

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

1981

№ 5

УДК 541.64:539.3

ПОЛОСЫ СБРОСА В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ
НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Занегин В. Д., Герасимов В. И.

В работе исследован процесс переориентации ориентированного ПЭ низкой плотности под прямым углом к оси первичной вытяжки. Показано, что существенную роль в этом процессе играет образование полос сброса. Проведено комплексное исследование механических свойств, структуры и морфологии ПЭ низкой плотности при образовании и развитии полос сброса. Показано, что в качестве механизма сбросообразования при переориентации такого ПЭ удовлетворительно может быть использована модель трансляционного локализованного скольжения по плоскостям {110} в направлении [001] осей макромолекул с одновременным поворотом осей ориентации в области скольжения. Изученоование полос сброса при больших пластических деформациях. Установлено, что образование конечной переориентированной структуры идет по рекристаллизационному механизму.

Исследованы механические свойства и структурные превращения, характеризующие процесс переориентации под прямым углом одноосновывательных образцов ПЭ низкой плотности. В качестве методов исследования использованы дифракция рентгеновых лучей в больших и малых углах, оптическая поляризационная микроскопия, явление фотоупругости. Показано, что при переориентации деформация развивается неоднородно по сечению образца. На начальных стадиях деформирования в образцах формируются полосы сброса, в которых благодаря пластической деформации кристаллитов происходит изменение ориентации осей макромолекул. Затем наблюдается рост числа полос сброса и увеличение в них пластической деформации кристаллитов, приводящей к дальнейшему изменению ориентации макромолекул. При больших вытяжках пластическая деформация кристаллитов сменяется рекристаллизационными процессами, в результате чего образуются новые фибрillлярные системы, характеризующиеся своим большим периодом и формой кристаллитов, которые и составляют структуру полностью переориентированного образца. Анализ рентгенографических данных позволил предложить схему, иллюстрирующую характер превращений в кристаллитах при формировании полос сброса. Показано, что сбросообразование может быть удовлетворительно описано трансляционным локализованным скольжением по плоскостям {110} в направлении [001] с одновременным изменением ориентации в области скольжения.

Известно, что в ряде случаев пластические деформации полимеров развиваются неоднородно. Их можно подразделить (с точки зрения морфологического проявления) на четыре вида: крейзы, шейка, полосы скольжения и полосы сброса. Полосы скольжения и полосы сброса характерны, как правило, для пластической деформации ориентированных полимеров. Деформация по полосам скольжения имеет место главным образом при вытяжке ориентированного полимера под небольшими углами к оси первоначальной ориентации [1–5]. Что касается полос сброса (или другое

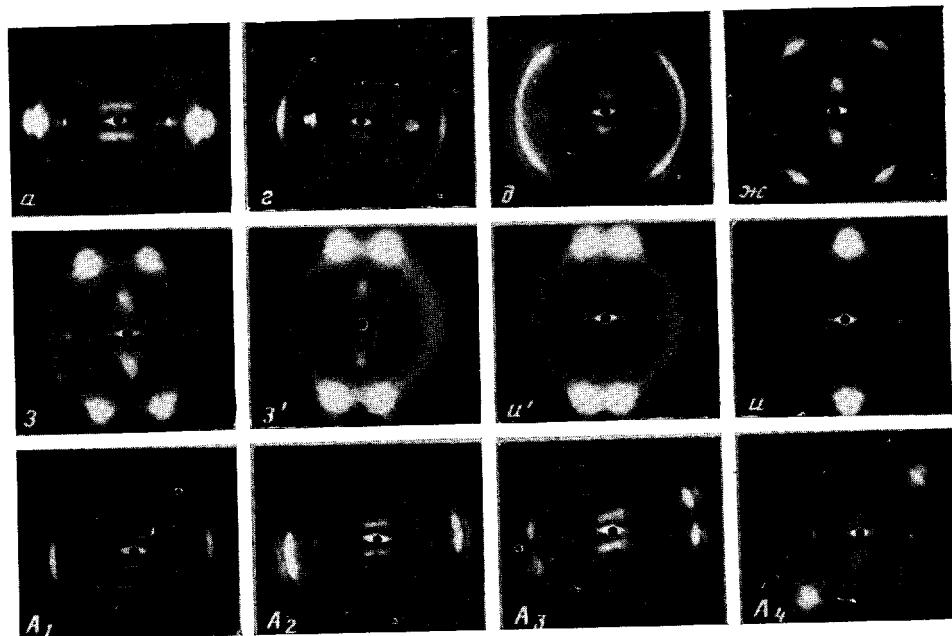


Рис. 7. Рентгенограммы в больших и малых углах, характеризующие структурные превращения в процессе переориентации образцов ПЭНП

Рентгенограммы $a-u$ получены в центре образца при деформациях, соответствующих точкам деформационной кривой I на рис. 1; рентгенограммы A_1-A_4 получены в точках, отмеченных соответствующими цифрами на рис. 4

