

УДК 541.64:539.3

СДВИГОВАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА

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

Для выявления структурных превращений и связанных с ними изменений механических свойств, происходящих при пластической деформации полимеров, исследована сдвиговая деформация ориентированного полиэтилена низкой плотности, происходящая вдоль направления первичной вытяжки. Исследования проведены на специальной установке, позволяющей получать рентгенограммы в больших и малых углах в процессе записи деформационной кривой. Кроме того, использованы рентгеновская дифрактометрия и ДТА. Показано, что сдвиговая деформация ориентированных образцов полиэтилена низкой плотности сопровождается значительным проскальзыванием друг относительно друга фибрилл по аморфным межфибрillярным прослойкам, что определяет меньшую деформацию кристаллитов по сравнению с макродеформацией образца. Характер структурных изменений и изменений механических свойств при сдвиге ориентированного полиэтилена низкой плотности позволил выделить на диаграмме растяжения три области с различными механизмами деформации кристаллитов: упругим, пластическим и рекристаллизационным. Каждая из указанных областей характеризуется своими релаксационными процессами и остаточными явлениями. Показан характер влияния температуры отжига образцов и скорости деформирования на вид деформационных кривых при сдвиге. Предложена модель строения ориентированного кристаллического полимера, позволяющая описать в терминах структуры полученные экспериментальные данные.

Пластическая деформация как изотропных, так и ориентированных кристаллических полимеров сопровождается локальными сдвиговыми деформациями кристаллитов [1–14]. При одноосной вытяжке или сжатии неориентированных полимеров плоскости, в которых происходят сдвиговые деформации, располагаются изотропно относительно направления действия силы, поэтому в случае рентгенографических исследований таких объектов, захватывающих достаточно большой объем образца, получаются усредненные по поворотам дифракционные картины, которые не всегда удается однозначно интерпретировать. Чтобы сделать результаты более определенными, в данной работе мы пытались смоделировать на образцах, пригодных для рентгенографических исследований, те общие процессы, которые происходят с кристаллитами при одноосной вытяжке, сжатии или других видах пластической деформации полимеров.

В качестве объекта исследования использовали промышленный полиэтилен низкой плотности ПЭНП. Исходные для сдвигового деформирования образцы получали одноосной вытяжкой при 95° изотропных пластинах толщиной 3 мм, полученных прессованием под давлением. Необходимость проведения рентгенографических исследований в процессе деформирования заставила нас несколько отступить от стандартов и рекомендаций, определяющих геометрию полимерных образцов, испытываемых на сдвиг [2, 15]. Вид образцов, исследованных в данной работе, и характер их нагружения представлены на рис. 1. Размеры сдвигаемой области $6 \times 6 \times 1,2$ мм³. Испытания образцов проводили на установке [16], позволяющей одновременно с записью механических свойств регистрировать рентгеновские дифракционные картины в малых и больших углах. Сдвиговую деформацию проводили со скоростью

0,7 мм/мин. Время экспозиции рентгенограмм в больших углах – 15 сек., в малых – 10+60 сек. в зависимости от интенсивности картины. Для получения рентгенограмм в малых и больших углах в статических условиях использовали камеру, описанную в работе [17]. Дифрактометрические исследования проводили на приборе Гейгер-Флакс.

Механические испытания. Кривая напряжение – деформация для исследования образцов приведена на рис. 2, б. Сдвиговые напряжения т рассчитывали на начальное сечение образца ($6 \times 1,2 \text{ мм}^2$). За величину деформации ε принято относительное перемещение зажимов (рис. 1, б). Точки на деформационной кривой соответствуют моментам, для которых проведены исследования в статических условиях. Пунктиром условно показано изменение напряжений в образце при постоянной деформации перед тем, как образцы извлекали из растягивающего устройства. Время релаксации 30 мин.

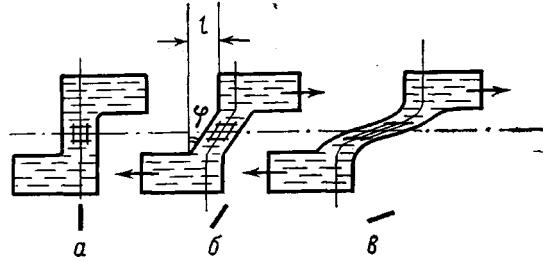


Рис. 1. Схема сдвигового деформирования ориентированного полиэтилена; стрелкой показано направление макромолекул в образце, а под рисунком – положение эталона

Морфологические и структурные характеристики. За изменением формы образца в процессе деформирования следили при помощи сетки, нанесенной на поверхность полимера. Для количественной характеристики сдвиговой деформации был выбран угол φ (рис. 1, б), значения которого приведены на рис. 2, г. Параметры микроструктуры изучали рентгенографическим методом.

Рентгенограммы в больших и малых углах, полученные в процессе деформирования образцов, показаны на рис. 3. По малоугловым рентгенограммам определяли следующие характеристики структуры [18]: величину большого периода d (рис. 2, е) по расстоянию рефлексов от центра рентгенограммы, величину сдвига кристаллитов φ_k (рис. 2, д) по направлению на максимум малоуглового рефлекса, изменение величины сдвига кристаллита по отношению к недеформированному образцу

$$\varphi_k^{\text{исх}} = \varphi_k^{\text{исх}} - \varphi_k^{\text{недеф}}, \text{ где } \varphi_k^{\text{исх}} - \text{ сдвиг кристаллитов в исходном состоянии (рис. 2, е),}$$

а также направление оси периодичности, вдоль которой расположены кристаллиты по перпендикуляру к слоевым линиям.

Для дальнейшей детализации структурных переходов в работе наряду со съемкой в процессе деформирования ряд результатов был получен в статических условиях. Для этого в определенных точках деформационной кривой прекращали растяжение и после релаксации напряжения образцы помещали в зажимы, которые удерживали полимер при постоянной величине деформации. Скоростная съемка в процессе релаксации напряжений (вдоль пунктира на рис. 2, б) не обнаружила значительных изменений на рентгенограммах как в больших, так и в малых углах. Именно этим обстоятельством можно объяснить сходство рентгенограмм 1–б (рис. 3) с рентгенограммами 1', 2', 4'-б' (рис. 3), полученными обычным способом. Для корректного совмещения рентгенограмм в больших и малых углах на одном рисунке каждый образец снимали вместе с эталоном в виде тонкой полоски ориентированного ПЭ высокой плотности, дающей отчетливую картину в больших и малых углах (рентгенограмма 7, рис. 3). Этalon помещали на образце в месте прохождения рентгеновского пучка и ориентировали вдоль оси образца (направление ориентации эталона показано на рис. 1).

