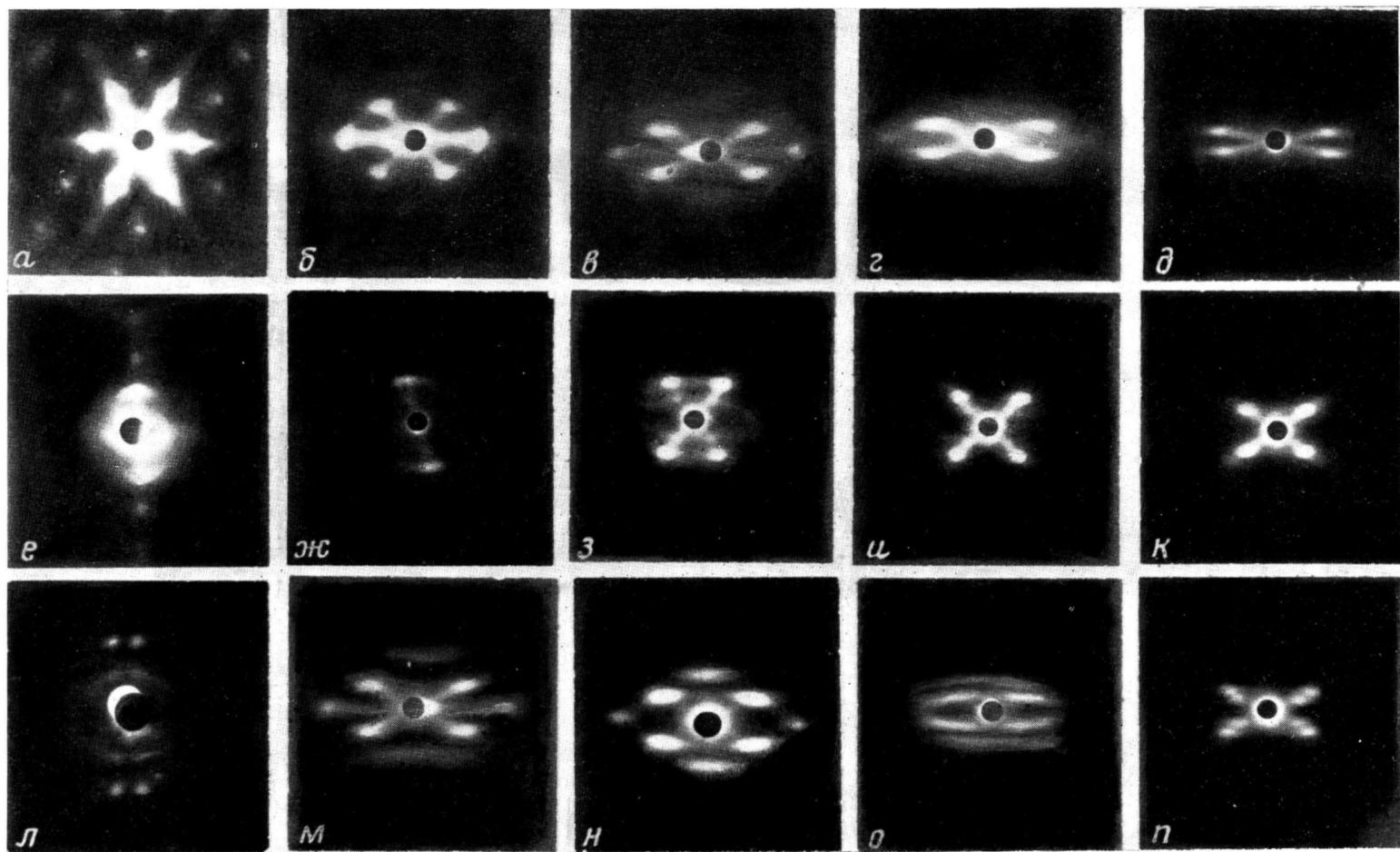


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы монокристаллического образца при растяжении перпендикулярно осям цилиндрических доменов (направление Z на рис. 1, б), снятые: $a-\partial$ – в направлении X ; $e-l$ – в направлении Y ; $m-o$ – в плоскости XY под углом к направлению $X=0$ (m), 35 (n) и 45° (o); n – под углом 45° в направлении Y в плоскости XY . Деформация $\varepsilon=0$ (a, e), 33 (b), 130 ($z, m-o$), 250 (z), 700 (∂, k, n), 70 ($ж$) и 500% (u); $л$ – остаточная деформация $\sim 50\%$