название кинк-зон), то они возникают при сжатии вдоль направления ориентации или в случае одноосной вытяжки под большими углами (близкими или равными 90°) к оси исходной ориентации, а также при сдвиге, изгибе и т. п. Необходимыми условиями для формирования полос сброса в ориентированных полимерах при том или ином виде воздействия, как показано в работах Робертсона [6, 7], являются наличие и анизотропия сдвиговых напряжений в образце. Этим требованиям наилучшим образом отвечают высокоориентированные кристаллические полимеры. Первоначально полосы сброса были обнаружены в низкомолекулярных веществах, в частности в кристаллах металлов [8]. Сбросообразование в низкомолекулярных телах в настоящее время удовлетворительно объясняется теорией дислокаций [9, 10]. Полосы сброса, возникающие при деформации предварительно вытянутых образцов различных кристаллических полимеров (ПЭ, ПП, ПЭТФ, ПА-66, ПТФЭ и др.), изучались многими авторами [11–29]. Многие исследователи [11, 12, 14–21, 25, 26] объясняют образование полос сброса с учетом реальной структуры ориентированного полимера и предлагают следующие механизмы наблюдаемого явления: деформация скольжением в направлении осей макромолекул в пределах кристаллических областей, кристаллографическое двойникование или псевдодвойникование по плоскостям, пересекающим оси с макромолекул, а также внутри- и межфибрillлярные сдвиги. Другая точка зрения [2, 5, 24] базируется на представлении о том, что полимер испытывает деформацию как непрерывная однородная среда. При этом некоторые наблюдаемые явления удается описать (по всей видимости, из-за большого количества произвольно варьируемых констант) в рамках модифицированного критерия текучести Хилла [30], развитого для низкомолекулярных пластичных тел. Несмотря на довольно подробное изучение в отмеченных выше работах особенностей явления образования полос сброса в полимерах, целый ряд вопросов в настоящее время остается нерешенным. В данной работе исследованы изменения механических свойств и структуры ориентированного ПЭ низкой плотности, вызванные появлением в образцах полос сброса, а также структурные превращения в полосах сброса при больших пластических деформациях таких образцов.

В качестве объекта исследования использовали промышленный разветвленный ПЭ низкой плотности. Гранулы его плавили под давлением при 180° , затем охлаждали до комнатной температуры для получения изотропных пластин толщиной 3 мм. Пластины длиной 100 мм одноосно растягивали до предельной деформации (кратность вытяжки $\times 5$) при комнатной температуре со скоростью 200 мм/мин. Часть из полученных таким образом образцов зажимали в рамке и отжигали при различных температурах в течение 1 ч. Из отожженных и неотожженных образцов вырезали лопатки, которые одноосно растягивали при комнатной температуре с разными скоростями, причем угол между новым и старым направлениями вытяжки составлял 90° . Следует отметить, что форма образцов в виде лопаток была выбрана для того, чтобы выявить ряд особенностей процесса переориентации, которые не обнаруживаются при вытяжке полимера с однородным сечением. За макродеформацией образца следили с помощью сетки, нанесенной на поверхность лопатки до начала перетяжки. Для изучения структурных изменений, происходящих в образце при деформации, были получены рентгенограммы в больших и малых углах на установке, описанной в работе [31]. Измерения проводили на СиК α -излучении с использованием точечного коллиматора диаметром ~ 200 мкм. Во время съемки образец оставался в натянутом состоянии. Для корректного совмещения мало- и широкоугловых рентгенограмм между собой одновременно с образцом экспонировался эталон, представляющий собой небольшую полосу ориентированного ПЭ высокой плотности. За характером молекулярной ориентации в образующихся деформационных зонах следили паряду с рентгеновским методом с помощью оптического поляризационного микроскопа.

Деформационные и морфологические особенности процесса переориентации. При переориентации деформация развивалась неоднородно независимо от тепловой предыстории образца и режима деформирования (для скоростей растяжения 0,07; 0,7; 7 мм/мин). Для отожженных лопаток особенности деформационного процесса проявляются более наглядно, поэтому

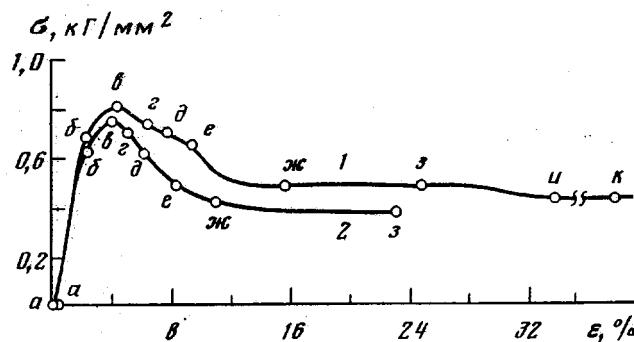


Рис. 1. Деформационные кривые отожженного (1) и неотожженного образца (2). Пояснения в тексте

ниже мы будем обсуждать результаты, полученные на отожженных при 90° образцах, и сравнивать их с данными, полученными для образцов, обработанных при других температурных режимах.

Особенности процесса переориентации хорошо выявляются на деформационной кривой $\sigma - \varepsilon$, представленной на рис. 1 (кривая 1), и фотографиях, полученных с образца в соответствующих точках деформационной кривой (рис. 2, $a - k$).

Участок а – б. Эта часть деформационной кривой (величина макродеформации 2–3%) изображается участком линейной зависимости напряжения от деформации, а деформация носит упругий и обратимый характер. При указанных величинах деформации образец прозрачен и вертикальные линии нанесенной на поверхность лопатки сетки изгибаются в соответствии с характером распределения приложенного к образцу напряжения, как это видно на рис. 2, б. Распределение напряжений в лопатке определяли методом фотоупругости [32, 33]. Показано, что максимальные касательные напряжения действуют по всему образцу под углами $36\text{--}45^\circ$ к оси переориентации, а наиболее напряженные участки при деформировании обнаруживаются в местах наибольшего сужения образца. На рис. 3 изображено распределение равных по величине максимальных касательных напряжений по образцу (заштрихованные области) и показаны направления действия максимальных касательных напряжений при степени деформации 1,4% (сплошные линии).

Участок б – в. Данный участок деформационной кривой характеризуется нарушением линейной зависимости напряжения от деформации (рис. 1, точка б) и постепенным запределиванием (рис. 1, точка в). При значениях макродеформации $>2\%$ в местах наибольшего сужения образца плавные изгибы линий сетки преобразуются в резкие изломы и в образце обнаруживаются симметрично расположенные относительно вертикали тонкие белые линии (рис. 2, в). Поскольку на этих линиях происходит резкое изменение ориентации макромолекул, обнаруживаемое методом поляризационной микроскопии, то они представляют собой линии (границы) сброса. Побеление прозрачного полимера свидетельствует о появлении ориентационных микронеоднородностей, рассеивающих проходящий через образец свет.