Образцы, закрепленные в зажимы, использовали и для дифрактометрических исследований. С помощью этого метода определяли изменение параметров кристаллографической ячейки вдоль различных направлений d_{hkl} (рис. 2, ж, н) (по Вульфу – Брэггу), размеры кристаллитов D_{hkl} (рис. 2, ж–л) – по Селякову – Шерреру и характер текстуры кристаллитов по отношению интегральных интенсивностей рефлексов (100) и (200) (рис. 2, о) с целью определения области деформаций, при которых происходит преобразование аксиальной текстуры кристаллитов в плоскостную. Известно [19], что при сдвиговой деформации ориентированного ПЭ образуется плоскостная ориентация кристаллитов, характеризуемая преимущественным расположением осей a в плоскости пленки, а осей b – перпендикулярно к ней. Это

означает, что при съемке на отражение образцов с плоскостной текстурой, когда плоскости (200) выходят из отражающего положения, отношение интегральных интенсивностей рефлексов (110) и (200) будет возрастать по сравнению с аксиальной текстурой. Именно эта особенность в поведении указанных рефлексов была использована для определения деформаций, при которых происходит преобразование осевой текстуры в плоскостную. Обратимость сдвиговой деформации изучали на образцах, освобожденных из зажимов и полностью отрелаксированных. Рентгенограммы в больших и малых углах от таких образцов приведены на рис. 3 (4''-6'').

Для анализа структурных переходов важно было установить верхнюю границу упругого деформирования кристаллитов. В случае, когда сдвиговая деформация реализуется путем однородного сдвига кристаллографических плоскостей вдоль направления осей макромолекулы, такую оценку можно провести следующим образом (рис. 4). Перемещение соседних плоскостей на период идентичности вдоль цепи

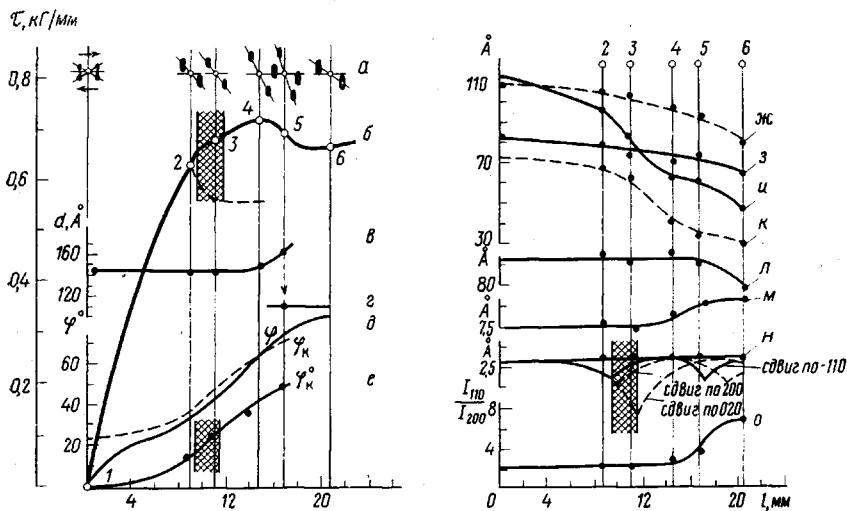


Рис. 2. Структурные и механические характеристики сдвигово-деформируемого ПЭ:
а — схемы малоугловых рентгенограмм; б — деформационная кривая; в — изменение большого периода; г—е — угловые характеристики структуры; ж—и — размеры кристаллитов вдоль различных направлений (χ — D_{020} , φ — D_{200}^I , κ — D_{200}^I , λ — D_{002}^I); ж, и — параметры элементарной ячейки, соответственно $2d_{200}$ и $2d_{002}$, о — отношение интегральных интенсивностей рефлексов (110) и (200)

приводит к образованию равновесной структуры, имеющей те же параметры элементарной ячейки, что и исходная. Максимальный сдвиг, при котором еще можно ожидать упругого восстановления первоначального кристаллита, равен половине этого периода. Зная параметры ячейки ПЭ [20] и используя это условие, можно рассчитать Φ_k , пред для сдвига по различным кристаллографическим плоскостям. При упругом однородном сдвиге в кристалле будет нарушаться условие плотнейшей упаковки и, следовательно, будут меняться параметры ячейки вдоль направления, перпендикулярного плоскостям, по которым происходит сдвиг. Элементарная ячейка от ромбической будет приближаться к гексагональной, допускающей вращения молекул вокруг их осей [21]. Для такой решетки при сдвиге вдоль плоскостей (110) ($d_{110}=4,2 \text{ \AA}$) предельный угол упругого сдвига $\Phi_{k,\text{пред}}$ будет равен $16,8^\circ$. Если же допустить, что искажения орторомбической решетки ПЭ не очень велики, тогда для сдвига по плоскостям (200) $\Phi_{k,\text{пред}}=19^\circ$, а для плоскостей (020) — $\Phi_{k,\text{пред}}=27,3^\circ$. В образце с аксиальной текстурой предельная область включает все эти значения. Такая область заштрихована на рис. 2, б, е, н.

Следует заметить, что при однородной сдвиговой деформации решетки (рис. 4, б) плоскости, соединяющие однотипные точки на различных молекулах (скажем, плоскости (002) в недеформированном кристалле (рис. 4, а)), могут менять свою ориентацию и межплоскостное расстояние. Это изменение будет периодическим, поскольку при смещении на период идентичности решетка опять принимает исходный вид. Характер изменения межплоскостного расстояния d_{002} для сдвига вдоль различных плоскостей показан на рис. 2, н. Минимумы на расчетных кривых соответствуют предельным значениям углов, до которых имел место, по крайней мере теоретически, упругий сдвиг.

Исходный образец. Как уже отмечалось, сдвиговую деформацию проводили на одноосно ориентированных образцах. Эти образцы обладают аксиальной с-текстурой кристаллитов, т. е. состоят из фибрилл с произвольной ориентацией кристаллитов относительно направления первичной вытяжки (рис. 5, а). Выделим из этого набора два типа фибрилл. Во-первых, фибриллы I, в которых кристаллиты ориентированы так, что плоскости преимущественного складывания макромолекул в них (200) [22] параллельны плоскостям, по которым происходит сдвиг в образце (рис. 5, а). Во-вторых, фибриллы II, в которых кристаллиты развернуты на 90° по

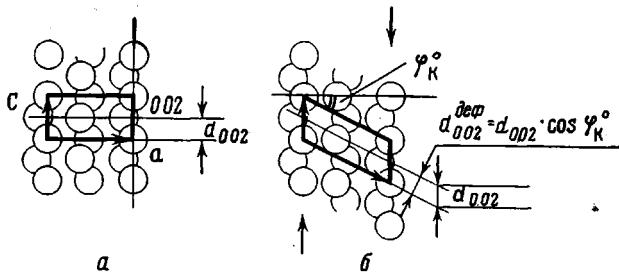


Рис. 4. Схема преобразований элементарной ячейки ПЭ при упругой сдвиговой деформации

отношению к кристаллитам фибрилл I. Именно для этих двух типов фибрилл будем в дальнейшем рассматривать изменения структурных параметров.