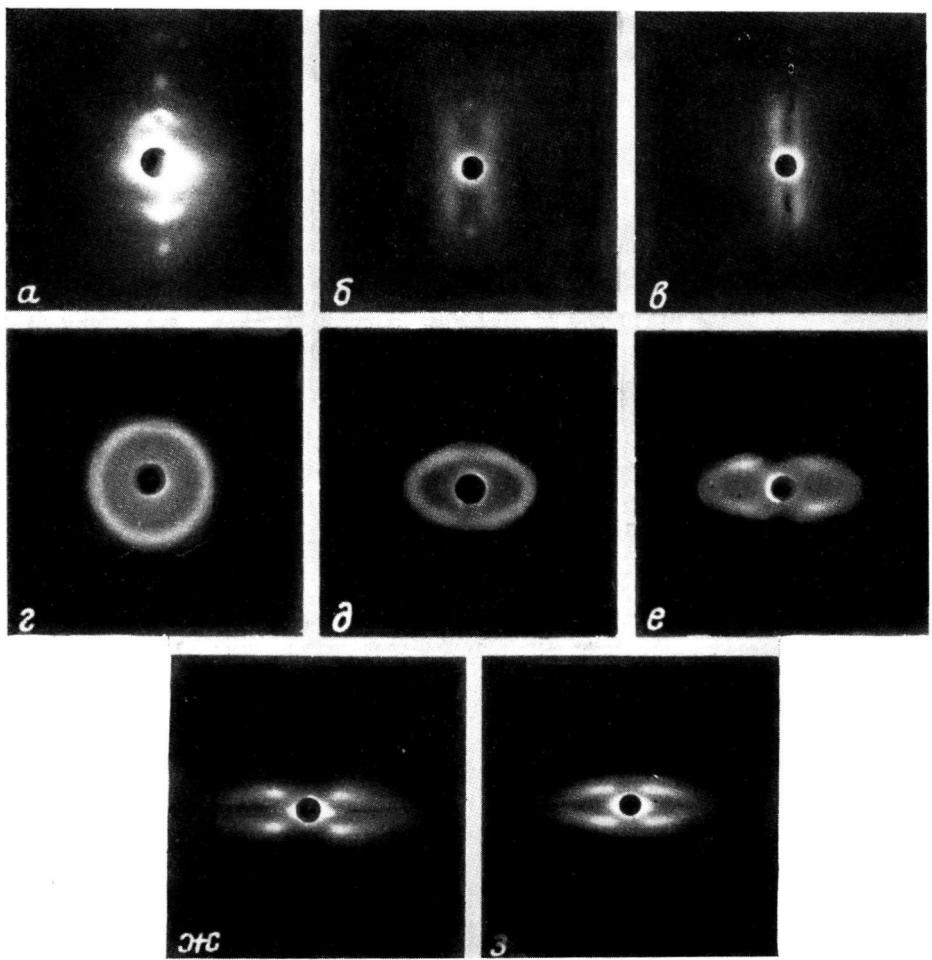


Рис. 7. Малоугловые рентгенограммы при растяжении монокристаллического образца вдоль оси X цилиндрических доменов ($\alpha-\theta$) и при растяжении изотропного образца ($\varepsilon-\tau$). Деформация $\varepsilon, \%$:

$\alpha = 0$, $\beta = 27$, $\gamma = 120$ (направление растяжения горизонтально); $\delta = 0$, $\varepsilon = 50$, $\zeta = 160$, $\eta = 200$ (направление растяжения вертикально); $\theta = 200\%$ (снято с поворотом на 45° к направлению растяжения)

скости XY для $\epsilon=700\%$ (рис. 2, κ , n), нет гексагональной сетки рефлексов, которая получается при съемке вдоль оси цилиндров. Рентгенограмма, снятая под углом 45° в этой плоскости (рис. 2, n), содержит те же рефлексы, что и крайние рентгенограммы этой серии (рис. 2, δ , κ), только менее интенсивные.