Линии сброса зарождаются под углом $\alpha=4\text{--}5^\circ$ относительно продольной оси образца. Исходная ориентация макромолекул при переходе через границу сброса (рис. 4, линия AA) меняется скачком, при этом в момент ее появления молекулы поворачиваются сразу на угол $2\alpha\approx 9^\circ$ и располагаются симметрично с макромолекулами в исходном образце относительно линии сброса. При этом симметрия в расположении осей макромолекул наблюдается только в пределах некоторой области у границы сброса, а на больших расстояниях ориентация плавно восстанавливается до исходной. Скачкообразное изменение исходной ориентации происходит по всей тол-

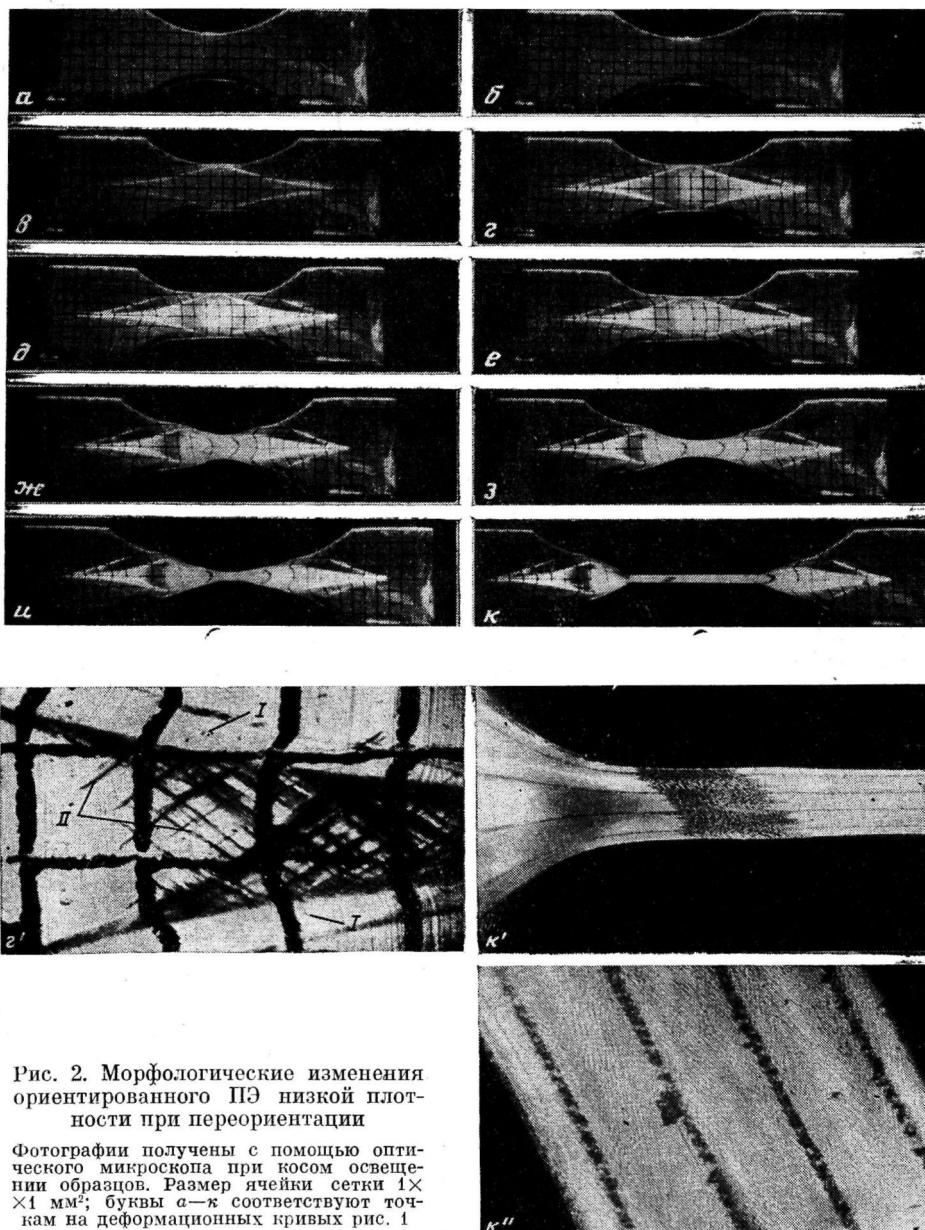


Рис. 2. Морфологические изменения ориентированного ПЭ низкой плотности при переориентации

Фотографии получены с помощью оптического микроскопа при косом освещении образцов. Размер ячейки сетки $1 \times 1 \text{ мм}^2$; буквы а—к соответствуют точкам на деформационных кривых рис. 1

щине образца, так что линия AA имеет вид плоскости, располагающейся перпендикулярно плоским поверхностям лопатки. При вытяжке линии сбросов удлиняются и образуют, смыкаясь, фигуру типа ромба (рис. 2, б, в). Как было отмечено выше, в момент прохождения линии сброса через какую-либо выбранную точку макромолекулы поворачиваются на угол $\sim 9^\circ$, который увеличивается по мере роста линии AA . Так как симметрия молекул относительно линий сброса остается, это приводит к искривлению указанных линий. Измерения показали, что к моменту образования фигуры типа ромба углы, которые составляют его границы с направлением действия силы, меняются от $4\text{--}5^\circ$ при вершинах с острыми углами до $14\text{--}16^\circ$ в узкой части образца (рис. 2, в).