Дифрактограммы, снятые «на отражение», позволяют определить параметры элементарных ячеек и размеры кристаллитов вдоль оси b (d_{020}^I и D_{020}^{II}) для фибрилл I и вдоль оси a (d_{200}^{II} и D_{200}^{II}) для фибрилл II. При съемке «на просвет» по дифрактограммам определяли те же характеристики вдоль оси a (d_{200}^I и D_{200}^I) для фибрилл I и вдоль оси b (d_{020}^{II} и D_{020}^{II}) для фибрилл II. Результаты измерений приведены на рис. 2, ж—к. Из приведенных графиков видно, что как в фибриллах I, так и в фибриллах II кристаллиты несколько вытянуты вдоль оси b . Действительно D_{c20}^I и D_{c20}^{II} соответственно равны 110 и 113 Å, в то время как для D_{200}^I и D_{200}^{II} , имеем 73 и 82 Å (рис. 5, а).

Параметры элементарных ячеек для фибрилл I и II практически одинаковы и вдоль кристаллографических осей a , b и c соответственно равны: 7,50; 4,96 и 2,53 Å. Размеры кристаллитов вдоль оси c (D_{002}) составляют 93 Å. Большой период — среднее расстояние между кристаллитами — 145 Å (рис. 2, в). Величина скоса кристаллитов $\phi_k^{иск}$, определенная по положению максимумов малоуглового рассеяния (рис. 3, рентгенограмма 1), равна 23° (рис. 2, д).

При дальнейшем изложении для простоты структурной модели опустим ряд деталей, имеющихся на рис. 5, а, и воспользуемся схемой, предложенной в [23]. Будем считать, что исходный образец состоит из фибрилл, которые в свою очередь представляют собой чередующуюся систему кристаллитов и аморфных областей. Аморфные области располагаются и между отдельными фибриллами (рис. 5, б). Сдвиговую деформацию кристаллитов будем изображать только ту ϕ_k , которая вызвана приложенными усилиями P . При этом условии исходные кристаллиты будут иметь прямоугольную (а не перекошенную) форму. Вместе с тем количественные дан-

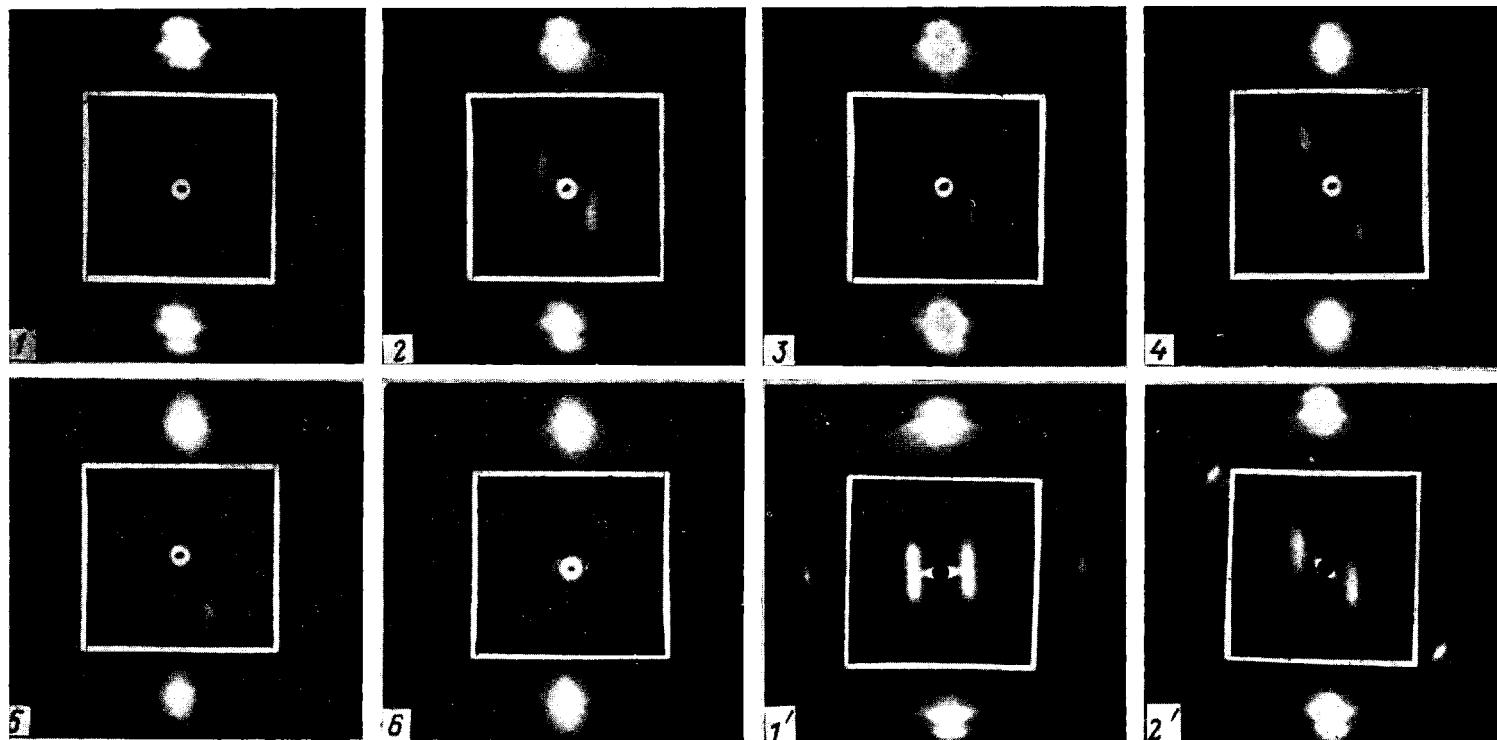
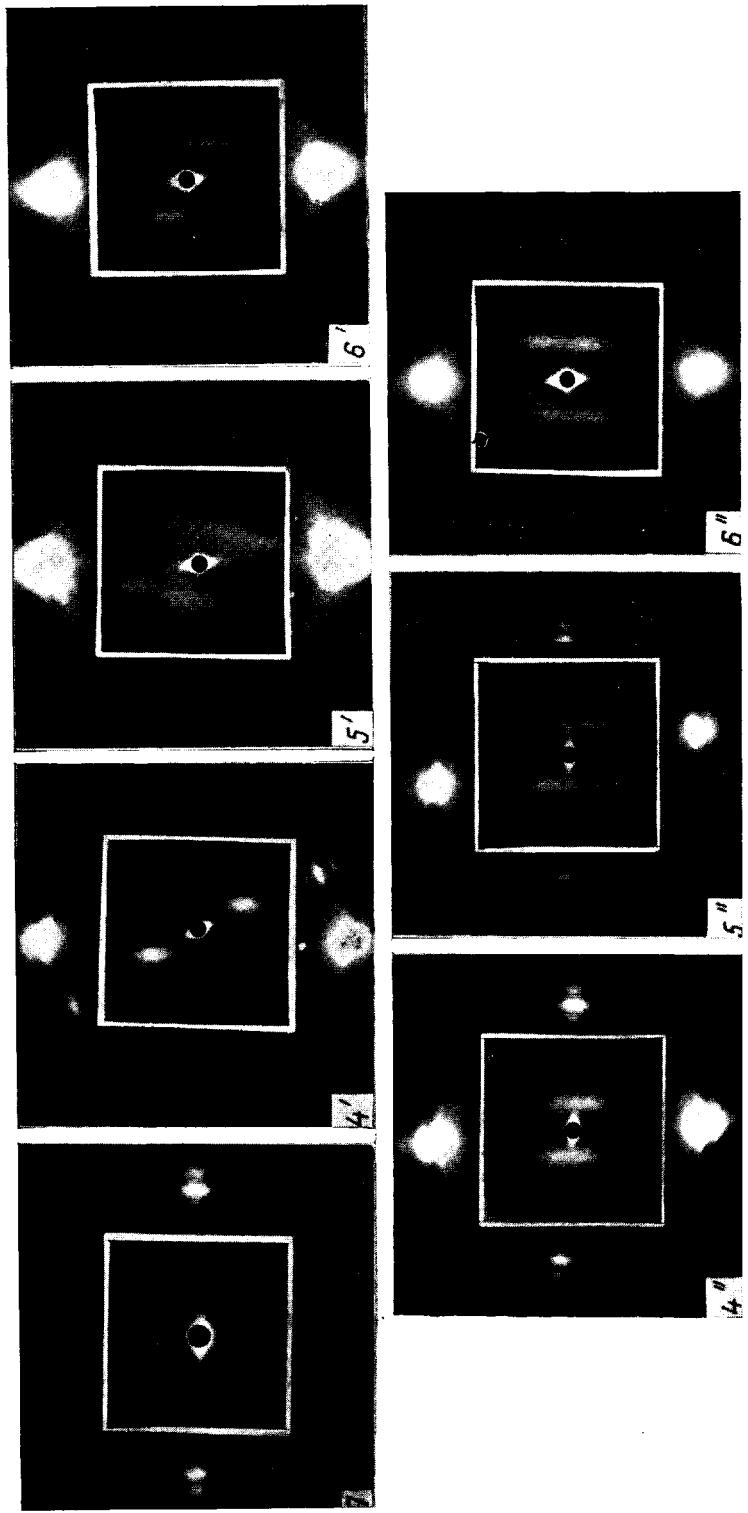