Сопоставление всех рентгенограмм для $\epsilon=130\%$ (рис. 5, b) приводит к выводу, что в результате растяжения основная масса цилиндров, сохранив характер взаимной упаковки в виде искаженной гексагональной структуры, повернулась на угол 35° от первоначального положения к направлению деформации. Этот поворот произошел в плоскости XZ . Помимо этой основной массы часть цилиндров сохранила первоначальную ориентацию и распределилась по поворотам в диапазоне углов $0-35^\circ$. Этот вывод

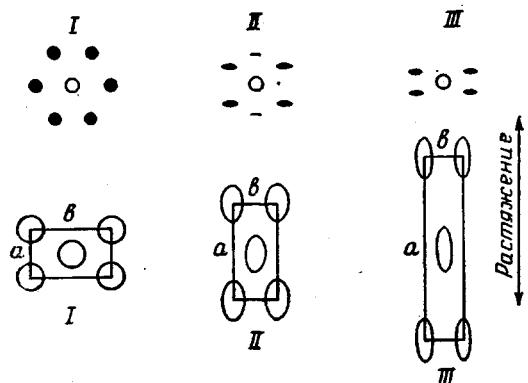


Рис. 4. Трансформация малоугловых рентгенограмм (верхний ряд) при растяжении образца в направлении Z (см. рис. 2, a , b , d) и соответствующие изменения элементарной ячейки (нижний ряд). Макродеформация ϵ : I - 0, II - 130, III - 700%: параметры ячейки: I: $a=255$, $c=440$ Å; II: $a=500$, $c=250$ Å; III: $a=1100$, $c=220$ Å

доказывается сохранением искаженной гексагональной диаграммы в экваториальной плоскости (рис. 2, e), а также получением аналогичных рентгенограмм при съемке в диапазоне углов $0-35^\circ$ и распределением непрерывной интенсивности по горизонтальной линии между основными рефлексами на рентгенограмме (рис. 2, z).

Совершенно аналогичные серии рентгенограмм получаются и для других степеней растяжения. Во всех случаях совместный анализ рентгенограмм, полученных при различных направлениях съемок, показывает, что основная масса цилиндров поворачивается на некоторый угол α , а небольшая часть распределяется по ориентациям от этого угла до первоначального положения, перпендикулярного к направлению деформации. Такое распределение ориентации происходит только в одной плоскости, проходящей через направление деформации и направление первоначальной ориентации осей цилиндров. Угол ориентации основной массы цилиндров увеличивается при росте деформации от 0 до 55° для $\epsilon=700\%$.

Наиболее очевидная интерпретация такого распределения ориентаций групп цилиндров состоит в том, что построенный из плотноупакованных цилиндров кристалл в результате деформации постепенно изгибаются в плоскости деформации и принимает форму плоского зигзага (рис. 6). Прямые участки этого зигзага расположены под углом α к первоначальной ориентации. В местах изгибов кристалла, соединяющих прямые участки, имеется набор всех ориентаций от 0 до α .

Интересно, что для данного процесса перехода доменов в зигзагообразную форму характерна некоторая необратимость. Рентгенограмма при съемке вдоль направления Y после снятия механического напряжения (рис. 2, $л$) свидетельствует о сохранении некоторого остаточного излома полистирольных цилиндров.

Превращение прямого кристалла в образование типа плоского зигзага является как бы первым результатом деформации образца, обладающего структурой типа надмолекулярного монокристалла. Другим результатом

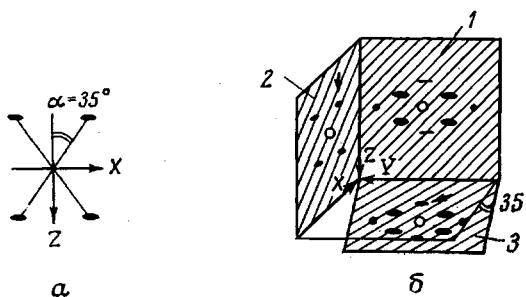


Рис. 5. Схема рентгенограммы в направлении Y при $\varepsilon=130\%$, растяжение вдоль оси Z (см. рис. 2, а); d' рефлексов – 220 \AA ; б – схема взаимного расположения рентгенограмм для $\varepsilon=130\%$ (см. рис. 2, в (1), 2, з (2) и 2, н (3))