Участок в—г. После образования «ромба», а иногда и до этого момента в образце начинают формироваться новые линии сброса, идущие вдоль направлений, близких к направлениям уже сформированных пер-

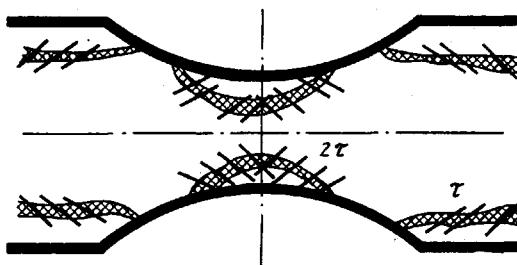


Рис. 3. Схема распределения максимальных касательных напряжений в образце, определенных по методу фотоупругости
Заштрихованные области представляют собой геометрические места точек с равной величиной τ_{\max} , сплошные линии показывают направления действия τ_{\max}

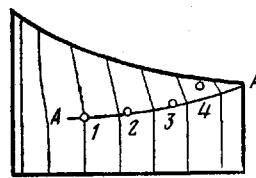


Рис. 4. Схема роста границы полосы сброса I:
AA — растущая граница полосы сброса I; 1—4 — точки, в которых получены рентгенограммы, представленные на рис. 7. Тонкими линиями условно обозначено направление осей макромолекул и совпадающих с ними осей микрофибрill

вых полос сброса (рис. 2, g). Перед их появлением можно было видеть, как достигшие некоторого критического радиуса кривизны вертикальные линии сетки (направление осей макромолекул) преобразуются в резкие изломы. После того, как новые линии сброса выйдут на свободные края лопатки (а начинают они расти с острых углов ромба, образованного первыми линиями сброса) между ними уже имеется широкая (до 3 мм) область, в которой наблюдается резкое изменение исходной ориентации макромолекул (рис. 2, g , δ). Эта область представляет полосу сброса; для удобства изложения припишем этим полосам индекс I. Углы, на которые макромолекулы повернуты относительно исходного направления в этих областях, непрерывно меняются вдоль полосы от 9 до 31°. По отношению к границам полосы сброса I в расположении молекул (до и после границы) наблюдается зеркальная симметрия. Увеличенное изображение полосы сброса I показано на рис. 2, g' . При последующей вытяжке ширина полос сброса I не увеличивается, но материал испытывает сдвиговую вдоль границ деформацию, что приводит к увеличению угла наклона осей макромолекул в зоне сдвига, причем максимальное значение этого угла составляет ~51° и наблюдается в местах наибольшего сужения образца.

Участок $g - j$. После прохождения максимальных значений напряжений (участок $v - g$) в центральной части и в острых углах ромба появляется большое число новых полос сброса II (рис. 2, g , g' , δ , e), располагающихся к направлению действия силы чаще всего под углами 36–38° (для неотожженных образцов 30°), хотя некоторые полосы типа II появлялись под углами 25–30°. Рассматриваемый участок деформационной кривой характеризуется резким спадом напряжений (рис. 1, e , $ж$) и уменьшением поперечного сечения образца (рис. 2, e , $ж$). При этом морфологические изменения проходят следующую последовательность. Полосы сброса II проявляются в виде сплошного белого помутнения (рис. 2, g , δ). На рис. 2, g' показано увеличенное изображение полос типа II. Видно, что помутнение в углах ромба (рис. 2, g) и середине образца представляет собой совокупность близко расположенных полос сброса, разделенных участками исходного материала. Новые полосы сброса II (в отличие от полос типа I) прямые и узкие (ширина ~50 мкм). Применение оптического метода для идентификации внутренней организации полос типа II дает результат, если исследуется низкотемпературный скол с широкой поверхности образца-лопатки. На рис. 5 представлена оптическая микрофотография в отраженном свете полосы сброса типа II. Хорошо видно, что в новых полосах сброса макромолекулы поворачиваются от исходного направления (на фотографии оно вертикально), причем угол поворота меняется вдоль полосы от значений 30° на краях полосы



Рис. 5. Оптическая микрография низкотемпературного скола ориентированного образца в области полосы сброса II

Рис. 6. Деформация вертикальных штрихов сетки при слиянии полос сброса. Фотографии получены с помощью оптического микроскопа на просвет. Размер ячейки сетки $1 \times 1 \text{ mm}^2$

Рис. 5

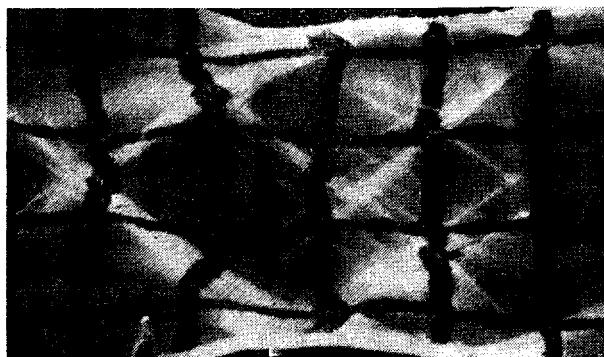


Рис. 6

до 50° в центральной ее части. Симметрия в расположении макромолекул внутри и снаружи полосы сброса II относительно ее границ не наблюдается. Новые полосы начинают появляться и расти либо от полос типа I, либо с дефектных мест полимера. Как и в случае полос сброса I, материал в новых полосах испытывает сдвиговую деформацию вдоль границ полосы, и это хорошо выявляется при слиянии полос II друг с другом, когда из микросдвигов каждой полосы образуется макросдвиг (рис. 6) (изгиб вертикальных штрихов сетки). Геометрически полосы сброса II образуют систему «крестов», т. е. каждому сдвигу в одной микрозоне соответствует сдвиг в противоположную сторону в сопряженной полосе. Если бы участвовала одна система полос сброса II по всему образцу (сдвиг в одну сторону), это привело бы к относительному поперечному смещению захватов, что невозможно по условиям деформирования. С увеличением общей деформации образца растет число полос сброса II (рис. 2, *д, е*), при этом все меньше остается доля материала с исходной ориентацией. Резкий спад на деформационной кривой (рис. 1, *е, ж*) соответствует переходу всей исходной структуры центральной части образца в систему полос сброса типа II.