Рис. 3. Рентгенограммы в больших и малых углах от ориентированного ПЭ, подвергнутого сдвиговой деформации

Номера рентгенограмм соответствуют номерам точек на деформационной кривой рис. 2; 1', 2', 4'—6' — рентгенограммы, полученные в статических условиях от образцов, деформированных до соответствующих точек кривой растяжения, 4''—6'' — от тех же образцов, отрелаксировавших в свободном состоянии



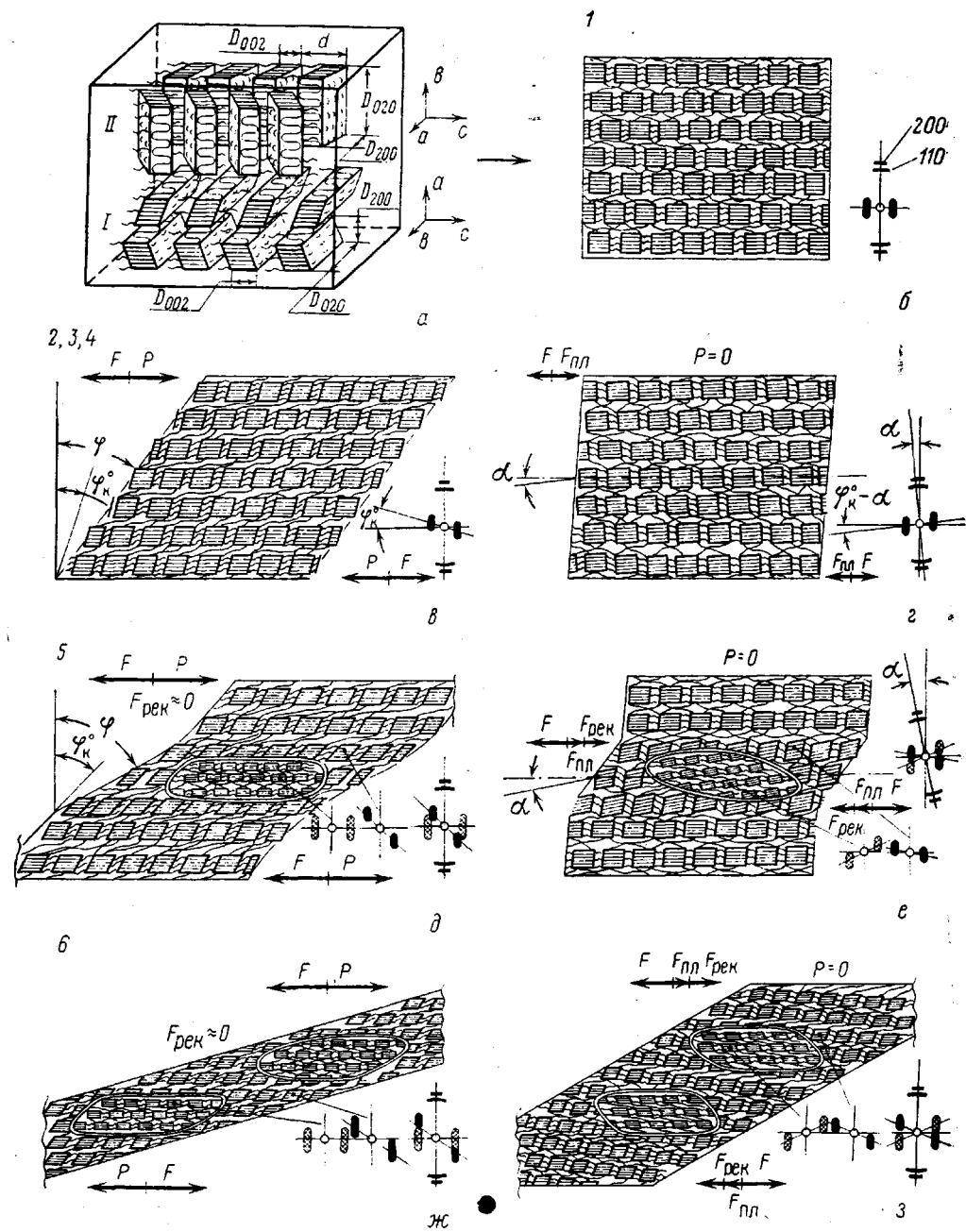


Рис. 5. Схемы структурных превращений, происходящих при сдвиговой деформации ориентированного ПЭ

Слева цифры 1—6 — соответствуют точкам на деформационной кривой; справа — схемы рентгенограмм в больших и малых углах рис. 3; стрелками изображены силы, действующие на образец

ные, представленные на рис. 2, позволяют следить за изменением структуры, изображенной на рис. 5, а, которая полнее отражает свойства реального полимерного образца.