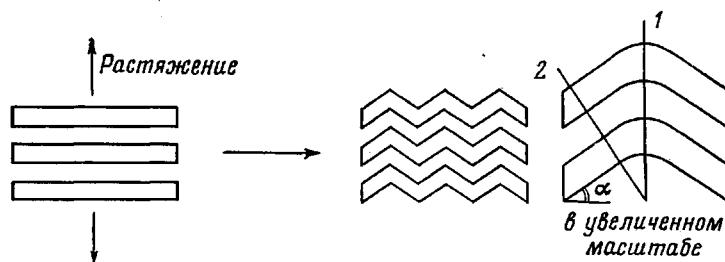


Рис. 6. Схема превращения гексагональной цилиндрической решетки монокристалла (изображено продольное сечение) при растяжении перпендикулярно оси цилиндров: 1 и 2 – поперечные сечения изогнутой и прямой частей монокристалла

деформации образца является искажение правильной гексагональной упаковки цилиндров внутри этого зигзагообразного монокристалла. Выше мы уже определяли изменения размеров плоской ромбической ячейки по рентгенограммам, полученным в направлении X (рис. 4). Эти рентгенограммы и соответственно элементарные ячейки относятся к сечению 1 в изогнутой части зигзагообразных образований (рис. 6). Деформация ячейки в этом сечении достигает значительных величин. С другой стороны, деформацию ячейки в прямых участках кристалла зигзага можно определить по изменению величины d' , соответствующей рефлексам на рентгенограммах рис. 2, е–к. Величина d' на этих рентгенограммах определяет параметр a' ячейки в сечении 2 рис. 6, а именно: $2d'=a'$. К сожалению, другой параметр – b' в сечении 2 трудно определить экспериментально. Таким образом, структурные изменения при деформации могут быть охарактеризованы изменениями параметров a и b ячейки в сечении изогнутой части (рис. 2, а–д), параметром a' в сечении 2, пересекающем прямой участок (рис. 2, е–к), и изменением угла α наклона оси цилиндров от первоначального положения. Все эти данные суммированы в табл. 1.

Микродеформации λ_a , λ_b и $\lambda_{a'}$ элементарной ячейки были рассчитаны по величинам a , b и a' для сечений 1 и 2. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что степень деформации первоначальной гексагональной упаковки в прямых участках (сечение 2, величина a') значительно меньше, чем в изогнутых участках (сечение 1, величины a). Эти расхождения увеличиваются при деформациях $\varepsilon > 130\%$. Максимальная деформация в сечении 1 достигает 330%, а в сечении 2 только 160%. Такой результат является подтверждением предложенной схемы деформации (рис. 6), поскольку очевидно, что в местах изгиба (сечение 1) де-

формация решетки должна быть значительно больше, чем в мало деформированных прямых участках (сечение 2). При деформации до $\sim 100\%$ изгибание групп цилиндров не происходит и деформация в сечениях 1 и 2 примерно одинакова и составляет $\sim 100\%$ вдоль оси растяжения (величина a и a'). При больших растяжениях происходит изгиб цилиндров, и деформация решетки на прямых участках при растяжении до 700% увеличивается только в 2 раза (λ_a), в то время как деформация решетки в местах изгибов λ_a увеличивается более чем в 3 раза. Это, естественно, связано с увеличением угла α и более сильной деформацией в местах изменения ориентации.