Участок *ж* – *з*. Этот горизонтальный участок деформационной кривой характеризуется возрастанием сдвиговой деформации полимера в каждом типе полос сброса, что приводит к увеличению средней ориентации макромолекул вдоль направления деформирования в средней части образца (рис. 2, *ж, з*).

Участок *з* – *и*. При деформациях $>30\%$ на деформационной кривой наблюдается новый спад. На образце при этих величинах деформаций происходит резкое уменьшение поперечного сечения и образуется шейка

(рис. 2, *и*). Переход полимерного материала в шейку сопровождается образованием высокоориентированной в перпендикулярном по отношению к исходному направлению структуры (рис. 2, *и*, *к*). Тот факт, что переход к ориентированному материалу произошел из структурного состояния, характеризуемого только системой полос сброса (типа II) без элементов исходной структуры, по-видимому, определяет морфологию ориентированных образцов, наблюдавшуюся с помощью оптической микроскопии (рис. 2, *к'* и *к''*).

Для неотожженных образцов все отмеченные выше особенности процесса переориентации в принципе также имеют место, но есть и существенные отличия. Так, начальные этапы деформирования ($\varepsilon \geq 1\%$) характеризуются появлением большого числа полос сброса типов I и II. Полосы сброса типа I не распространяются по всей длине образца, так как вся деформация локализуется (по сравнению с отожженными образцами) в гораздо меньшем объеме, т. е. в средней части образца, а именно через интенсивное развитие сбросов типа II. Все это находит отражение и на деформационной кривой (рис. 1, кривая 2), которая имеет вид, типичный для случая холодной вытяжки полимеров. Тот факт, что деформация неотожженного образца реализуется одновременно по различным видам сбросов, приводит к слиянию и неразрешенности всех промежуточных максимумов деформационной кривой, наблюдавшихся для отожженного образца. Образцы, отожженные при 65° , занимают промежуточное положение как в деформационном поведении, так и с точки зрения морфологических перестроек.

Структурные исследования. Исходный образец. Интерпретацию малоугловых рентгенограмм проводили на основании двухфазной (кристаллиты в аморфной матрице) модели строения ориентированного полимера, используя модельные схемы, предложенные в работах [34, 35]. Для определения полной пространственной структуры исходного образца-лопатки рентгенографирование проводили по трем взаимно перпендикулярным направлениям. При ориентации пучка перпендикулярно плоскости образца на большеугловой рентгенограмме (рис. 7, *а*) наблюдаются рефлексы аксиальной *c*-текстуры (ось текстуры и ось макромолекул совпадают с направлением первичной вытяжки); на малоугловой рентгенограмме имеется четырехточечный рефлекс, соответствующий фибрillлярной структуре с большим периодом $D=165 \text{ \AA}$, с углом перекоса кристаллитов $\varphi=30.5^\circ$. Аналогичная картина рассеяния в больших и малых углах наблюдается, если рентгеновский пучок параллелен плоской поверхности образца и перпендикулярен оси первичной вытяжки. Исходный неотожженный образец имеет аналогичное строение: в больших углах наблюдаются рефлексы, соответствующие аксиальной *c*-текстуре, а в малых — слабовыраженный четырехточечный рефлекс, по которому величина большого периода равна 110 \AA , а угол перекоса кристаллитов составляет 30° , но в отличие от отожженного образца рефлексы на большеугловых рентгенограммах более размыты в радиальном направлении, что свидетельствует о меньших размерах кристаллитов и о их большем несовершенстве (см. вклейку к стр. 978).

Изменение надмолекулярной структуры при переориентации. Изменения структуры, обнаруживаемые методом рассеяния рентгеновских лучей, соответствуют деформационным и морфологическим особенностям процесса переориентации, отмеченным выше. Рентгенографические исследования структурных изменений, происходящих при образовании полос сброса типа I, подтверждают данные поляризационно-оптических наблюдений. На рис. 7, *A₁*—*A₄* представлена серия рентгенограмм в больших и малых углах, полученных в разных точках границы *AA* (рис. 4) полосы сброса I. Появление линии сброса I сопровождается резким изменением ориентации макромолекул на ней, при этом на рентгенограмме в больших углах (рис. 7, *A₂*) наряду с рефлексами исходной структуры (оси макромолекул вертикальны на рентгенограмме) появляют-

ся рефлексы повернутой на 8–9° от вертикали *c*-текстуры. Меньшие значения углов поворота макромолекул от первоначального направления не наблюдались. Как уже было отмечено выше, по мере развития линии сброса I поворот молекул для рассматриваемой точки увеличивается, что иллюстрируется рентгенограммой рис. 7, *A₁*. После образования полосы сброса I предельный угол поворота молекул от исходной ориентации составляет 31°, причем это наблюдается в месте зарождения линии сброса I, т. е. в наиболее узкой части образца (рис. 7, *A₄*). Малоугловые рентгенограммы описанной выше серии показывают, что при формировании линии и полосы сброса I для данной точки и данного значения деформации ось периодичности расположения кристаллитов поворачивается на угол, в точности равный углу поворота осей макромолекул; величина большого периода *D* при этом сохраняется неизменной, а малоугловые рефлексы четырехточечной рентгенограммы смещаются по слоевым линиям в одну сторону от меридиана, что свидетельствует о сдвиговой деформации кристаллитов вдоль оси фибрилл на границе и в полосе сброса I.