Участок деформационной кривой 1—2. С начала деформирования напряжение в образце резко возрастает по слабо выраженному S-образному закону. Образец деформируется однородно с увеличением угла ϕ (рис. 5, е). Сдвиговая деформация кристаллитов ϕ_k значительно меньше, чем дефор-

мация всего образца. Это свидетельствует о том, что макродеформация полимера происходит за счет сдвига в аморфных промежутках, находящихся между фибрillами. Возможно этим объясняется S-образный характер деформационной кривой на рассматриваемом участке, свойственный поведению полимеров в высокоэластическом состоянии.

Величина большого периода не меняется, т. е. в образце практически отсутствуют растягивающие напряжения, действующие вдоль оси фибрill.

Размеры кристаллитов поперек осей макромолекул несколько уменьшаются, причем в большей степени вдоль направления, перпендикулярного к плоскостям, по которым происходит сдвиг. Вдоль оси с размеры кристаллитов не меняются. Текстура кристаллитов в точке 2 деформационной кривой остается, как и в исходном образце, аксиальной (рис. 2, о).

Поскольку, как это следует из характера малоугловых рентгенограмм, сдвиг различных кристаллитов происходит по параллельным друг другу плоскостям, наличие аксиальной текстуры означает, что кристаллографические индексы этих плоскостей различны.

Параметры ячеек кристаллитов, имеющих различную ориентацию, практически не меняются. Этот результат не очень понятен, так как при однородном сдвиге размеры ячеек поперек цепи должны были бы увеличиваться. Вероятно малые изменения параметров ячейки определяются неоднородностью деформирования кристаллитов. В точке 2 внешние силы P идут на преодоление внутренних сил F , возникающих из-за упругости аморфной матрицы и кристаллитов.

После деформирования до точки 2 образцы при снятии нагрузки ($P=0$) восстанавливают свою исходную форму и структуру (рис. 5, б) вслед за движением зажима, т. е. деформация у таких образцов полностью обратимая (упругая), а времена релаксации — небольшие.

Участок деформационной кривой 3—4. Область 3—4 характеризуется резким изменением механических свойств системы. Деформационная кривая при переходе от точки 2 к 3 претерпевает излом. Значительно падает модуль образца. Макродеформация, однако, по-прежнему проходит однородно, т. е. весь образец сдвигается на один и тот же угол φ (рис. 5, в).

Величина большого периода практически не меняется, т. е. в полимере, как и на предыдущей стадии, преимущественно действуют сдвиговые напряжения и отсутствуют растягивающие вдоль осей фибрill.

На участке 3—4 возрастает податливость к сдвигу, причем сдвиговая деформация кристаллитов $\Delta\varphi_{k,3-4}$ на этом участке почти равна сдвиговой деформации всего образца $\Delta\varphi_{3-4}$. Это означает, что, если в предыдущем случае макросдвиг происходил в основном за счет деформации аморфных межфибрillлярных прослоек, то на участке 3—4 макродеформация реализуется преимущественно через сдвиговую деформацию кристаллитов. Деформационный ресурс аморфных межфибрillлярных областей исчерпывается к точке 2.

На этом участке начинают резко уменьшаться размеры кристаллитов D_{200}^I и D_{200}^{II} , перпендикулярные плоскостям, по которым происходит сдвиг. Размеры кристаллитов вдоль оси с не меняются. Практически не меняются и параметры элементарных ячеек кристаллитов за исключением параметра d_{200}^I , т. е. когда сдвиг идет по плоскостям складывания (200), среднее расстояние между ними изменяется на большую величину, чем в случае сдвига по другим кристаллографическим плоскостям.

Кристаллографические оси a и b по-прежнему изотропно распределены в пространстве. В этом смысле текстура остается аксиальной (рис. 2, о), хотя ясно, что по отношению к форме кристаллитов благодаря одинаковой направленности плоскостей сдвига текстура приближается к плоскостной.

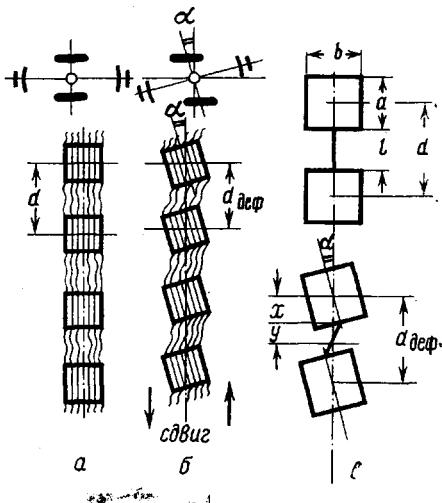
На этом участке кристаллиты переходят теоретический предел упругого сдвига (заштрихованные области на рис. 2) и попадают в область пла-

стических деформаций. В точке 4 внешней силе P противодействует сила F , обусловленная деформированной аморфной матрицей и упругой компонентой пластически деформированных кристаллитов.

После снятия нагрузки ($P=0$) образцы, деформированные до точки 4, в значительной мере восстанавливают свою первоначальную форму (рис. 5, ε). Однако здесь следует остановиться на двух моментах. Во-первых, релаксационные процессы в последнем случае протекают значительно медленнее, чем после деформации до точки 2 и заканчиваются в основном в

Рис. 6. Схема разворота кристаллитов при релаксации размеров сдвигово-деформированных образцов ориентированного ПЭ:

a — исходная структура; b — фибриллы с развернутыми кристаллитами; c — расчетные схемы; вверху — схемы рентгенограмм в больших и малых углах



течение суток. Во-вторых, в структурном отношении, хотя рентгенограммы в больших и малых углах после релаксации размеров образцов (рентгенограммы 4'', рис. 3) в общих чертах повторяют рентгенограммы 1' не-деформированного образца, на них имеется по крайней мере одно отличие. Дело в том, что, как это видно из рентгенограмм 4'', направление периодичности, вдоль которого располагаются кристаллиты, определяемое по перпендикуляру к слоевым линиям на малоугловых рентгенограммах, не совпадает с направлением осей макромолекул, определяемым по рентгенограммам в больших углах. Поскольку этот эффект в еще большей степени проявляется при дальнейшем увеличении деформации, остановимся на нем подробнее.