Ось b ячейки расположена перпендикулярно к направлению деформации. Сжатие в этом направлении относительно невелико и достигает

Таблица 1
Деформация элементарной ячейки * в различных сечениях
моноциклического образца при растяжении образца перпендикулярно оси
цилиндрических доменов

$\varepsilon, \%$	Сечение 1				Сечение 2		$\alpha, \text{град}$
	$a, \text{\AA}$	$\lambda_a, \%$	$b, \text{\AA}$	$\lambda_b, \%$	$a', \text{\AA}$	$\lambda_{a'}, \%$	
0	255	0	440	0	255	0	0
33	330	30	330	25	—	—	<10
130	500	100	250	40	440	75	37
200	720	185	220	50	500	100	46
250	850	235	220	50	—	—	—
500	950	275	220	50	540	110	48
700	1100	330	220	50	660	160	55

* $\lambda = [(l - l_0)/l_0] \cdot 100\%$, где l — a , b , a' ; l_0 — соответствующий параметр при $\varepsilon=0\%$.

максимум 50% (табл. 1). Вероятно, уже при такой деформации сжатие цилиндров предельно велико и дальнейшее его увеличение требует значительно больших напряжений. Данные табл. 1 позволяют определить коэффициент искажения решетки $K = \lambda_b/\lambda_a$. Величина K непрерывно уменьшается от значения 0,83 для $\varepsilon=33\%$ до 0,15 для $\varepsilon=700\%$.

Таким образом, растяжение моноциклического образца в направлении, перпендикулярном к оси цилиндров, протекает в несколько этапов. На первом этапе при небольших деформациях (<100%) ориентация всей массы цилиндров сохраняется и происходит лишь деформация ячейки, которая, вероятно, может сопровождаться искажением формы поперечного сечения цилиндров. Вместо кругов в поперечном сечении могут образовываться эллипсы с длинной осью, расположенной вдоль направления деформации. Следует отметить, что на начальном этапе деформации при съемке в направлении Y (рис. 1, б) часто получаются асимметричные малоугловые рентгенограммы типа двухточки (рис. 2, ж). Они свидетельствуют о том, что перед началом второго этапа деформации может нарушаться ориентация и могут возникать отдельные отклонения участков кристалла в ту или иную сторону.

На втором этапе деформации свыше $\sim 100\%$ кристалл надламывается в наиболее слабых местах по своей длине и принимает форму плоского зигзага. Изгиб кристалла происходит в плоскости, проходящей через оси цилиндров и направление растяжения. Прямые участки зигзага равномерно направлены в обе стороны, что подтверждается симметричным характером рентгенограмм на рис. 2, з — к. С увеличением растяжения растет и угол наклона зигзага. Искажения ячейки сильно возрастают в местах изгиба, но на прямых участках деформация ячейки растет очень медленно. Существенно, что даже при самых больших растяжениях изогнутый кри-

сталл остается одним кристаллом, а не дробится на несколько отдельных, меньших по размеру кристаллитов. Это подтверждается тем, что на всех рентгенограммах сохраняется одна система рефлексов, соответствующих ромбической ячейке. Если бы образец потерял монокристаллический характер, то на рентгенограмме были бы рефлексы от нескольких элементарных ячеек или от текстуры (кольца в случае изотропной структуры). В этом наши результаты отличаются от данных работы [3]. К сожалению, пока нет данных о длине прямых участков и, следовательно, о периоде зигзага. Можно предположить, что период достаточно велик и составляет величину порядка нескольких тысяч ангстрем.

До сих пор речь шла о деформации гексагональной решетки перпендикулярно оси цилиндров. Была изучена также деформация монокристаллического образца вдоль оси цилиндров (направление X на рис. 1, б). Малоугловые рентгенограммы снимали при этом в направлении Y , т. е. перпендикулярно оси цилиндров. Начальную рентгенограмму (рис. 7, а) недеформированного образца уже обсуждали выше. При небольшой деформации меридиональный рефлекс остается, хотя и сильно уменьшается по интенсивности (рис. 7, б). Период этого рефлекса изменяется от 220 до 330 Å. Одновременно на экваторе рентгенограммы, который направлен вдоль оси цилиндров и, следовательно, вдоль оси растяжения, появляется новый рефлекс с $d=650$ Å. Появление этого рефлекса показывает, что сплошные цилиндры в результате продольного растяжения разбиваются на отдельные участки длиной 650 Å. При дальнейшем растяжении решеточный рефлекс на меридиане рентгенограммы исчезает, что происходит, вероятно, вследствие сильной деформации решетки. Экваториальный рефлекс, наоборот, усиливается и приближается к меридиану. Величина d для него составляет 1100 Å при $\varepsilon=120\%$. Это показывает, что растяжение приводит к значительному росту периодичности вдоль оси цилиндра. Таким образом, в отличие от предыдущего случая, при растяжении вдоль оси решетки возникает период вдоль цилиндров, величина которого растет с увеличением деформации.