На стадии завершения формирования «ромба», образованного полосами сброса I, в полимере начинают возникать полосы сброса II, захватывающие центральную часть образца. Структурные превращения, происходящие с увеличением деформации в центре образца, могут быть охарактеризованы с помощью рентгенограмм, приведенных на рис. 7, *a*, *г*, *д*, *ж*. Нумерация рентгенограмм соответствует точкам на деформационной кривой (рис. 1, кривая 1) и номерам фотографий на рис. 2. До появления полос сброса II структура в центральной части образца не изменяется и характеризуется рассеянием, показанным на рентгенограмме рис. 7, *а*. После образования полос сброса II на рентгенограмме (рис. 7, *г*) наряду с рефлексами исходной структуры появляются дискретные пары рефлексов *c*-текстуры, каждая из которых повернута относительно исходного направления на угол ~30°, что свидетельствует о резком изменении ориентации (сбросе) макромолекул в полосах сброса II. Количество материала, охваченного этими полосами очень мало, так как рефлексы повернутой текстуры плохо видны на фоне сильных рефлексов матрицы. По мере увеличения доли материала, испытывающего сдвиговую деформацию в полосах сброса II, или, другими словами, с увеличением числа полос сброса II интенсивность рефлексов повернутых текстур возрастает (рис. 7, *д*). Как уже было отмечено выше, при вытяжке наступает такой момент, когда вся исходная структура средней части образца преобразуется в систему полос сброса II. Это следует из рентгенограммы (рис. 7, *ж*), на которой отсутствуют рефлексы исходной *c*-текстуры кристаллитов, а имеются две пары рефлексов развернутых друг относительно друга текстур. На малоугловых рентгенограммах, полученных с области, где возникли полосы сброса II, наряду с рефлексами исходной структуры («четырехточка») имеются рефлексы двух повернутых и перекошенных «четырехточек». При этом поворот оси периодичности каждой системы фибрилл в точности равен углу поворота макромолекул, определяемому по большеугловым рентгенограммам, причем величина большого периода не изменяется, а сдвиг малоугловых рефлексов вдоль слоевых линий (увеличение угла перекоса исходных кристаллитов) свидетельствует о наличии в образцах вдоль оси больших периодов в основном сдвиговых (а не нормальных) напряжений. На большеугловых рентгенограммах хорошо идентифицируется момент появления полос сброса II, который сопровождается резким, скачкообразным изменением исходной ориентации макромолекул. Последующая же деформация, имеющая ряд морфологических особенностей, отмеченных выше, с точки зрения ориентации макромолекул проходит плавно, при этом молекулы постепенно приближаются к новому направлению, повернутому относительно исходного на 90°. Структурные изменения, происходящие на стадии больших пластических деформаций (рис. 2, *з*, *и*) в полосах сброса II, показаны на серии рентгенограмм

(рис. 7, z , z' , u , u'), полученных тоже в средней части образца. Хорошо видно, что при увеличении угла поворота макромолекул от исходного направления малоугловые рефлексы, соответствующие старой структуре, перемещаются вдоль слоевых линий, а ось периодичности фибрилл поворачивается согласовано с осями молекул, при этом величина большого периода не изменяется. Образование шейки в образце рентгенографически проявляется только в малых углах: появляются малоугловые рефлексы новой рекристаллизованной структуры, с другой величиной большого периода $D'=110 \text{ \AA}$ и углом перекоса кристаллитов $\phi'=30^\circ$ (рис. 7, z , z'). Увеличение степени деформации приводит к «перекачке» рефлексов старой структуры в новую рекристаллизованную (рис. 7, u'), и конечное состояние характеризуется в малых углах рассеянием только от рекристаллизованной структуры, у которой направление большого периода совпадает с направлением осей макромолекул и с направлением петрижки.

Структурные модели. Морфологические изменения при переориентировании, которые фиксируются с помощью вертикальных линий сетки, нанесенной на поверхность образца, показывают, что материал в полосах сброса испытывает сдвиговую деформацию вдоль линий сброса. Отметим, что это не простой сдвиг, так как в местах пересечения полос сброса с поверхностью лопатки обнаруживается некоторое уменьшение толщины образца. Аналогичные результаты были получены и для ПЭ высокой плотности [13]. Сдвиговые усилия вдоль границ полосы сброса I не совпадают по направлению с максимальными касательными напряжениями. По-видимому, здесь следует принять во внимание сильную анизотропию предела текучести ориентированного ПЭ на сдвиг. В работах Робертсона [18] и Уорда [36] показано, что минимальные значения предела текучести ПЭ соответствуют сдвигу ориентированной системы вдоль фибрилл и перпендикулярно им. Именно этим фактом, вероятно, можно объяснить малое значение углов, под которыми полосы сброса I располагаются к оси вытяжки. Полосы сброса II, которые появляются при больших величинах напряжений, растут в направлениях, близких к направлению действия максимальных касательных напряжений.

Известно, что простое скольжение в кристаллитах ориентированных полимеров может идти только по плоскостям, параллельным осям макромолекул, так как в противном случае оно будет приводить к разрыву ковалентных связей. Однако может иметь место такой механизм деформации, при котором наблюдается локализованное в узкой области скольжение вдоль плоскостей, параллельных осям макромолекул, и одновременное изменение ориентации материала в области скольжения. Такой механизм, рассмотренный впервые Орованом [8], приводит к образованию полосы сброса. Орован связал параметры решетки и угол, который составляет образующаяся полоса сброса с плоскостью скольжения, с учетом симметричного расположения осей ориентации внутри и вне полос сброса относительно границ полосы

$$2nd \operatorname{tg} \alpha = mc, \quad (1)$$

где α — угол между нормалью к границе полосы сброса и плоскостью скольжения; c — параметр решетки вдоль плоскости скольжения; d — расстояние между соседними плоскостями скольжения; n — число одновременно скользящих плоскостей; m — число периодов идентичности, на которое смещаются плоскости скольжения. Экспериментально наблюдавшиеся значения углов, под которыми образуются полосы сброса I, удовлетворительно описываются уравнением (1), если в качестве системы скольжения для ПЭ выбрать систему $\{110\} [001]$. Полагая в уравнении (1) $m=1$ (число периодов идентичности вдоль оси c) и используя значения $d_{110}=4,115 \text{ \AA}$, $c=2,546 \text{ \AA}$ для ПЭ [37], можно рассчитать значения угла α как функцию целого числа n (или толщины пакета сколь-