Отмеченную выше взаимосвязь рентгенограмм в больших и малых углах можно объяснить, приняв, что при усадке образцов, подвергнутых сдвиговой деформации, кроме взаимного проскальзывания фибрилл (рис. 6, a) имеет место разворот в них кристаллитов таким образом, что центры тяжести последних остаются на линии, совпадающей с осью фибриллы*. Такой разворот схематически изображен на рис. 6, b . На этом же рисунке приведены схемы рентгенограммы в больших и малых углах для фибрилл с обычными и развернутыми кристаллитами и показано, как по ним можно определить угол разворота кристаллитов α . Если при развороте кристаллитов длина проходных цепей в аморфных промежутках (l на рис. 6, c) будет оставаться неизменной, то такой разворот будет вызывать уменьшение большого периода d . Изменение величины d при развороте кристаллитов на угол α можно оценить следующим образом. Для неразвернутых кристаллитов $d=a+l$, для развернутых $d_{\text{разв}}=2(x+y)$ (рис. 6, c). Значения x и y связаны с параметрами фибриллы и углом разворота кристаллитов α следующим образом:

$$x=0,5a \cos^{-1} \alpha, \quad y=0,5l \left[\sqrt{1 - \left(\frac{a}{l} \sin \alpha \right)^2} - a/l \tan \alpha \sin \alpha \right] \quad (1)$$

По приведенной схеме можно оценить и предельный угол разворота кристаллитов, приняв во внимание тот факт, что при развороте уменьшается объем, прихо-

* Аналогичная структура была получена при тепловой усадке ориентированных пленок ПЭ [8, 24].

дящийся на аморфную прослойку (опять же при условии, если длина проходных цепей при этом не изменяется) и, следовательно, увеличивается плотность полимера в этой же зоне. Но плотность в деформированных аморфных прослойках ρ_a не может стать выше плотности кристаллитов ρ_k . Поскольку для ПЭ $\rho_a \approx 0,85 \rho_k$ [25], объем деформированной прослойки $V_{\text{деф}}$ не может стать меньше величины $0,85 V_{\text{исх}}$ ($V_{\text{исх}}$ – исходный объем прослойки), т. е. $V_{\text{исх}} > V_{\text{деф}} > 0,85 V_{\text{исх}}$. Согласно рис. 6, b , $V_{\text{исх}} = lbf$;

$$V_{\text{деф}} = b/f l \cos \alpha \left[\sqrt{1 - \left(\frac{a}{l} \sin \alpha \right)^2} - \frac{a}{l} \operatorname{tg} \alpha \sin \alpha \right],$$

где f – третий размер кристаллита. Условия предельного угла разворота $V_{\text{деф}} = 0,85 V_{\text{исх}}$ или

$$\cos \alpha_{\text{пред}} \left[\sqrt{1 - \left(\frac{a}{l} \sin \alpha_{\text{пред}} \right)^2} - \frac{a}{l} \operatorname{tg} \alpha_{\text{пред}} \sin \alpha_{\text{пред}} \right] = 0,85 \quad (2)$$

Решая это уравнение численным методом для значений a и l , равных соответственно 95 и 50 Å (параметры структуры исследуемых образцов), получим $\alpha_{\text{пред}} = 12^\circ$. Если же в процессе разворота длина проходных макромолекул будет расти, это вызовет увеличение $\alpha_{\text{пред}}$, которое можно оценить по соотношению (2).

Проведенный анализ рентгенограмм в больших и малых углах показывает, что в образцах, деформированных до точки 4, при снятии нагрузки кристаллиты обладают остаточной сдвиговой деформацией ($\phi_k = 31^\circ$ против 23° у исходных образцов) и, кроме того, они развернуты вокруг центра тяжести на угол $\alpha = 4-5^\circ$ (рис. 5, g). Очевидно, что сдвиг в обратную сторону и разворот пластиически сдеформированных кристаллитов, а также восстановление в значительной мере первоначальной формы образца происходит только за счет упругодеформированной аморфной матрицы, представляющей собой трехмерную сетку, в узлах которой находятся кристаллиты. Вероятно, основным механизмом релаксации в образцах на участке 3–4 является ползучесть пластиически сдеформированных кристаллитов под действием упругой аморфной матрицы-сетки. Этим можно объяснить и большие времена релаксации на этом участке.

Геометрия в свободном состоянии ($P=0$) образцов, деформированных на участке 3–4, определяется условием равновесия направленных в противоположные стороны упругих сил аморфной матрицы F и пластиически сдеформированных кристаллитов $F_{\text{пл}}$ (рис. 5, g).

Участок деформационной кривой 4–6. В точке 4 деформационная кривая снова терпит перегиб, и напряжения сдвига (отнесенные к начальному сечению) начинают падать. На образце появляется «шейка» – область, где сдвиг превосходит среднюю величину сдвига по образцу (рис. 5, g). На малоугловых рентгенограммах в точке 5 отчетливо наблюдаются новые рефлексы (рентгенограмма 5', рис. 3 и рис. 2, a), соответствующие большому периоду 110 Å. Это означает, что на участке 4–6 начинаются рекристаллизационные процессы, т. е. вероятнее всего плавление под действием сдвиговой нагрузки деформированных исходных кристаллитов и образование новых кристаллических областей (рис. 5, g) [3].

В рекристаллизационном процессе одновременно участвуют по крайней мере порядка десяти исходных кристаллитов, поскольку дискретный вид новых малоугловых рефлексов свидетельствует о появлении в полимере упорядоченной системы новых кристаллитов. Судя по положению максимумов интенсивности этих рефлексов, новые кристаллиты имеют незначительный угол перекоса $\phi_k = 7-10^\circ$, в то время как исходные кристаллиты сдвигаются при рассматриваемых напряжениях до $\phi_k = 70^\circ$ (рис. 2, d). Рентгенограммы в больших углах показывают, что направления макромолекул в исходных и новых кристаллатах одинаковые. Это обстоятельство, к сожалению, исключает возможность разделной характеристики исходных и новых кристаллитов по дифракции рентгеновых лучей в больших углах. Средние размеры кристаллитов на этом участке продолжают умень-

шаться, сохраняя тенденции, отмеченные на предыдущих стадиях деформации (рис. 2, ж—л).

Становится заметным увеличение большого периода исходных кристаллитов (рис. 2, в), что свидетельствует о появлении в образцах растягивающих напряжений, направленных вдоль осей фибрill. Это можно объяснить изменением геометрии нагружения образцов.

На участке 4—6 происходит формирование плоскостей текстуры кристаллитов (рис. 2, о). Поскольку наиболее выраженной она является в точке б, где полностью прошла рекристаллизация исходных кристаллитов, естественно считать, что именно новые кристаллиты организуются таким образом, что их плоскости (200) — плоскости складывания макромолекул — оказываются параллельными плоскостям сдвига в образце, вдоль которых внутренние напряжения минимальны.