Теперь необходимо рассмотреть, в какой мере элементы структурных изменений, происходящих в ориентированных образцах, имеют место при деформации макроизотропного материала. При растяжении изотропное кольцо на рентгенограмме исходного образца (рис. 7, г) превращается сначала в эллипс, а затем разделяется на четыре рефлекса (рис. 2, д – ж). Аналогичные картины получены в работах [5, 6]. Сравнение результатов для изотропных и ориентированных образцов показывает, что рентгенограммы для изотропного образца (рис. 7, е, ж) очень похожи на рентгенограммы рис. 2, в, г, полученные при съемке вдоль направления X в монокристаллическом образце. Кроме того, рентгенограмма, полученная от растянутого изотропного образца под углом 45° к оси растяжения (рис. 7, з), почти полностью тождественна рентгенограмме, снятой под тем же углом в монокристаллическом образце (рис. 2, о). Исходя из этой аналогии, можно предположить, что в исходном макроизотропном образце также имеются прямые кристаллы, состоящие из отдельных групп цилиндров. При растяжении гексагональная решетка, так же как и у монокристалла, искажается, и четыре рефлекса на рис. 7, е, ж характеризуют именно эту искаженную упаковку. Как видно из табл. 2, деформация элементарной ячейки изотропного образца примерно такая же, как и у монокристалла.

Таблица 2
Деформация элементарной ячейки при растяжении изотропного образца

$\varepsilon, \%$	$a, \text{ \AA}$	$\lambda_a, \%$	$b, \text{ \AA}$	$\lambda_b, \%$	$\varepsilon, \%$	$a, \text{ \AA}$	$\lambda_a, \%$	$b, \text{ \AA}$	$\lambda_b, \%$
0	255	0	440	0	160	550	120	370	15
50	390	55	390	10	200	730	190	370	15

Поскольку рефлексы, характеризующие решетку, имеются как при съемке перпендикулярно направлению деформации, так и под углом 45° к нему, то оси отдельных кристаллов, так же как и в монокристалле, должны быть распределены в этом диапазоне углов. Однако для изотропного образца не удалось получить рентгенограммы типа рис. 2, и поэтому нельзя уверенно говорить о существовании некоторой преимущественной ориентации. Очень вероятно, что и в этом случае цилиндры изгибаются при деформации, но из-за изотропной структуры исходного образца изгиб происходит не в плоскости, а во всех направлениях равномерно, как бы по конусу. Вследствие такого распределения ориентаций рентгенограммы типа рис. 2, и уже не могут возникать.

Таким образом, при растяжении изотропного образца также происходит деформирование решетки цилиндров, направленных перпендикулярно направлению деформации или близко к нему. Что касается кристаллов и цилиндров, ориентированных параллельно оси деформации, то от этих образований не наблюдается никаких рефлексов. Можно предположить, что они разрушаются уже на начальных стадиях растяжения.

Сравним теперь полученные структурные результаты с данными по механическому поведению образцов. При растяжении монокристаллического образца вдоль оси цилиндров происходит их разрыв, чему, по-видимому, соответствует резкий перегиб на кривой растяжения (рис. 8, кривая 1). Высокий модуль упругости образца ($E \sim 650 \text{ кГ/см}^2$) на начальной стадии в таком случае связан с продольной деформацией жестких полистирольных цилиндров. Естественно, после разрыва высокомодульной фазы значительная часть напряжения переносится на эластомерную матрицу, и дальнейшая часть кривой характерна для усиленных эластомеров.