жения, составленного из n одновременно скользящих плоскостей $\{110\}$ в направлении [001]). Тогда значения углов ($4-5^\circ$), под которыми появляются полосы сброса типа I, описываются параметрами уравнения (1) $n=4$ и $m=1$. Это означает, что акт зарождения полос сброса I — результат локализованного трансляционного скольжения пакетов, составленных из четырех одновременно скользящих плоскостей $\{110\}$, на один период идентичности вдоль оси с с одновременным поворотом плоскостей скольжения. На рис. 8 (модель 2) представлена схема такого скольжения. С помощью прямоугольников, на которые разбиваются кристаллиты, ус-

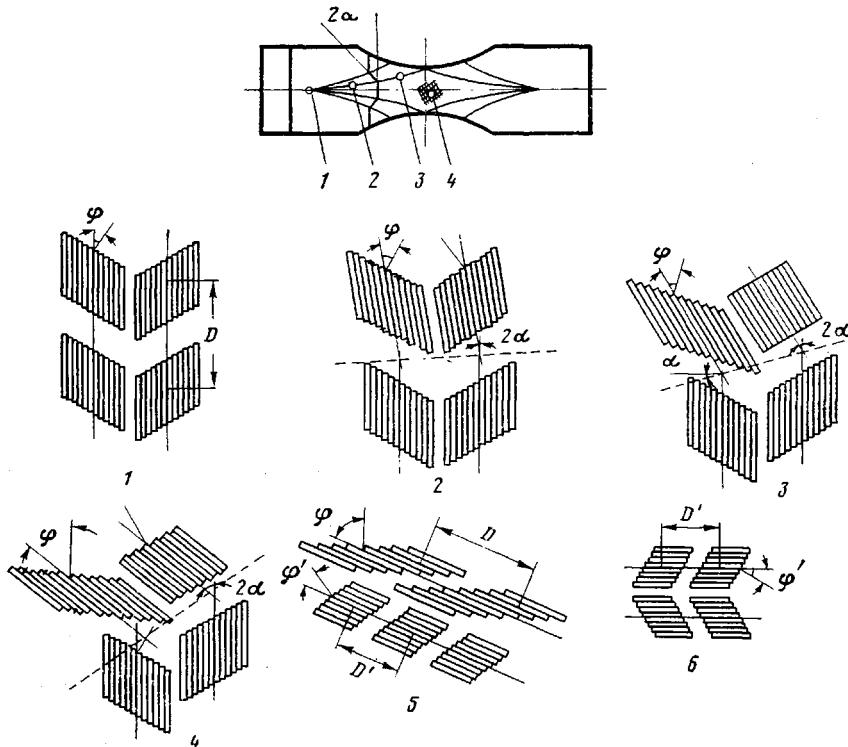


Рис. 8. Структурные модели преобразования кристаллитов в полосах сброса. Сверху показаны схемы деформируемого образца, на которой точками обозначены те области, структурные модели которых приведены ниже. Модели 5 и 6 построены для больших значений пластических деформаций, характеризуемых рекристаллизационными процессами. 2α — угол наклона макромолекул в полосе сброса; D — большой период; φ — угол перекоса кристаллитов

ловно изображены плоскости $\{110\}$. Перекос исходных кристаллитов ($\varphi=30,5^\circ$) с хорошим приближением может быть получен сдвигом каждой плоскости $\{110\}$ друг относительно друга на один период решетки вдоль осей макромолекул (рис. 8, модель 1). Чертежами на прямоугольниках обозначено количество периодов идентичности, на которое сдвигаются соседние плоскости.

Максимальный угол, который составляет полоса сброса I с осью вторичной ориентации, равен 16° . В результате расчета параметров m и n по уравнению (1) для системы скольжения $\{110\}$ [001] в этом случае получаем $m=n=1$. Это означает, что экспериментально наблюдаемое изменение ориентации макромолекул на границе полосы сброса I с параметром $\alpha=16^\circ$ может быть результатом скольжения каждой плоскости $\{110\}$ друг относительно друга на один период идентичности вдоль оси с. Это схематично показано на рис. 8 (модель 3). Аналогичное рассмотрение пластической деформации в полосах сброса посредством скольжения блоков, составленных из нескольких плоскостей скольжения, проведено для

ориентированного полиамида Н-66 Заукелисом в работе [11]. Использование модели Орована для полос сброса II дает следующие результаты. Максимальное значение угла поворота макромолекул от исходного направления в только что сформированной полосе II составляет $\sim 50^\circ$. Для параметров n и m уравнения (1) получаем значения 1 и 1,5 соответственно. Это означает, что наблюдаемые изменения ориентации макромолекул можно получить в результате скольжения пакетов, состоящих из двух плоскостей {110}, на два периода идентичности вдоль оси c , и, кроме того, в каждом из этих пакетов составляющие их плоскости {110} сдвинуты друг относительно друга на один период идентичности вдоль осей макромолекул. Это схематично показано на рис. 8 (модель 4). Следует отметить, что представленная модель построена на предположении, что в пределах микрофибриллы оси ориентации до и после линии сброса располагаются симметрично. Экспериментально симметрия в расположении макромолекул внутри и вне полосы сброса II относительно границ не наблюдается. По-видимому, увеличение угла наклона полосы сброса II относительно оси вытяжки от 25 (для случая симметричного расположения осей ориентации относительно границы сброса) до 36° (экспериментальное значение) связано с подстраиванием микрофибрилл, в каждой из которых произошел сброс с сохранением симметрии, друг к другу в направлении действия максимальных касательных напряжений.