Поскольку рекристаллизационные процессы в полимере вызваны внешней нагрузкой, можно предположить, что в первую очередь «проплавляются» те кристаллиты, на которые действуют максимальные локальные напряжения. Но при плавлении таких кристаллитов, во-первых, облегчается макродеформация образца (образуется «шейка», снижается напряжение деформирования), во-вторых, за счет вязкого течения происходит релаксация напряжений в микрообласти расплава. После уменьшения напряжений расплав вновь кристаллизуется, так как находится при больших переохлаждениях. При этом новые кристаллиты характеризуются плоскостной текстурой, незначительным скосом и большим периодом, величина которого определяется условиями рекристаллизации. Таким образом, в результате рекристаллизационных процессов в напряженных образцах, поддерживаемых в деформированном состоянии внешней силой, возникают области, в которых уровень напряжений существенно меньший, чем в среднем по образцу $F_{\text{рек}}=0$. Для таких областей «невозмущенным» является напряженное (деформированное) состояние окружающего полимера. В этом случае существует равновесие между внешней силой P и возвращающей силой F , возникающей за счет деформации аморфной матрицы и кристаллитов во всем образце за исключением областей, в которых прошла рекристаллизация.

При снятии внешней нагрузки ($P=0$) в части полимера, в которой не прошла рекристаллизация, релаксационные процессы идут в принципе таким же образом, как и на участке 3—4 (рентгенограмма 5, рис. 3 и рис. 5, е). За счет упругой аморфной матрицы идет обратная деформация с уменьшением большого периода от 165 до 145 Å и разворот пластически деформированных исходных кристаллитов (рис. 6). Однако в этом случае разворот кристаллитов (рентгенограмма 5'', рис. 3) составляет уже $\sim 8^\circ$ вместо $4—5^\circ$ в точке 4. Согласно выражению (1), такой разворот кристаллитов вызовет дополнительное уменьшение большого периода от 145 до 138 Å. Эта величина удовлетворительно согласуется с экспериментально наблюдаемым значением большого периода 135 Å (рентгенограмма 5'', рис. 3).

Область, в которой прошла рекристаллизация, при восстановлении формы остальной части образца начинает испытывать с ее стороны силовое воздействие, которое вызовет сдвиг кристаллитов (максимум малоуглового рефлекса перемещается вдоль слоевой линии), их разворот и даже увеличение большого периода со 110 до 130 Å (рентгенограмма 5'', рис. 3 и рис. 5, е). Механизм увеличения большого периода в рекристаллизованной области, по-видимому, тот же самый, что и при сдвиговой деформации исходного полимера, когда он возрастает с 145 до 165 Å: при достаточно больших значениях сдвига в образце появляются растягивающие напряжения, действующие вдоль осей фибрill и увеличивающие среднее расстояние между кристаллитами.

Деформированные рекристаллизованные области за счет возникновения в них сил $F_{\text{рек}}$ (рис. 5, е) вместе с пластически деформированными кристал-

литами исходной структуры $F_{\text{пл}}$ препятствуют полной обратимости сдвиговой деформации ориентированного полимера за счет упругих сил F в деформированной аморфной матрице. Величина остаточной деформации образца определяется наступлением равенства противоположно направленных сил F и $F_{\text{пл}} + F_{\text{рек}}$.

Как уже отмечалось, в точке b заканчивается рекристаллизация исходных кристаллитов (на малоугловых рентгенограммах остаются рефлексы, соответствующие только одному большому периоду — 110 Å). Однако за точкой b пластическая деформация образца продолжается, и она включает в себя рекристаллизацию вновь образованных кристаллитов [14], т. е. образование новых слабонапряженных областей (рис. 5, ж). Если деформирование ведется при постоянной температуре, величина больших периодов в структурах до и после рекристаллизации практически одинакова и они плохо различимы на малоугловых рентгенограммах [27] (рентгенограмма b' , рис. 3), хотя в принципе за рассеяние вдоль оси периодичности в основном ответственны только что рекристаллизованные структуры со слабым перекосом кристаллитов, а за рассеяние на слоевой в стороне от осевой линии — деформированные (перекошенные), ранее рекристаллизованные кристаллиты.

Существование в таких образцах двух типов структур рентгенографически выявляется при снятии с полимера внешней нагрузки. При этом образцы несколько усаживаются, а на малоугловых рентгенограммах появляются два отчетливых двухточечных рефлекса (рентгенограмма b'' , рис. 3), которые получаются от двух различных систем кристаллитов, склоненных в противоположные стороны (рис. 5, д), т. е. и в этом случае мы имеем картину, аналогичную рис. 5, е.

В отношении рис. 5 отметим следующее. Во-первых, выделение на рис. 5, ж — з только двух типов структур в образцах является условным, поскольку при деформации рекристаллизационные явления в полимерах происходят непрерывно, при этом непрерывно образуются и новые области, которые по мере вытяжки последовательно включаются в деформационный процесс. Это приводит к тому, что в каждый момент в пластически деформируемом образце существует целый набор или спектр структур от только что рекристаллизованных до областей предельно напряженных, в которых рекристаллизация произойдет в следующий момент. Упомянутые выше области на схемах рис. 5 фактически делят весь спектр на две компоненты. Во-вторых, схемы рис. 5, ж и з могут рассматриваться как фрагмент структуры ориентированных кристаллических полимеров, полученных путем различных видов пластической деформации (и рекристаллизации) в твердом состоянии, так как основным механизмом при этом является пластический сдвиг *.

Проведенное изучение структурных превращений, происходящих при сдвиговой деформации ориентированного ПЭ, и связанных с ними особенностей деформационной кривой позволяет проанализировать влияние температуры отжига образцов (рис. 7, а—в) и скорости деформирования (рис. 7, а, г, д) на характер сдвиговых деформаций в полимере. На всех диаграммах растяжения рис. 7 можно выделить рассмотренные выше три области: упругого деформирования, пластической деформации и рекристаллизации.

При уменьшении температуры отжига образцов, одноосно вытянутых при комнатной температуре (95, 70 и 20°), наблюдается снижение напряжений начала пластической деформации и рекристаллизации. Уменьшается величина деформации, предшествующая рекристаллизации. Такое поведение может быть объяснено уменьшением степени кристалличности и уровня совершенства кристаллитов при снижении температуры отжига.

* Таким образом, анализ структурных переходов, происходящих при сдвиговой деформации ориентированных полимеров, во-первых, подтверждает общую схему протекания деформационных процессов в полимерах, предложенную Петерлиным [1, 3, 11], и, во-вторых, выявляет ряд особенностей этого явления.