Кривая деформации монокристаллического материала перпендикулярно осям цилиндров (рис. 8, кривая 3) с самого начала представляет из себя кривую, характерную для усиленных эластомеров. Прямолинейный начальный участок на этой кривой соответствует тому интервалу структурных изменений, когда сохраняется ориентация кристалла в направлении, нормальном к приложенному напряжению. При этом все растяжение происходит только за счет деформации элементарной ячейки, т. е. за счет изменения расстояний между цилиндрами и, возможно, также за счет изменения их формы. Нельзя не отметить, что на этом участке деформация почти полностью обратима. На втором, необратимом этапе растяжение образца связано не только с деформацией элементарной ячейки, но и с увеличением угла α , т. е. с увеличением изгиба кристалла. После первоначального излома цилиндров дальнейший изгиб происходит легче и поэтому модуль кристалла уменьшается.

Макродеформацию ε можно сравнить с деформацией ячейки λ_a и $\lambda_{a'}$ (табл. 1). И в этом случае можно выделить два этапа растяжения. На начальном этапе, когда вся деформация сводится к изменению параметров ячейки, макродеформация образца приблизительно соответствует микродеформации ячейки. Затем, когда деформация происходит за счет изгибов кристалла, макродеформация значительно превосходит по величине микродеформацию. Особенно большая разница наблюдается между величинами

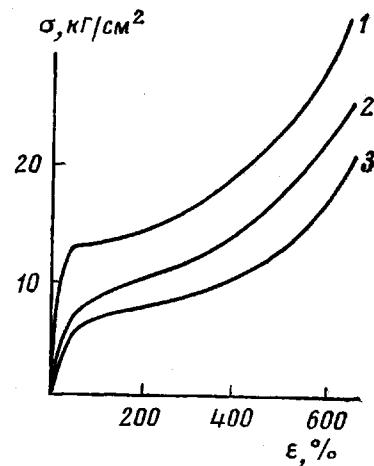


Рис. 8. Кривые растяжения монокристаллического образца параллельно (1) и перпендикулярно оси цилиндрических доменов (3) и кривая растяжения изотропного образца (2)

ϵ и λ_a , поскольку λ_a характеризует растяжение ячейки на прямых участках изогнутого кристалла, где деформация после первоначального изгиба не увеличивается.

Что касается кривой деформации изотропного материала (рис. 8, кри-
вая 2), то расположение на графике между кривыми деформации вдоль
решетки и перпендикулярно ей следует рассматривать как вполне законо-
мерный результат, так как структурные превращения в этом случае пред-
ставляют собой, по-видимому, некоторую суперпозицию превращений,
описанных для анизотропного материала при его растяжении в различных
направлениях.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Folkes, A. Keller, In «The Physics of Glassy Polymers», Applied Science Publishers, London, 1973, p. 548.
2. A. Keller, E. Pedemonte, F. M. Willmouth, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 238, 385, 1970.
3. M. J. Folkes, A. Keller, J. A. Odell, Polymer Preprints, 18, 251, 1977.
4. В. И. Герасимов, Д. Я. Цвянкин, Приборы и техника эксперимента, 1969, № 5, 220.
5. H. Hendus, K. Illers, E. Roppe, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216, 110, 1967.
6. R. J. Bonart, J. Macromolec. Sci., B2, 115, 1968.

STRUCTURAL CHANGES DURING DEFORMATION OF ORIENTED AND ISOTROPIC BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMERS

Tarasov S. G., Tsvankin D. Ya., Godovskii Yu. K.

Summary

The structural changes upon deformation of oriented and isotropic block copolymers polystyrene — polybutadiene — polystyrene were studied by low angle x-ray scattering. The structure of the oriented samples was of the single crystal type: long polystyrene cylinders formed in the polybutadiene matrix a hexagonal packing with the period 255 Å. The stretching of this lattice normal to the axis of the cylinders first leads to distortion of an elementary cell, then the crystal breaks in the weakest places and assumes the form of a flat zigzag. As stretching continues, the deformation in the linear sections of zigzags practically ceases and occurs mainly at their bends, the slope angle of the zigzag increasing simultaneously. The stretching of the single crystal along the cylinders leads to their rupture into sections about 1000 Å long. When an isotropic sample is stretched the lattice of the cylinders normal to the axis of strain or near it undergoes deformation. Probably, the cylinders directed along the axis of stretching break already at the first stages of this process.