Так как с увеличением степени деформации возрастает количество полос сброса II и идет слияние их друг с другом, оказывается невозможным следить за параметрами отдельной полосы (рис. 1, $\vartheta-z$; рис. 2, $\vartheta-z$). Тем не менее рентгенографические данные (рис. 7, z , z' , u , u'), характеризующие усредненную структуру в центре образца, позволяют установить следующие изменения, происходящие с кристаллитами в полосах сброса II на этих стадиях (рис. 1, z , u) деформации. После резкого скачкообразного изменения ориентации макромолекул при образовании полос сброса II дальнейшее увеличение угла наклона молекул от исходного направления и угла перекоса кристаллитов происходит плавно. При углах перекоса кристаллитов $\varphi \approx 70^\circ$ в полосах сброса II начинаются рекристаллизационные процессы, в результате которых появляются фибрillлярные элементы с другой величиной большого периода и новым перекосом кристаллитов (рис. 7, z , z'). Структурная схема, построенная на основании рентгенограмм, показана на рис. 8 (модель 5). Окончательная переориентированная структура, схематично изображенная на рис. 8 (модель 6), характеризуется параметрами $D' = 115 \text{ \AA}$ и $\varphi' = 30^\circ$.

Таким образом, результаты, полученные в данной работе, показывают, что пластическая деформация ориентированного ПЭ низкой плотности, развивающаяся в направлении, перпендикулярном первоначальной вытяжке, характеризуется целым рядом особенностей. На начальных стадиях деформация реализуется в виде полос сброса, в которых происходит сдвиг кристаллитов вдоль осей макромолекул, приводящий к изменению ориентации макромолекул. Далее процесс вытяжки сопровождается ростом числа полос сброса и увеличением сдвиговой деформации находящихся в них кристаллитов. По достижении определенных величин вытяжки пластическая деформация кристаллитов в полосах сброса сменяется рекристаллизационными процессами, приводящими к образованию новой фибрillлярной структуры, характеризующейся своим большим периодом и формой кристаллитов. Отмеченные выше особенности структурных переходов оказывают влияние на механические свойства исследованных образцов, определяя сложный характер соответствующих деформационных кривых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shinozaki D. M., Groves G. W. J. Mater. Sci., 8, 1012, 1973.
2. Parrish M., Brown N. Plastic deformation of polymers, N. Y., 1971, p. 189.
3. Gupta V. B., Ward I. M. J. Macromolec. Sci., B2, 89, 1968.

4. Kurokawa M., Konisi T., Sakano M. J. Soc. Fiber Sci. and Technol., Japan, 22, 263, 1966; 23, 95, 1967; 23, 247, 1967.
5. Brown N., Duckett R. A., Ward I. M. Phil. Mag., 18, 483, 1968.
6. Robertson R. E., Joynson C. W. J. Appl. Phys., 37, 3969, 1966.
7. Robertson R. E., Joynson C. W. J. Polymer Sci., 7, A-2, 1315, 1969.
8. Orowan E. Nature, 6, 643, 1942.
9. Когтрев А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, 1958, стр. 189.
10. Классен-Неклюдов М. В. Механическое двойникование кристаллов, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 163.
11. Zaukelis D. A. J. Appl. Phys., 33, 2797, 1962.
12. Kurokawa M., Ban T. J. Appl. Polymer Sci., 8, 971, 1964.
13. Keller A., Rider J. G. J. Mater. Sci., 1, 389, 1966.
14. Seto T., Tajima Y. Japan J. Appl. Phys., 5, 534, 1966.
15. Seto T., Tajima Y. Japan J. Appl. Phys., 8, 166, 1969.
16. Tajima Y., Seto T. Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 12, 193, 1969.
17. Tajima Y. Japan. J. Appl. Phys., 12, 40, 1973.
18. Robertson R. E., Joynson C. W. J. Polymer Sci., 6, A-2, 1673, 1968.
19. Robertson R. E. J. Polymer Sci., 9, A-2, 1255, 1971.
20. Robertson R. E. J. Polymer Sci., 9, A-2, 453, 1971.
21. Robertson R. E. J. Polymer Sci., 10, A-2, 2437, 1972.
22. Надарейшили Л. И., Маградзе Т. П. Высокомолек. соед., A10, 1198, 1968.
23. Richard K., Gaube E. Kunsststoffe, 46, 262, 1956.
24. Duckett R. A., Goswami B. C., Ward I. M. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 15, 333, 1977.
25. Shigematsu K., Imada K., Takayanagi M. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 73, 1975.
26. Kolbeck A. G., Uhlmann D. R. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 1257, 1976.
27. Bonart R. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 438, 1969.
28. Speershnider C. T., Li C. H. J. Appl. Phys., 33, 1871, 1962.
29. Озерин А. Н., Константинопольская М. Б., Зубов Ю. А. Высокомолек. соед., A16, 2511, 1974.
30. Hill R. The mathematical theory of plasticity, Oxford, 1950, p. 50, 318.
31. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
32. Фрохт М. Фотоупругость, ОГИЗ, 1948.
33. Александров А. Я., Ахметзянов М. Х. Поляризационно-оптические методы механики деформируемого тела, «Наука», 1973.
34. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.
35. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., A20, 846, 1978.
36. Brown N., Ward I. M. J. Polymer Sci., 6, A-2, 607, 1968.
37. Bunn C. W. Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.III.1980

KINK BANDS IN ORIENTED LOW DENSITY POLYETHYLENE

Zanegin V. D., Gerasimov V. I.

Summary

The process of the reorientation of oriented LDPE in direction perpendicular to the axis of primary drawing has been studied. The essential contribution of the kink bands formation was shown. The complex study of mechanical properties, structure and morphology of LDPE during the formation and development of kink bands was accomplished. The possibility of applying the model of localized translation slip along the {110} planes in [001] direction of macromolecules axes with simultaneous turn of orientation axes in slip field to description of the mechanism of kinks formation during the reorientation was shown. The behaviour of kink bands at high plastic deformations was studied. The recrystallization mechanism of the formation of resulting reoriented structure was shown.