При изменении скорости деформирования одинаковых образцов труднее проводить анализ поведения полимеров, так как кроме одного переменного параметра, скорости, появляется второй — температура образца. Чтобы учесть влияние температуры на разбираемые процессы, в данной работе в процессе деформирования измеряли разницу температур между окружающей средой и поверхностью образца. Результаты измерений представлены на рис. 7, а, г, д. На участке 1—2 деформационной кривой наблюдается охлаждение образцов, причем с увеличением скорости деформирования степень охлаждения увеличивается. Вместе с ней возрастают модуль

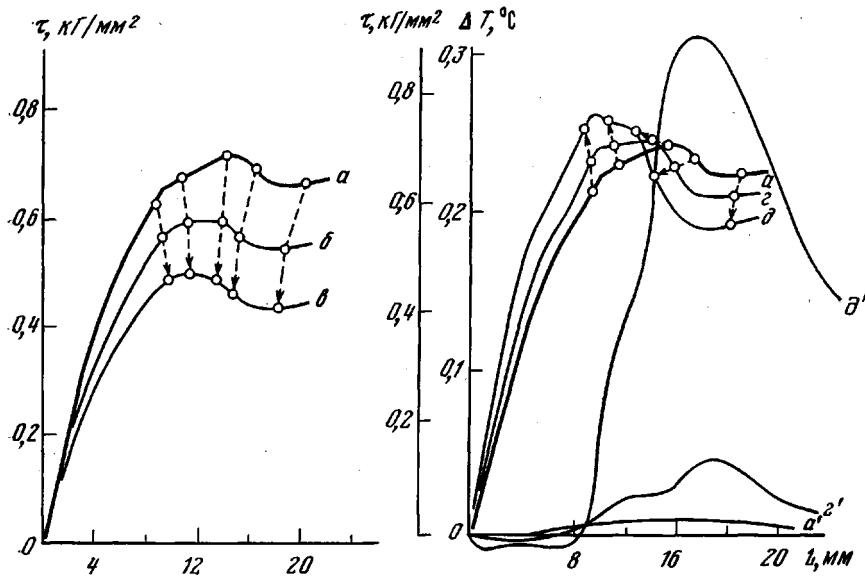


Рис. 7. Влияние температуры отжига и скорости растяжения на характер деформационной кривой ориентированного ПЭ:

a—c — скорость деформирования 0,7 мм/мин, температура отжига соответственно 90, 70 и 20°; *z, d* — температура отжига 90°, скорости деформирования 7 и 70 мм/мин; *a', c', d'* — превышение температуры на поверхности образца над комнатной; деформационная кривая *a* соответствует кривой *b* на рис. 2

упругости образца (кривая растяжения идет круче) и напряжение начала пластической деформации. Следует обратить внимание на двойной минимум на кривой ΔT (рис. 7, *d*). Поскольку обычно эффект поглощения тепла (уменьшения температуры) связывают с возрастанием объема полимера, можно предположить, что два минимума обусловлены различными значениями напряжений, при которых происходят заметные изменения объемов аморфной и кристаллической частей полимера.

На участке 3—4 тепловое поведение образца меняется. Начинается выделение тепла и рост его температуры. Этот факт является еще одним подтверждением пластического характера деформации кристаллитов на этом участке.

Участок рекристаллизации 4—5—6 характеризуется еще большим увеличением температуры образца. Это приводит к уменьшению величин деформаций, при которых наступает рекристаллизация, и к снижению напряжений стационарного деформирования в шейку (рис. 7, *d*).

В данной работе датчик температуры на поверхности образца располагался неподвижно относительно растягивающего устройства, поэтому при деформации область образования шейки уходила из-под него, и на кривых наблюдался спад температуры, но не до комнатной. Это важный момент, ибо он свидетельствует о том, что в процессе образования шейки в областях, где она уже сформировалась, происходят процессы, сопровождаю-

щиеся выделением тепла. Как было показано в [14], это может быть дальнейшая пластическая деформация и рекристаллизация ориентированных участков полимера.

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
27 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C9, 61, 1965.
2. R. E. Robertson, C. W. Joynton, J. Appl. Phys., 37, 3969, 1966.
3. A. Peterlin, K. Sakaoku, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 212, 51, 1966; K. Sakaoku, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 108, 234, 1967.
4. I. L. Hay, A. Keller, J. Mater. Sci., 1, 41, 1966; 2, 538, 1967.
5. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 353, 1967.
6. Y. Tajima, T. Seto, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 205, 1967.
7. A. I. Slutsker, T. P. Sanphirova, A. A. Yastrebinskii, J. Polymer Sci., C 16, 4093, 1968.
8. M. Yamada, K. Mijasaka, K. Ishikawa, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1083, 1971.
9. A. Keller, D. P. Pope, J. Mater. Sci., 6, 453, 1971.
10. D. M. Gezovich, P. H. Geil, J. Mater. Sci., 6, 509, 531, 1971.
11. A. Peterlin, J. Mater. Sci., 6, 490, 1971.
12. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, К. Е. Курбанов, Ш. Түйчөев, Высокомолек. соед., A13, 1993, 1971.
13. B. M. Ginzburg, N. Sultanov, D. Rashidov, J. Macromolec. Sci., B4, 509, 1974.
14. В. И. Герасимов, В. Д. Смирнов, В. Д. Занегин, Высокомолек. соед., A19, 1361, 1977.
15. Book of ASTM Standards, N. Y., 1971, p. 26, 27.
16. Г. А. Белинский, Л. А. Мазлова, В. Д. Смирнов, И. Г. Твердохлеб, В. И. Герасимов, Высокомолек., соед., A18, 721, 1976.
17. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
18. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.
19. А. В. Генин, В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A15, 1798, 1973.
20. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
21. H. Kiho, P. Ingram, Makromolek. Chem., 118, 48, 1968.
22. Y. Kikuchi, S. Krimm, Polymer Preprints, 10, 943, 1969; M. J. Bank, S. Krimm, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1785, 1969; Y. Kikuchi, S. Krimm, J. Macromolec. Sci., B4, 461, 1970.
23. D. C. Provorsec, J. Polymer Sci., C 32, 343, 1971.
24. A. Cowking, J. G. Rider, I. L. Hay, A. Keller, J. Mater. Sci., 3, 643, 1968.
25. А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, С. Н. Чевалун, Н. Ф. Бакеев, A18, 2128, 1976.
26. R. Corneliusen, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 105, 192, 1967; A. Peterlin, G. Meinel, Makromolek. Chem., 142, 227, 1971.

SHEAR STRAIN OF ORIENTED POLYETHYLENE Gerastimov V. I., Zanegin V. D., Smirnov V. D.

Summary

To reveal structural transformations and thereby related variations in mechanical properties that occur under the plastic deformation of polymers, the shear strain of oriented low density PE along the primary direction of drawing direction is studied. Investigations have been performed using a special device allowing to obtain X-ray large and small angle diagrams in the process of deformation curve writing. Besides, X-ray diffractometry and differential thermal analysis are used. It is shown that the shear strain of the oriented specimens of low density PE is accompanied by a considerable slipping of fibrils one relative to another along amorphous interfibrillar layers that defines a smaller deformation of crystallites as compared to the macrostrain of a specimen. The character of structural variations and the variations in mechanical properties under the shearing of oriented low density PE permits to select in the deformation diagram three regions of different mechanisms of the deformation of crystallites: elastic, plastic and recrystalline. Each of the mentioned regions is characterized with its own relaxation processes. The character of the effect of specimen annealing temperature and strain rate on a form of deformation curves under shearing is shown. A model of the oriented crystalline polymer structure is proposed that allows to describe in terms of the structure the experimental data obtained.