

УДК 541.64:539.3

**ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПОЛОС СБРОСА В ПРОЦЕССЕ
ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбауэр З.

При использовании растрового и просвечивающего электронных микроскопов изучена структура ориентированных пленок линейного полиэтилена, растянутых до таких степеней вытяжки, при которых начинается их «побеление». Показано, что побеление образцов связано с образованием полос сброса. Обсуждаются вопросы зарождения и развития полос сброса в процессе ориентационной вытяжки, их взаимосвязь с надмолекулярной структурой ориентированных пленок. Установлено, что процесс сбросообразования приводит к появлению большого числа субмикроскопических и микроскопических трещин, которые вызывают разрыв образца в процессе ориентационной вытяжки.

В процессе производства ориентированных волокон и пленок из гибкоценных полимеров по мере достижения предельных степеней вытяжки часто наблюдают так называемое «побеление» образцов, которое может быть либо сплошным по всему образцу, либо в виде отдельных многочисленных полос и пятен. Побеление служит предвестником прекращения эффективной вытяжки полимеров и приводит к резкому падению прочности и упругого модуля этих материалов. Это явление обычно связывают с возникновением большого количества субмикро- и микроскопических трещин в ориентированных полимерах на последних стадиях вытяжки. Основанием для подобных утверждений является, в частности, появление в этом случае сильного диффузного рассеяния рентгеновых лучей в малых углах [1]. Наличие большого числа субмикро- и микроскопических трещин может служить одной из причин прекращения ориентационной вытяжки полимеров, так как подобные дефекты приводят к зарождению магистральных трещин, вызывающих окончательный разрыв образца [2]. Однако несмотря на очевидную важность изучения этого явления для понимания процессов упрочнения и разупрочнения полимеров при вытяжке, детального изучения причин побеления не проводилось. Между тем выяснение природы и закономерностей появления и развития побеления полимерных образцов в процессе вытяжки представляется весьма актуальным для решения задач получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоценных полимеров.

В связи с этим в настоящей работе с помощью растрового микроскопа типа JSM-35 и просвечивающего электронного микроскопа типа JEM-5Y проведено исследование структуры ориентированных до различных степеней образцов линейного ПЭ с молекулярной массой 60 000 и 500 000. Заметное побеление образцов обычно наблюдали при достижении предельных степеней вытяжки.

Способ приготовления исходных пленок и метод их ориентирования описаны ранее [3]. Для исследования в растровом микроскопе на поверхность образцов напыляли в вакууме слой золота толщиной в 10–20 нм. Для исследования в просвечивающем микроскопе применяли метод платинокварцевых реплик [4].

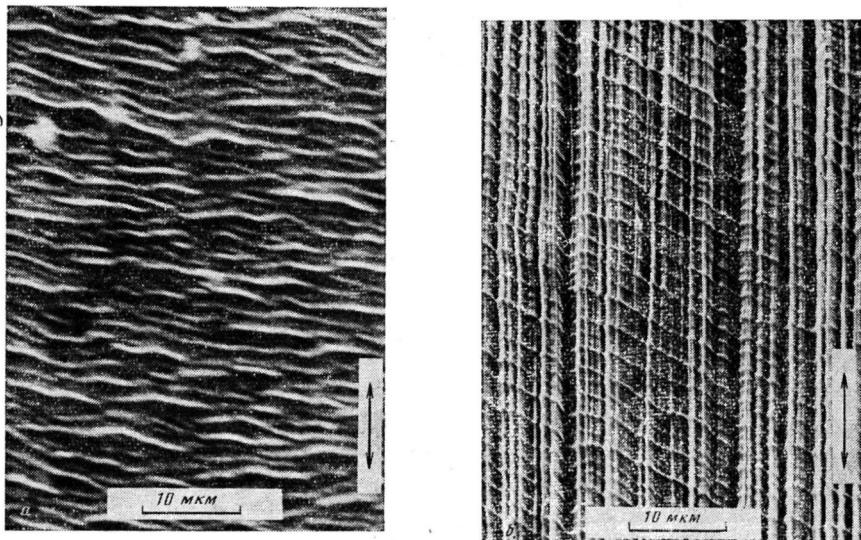
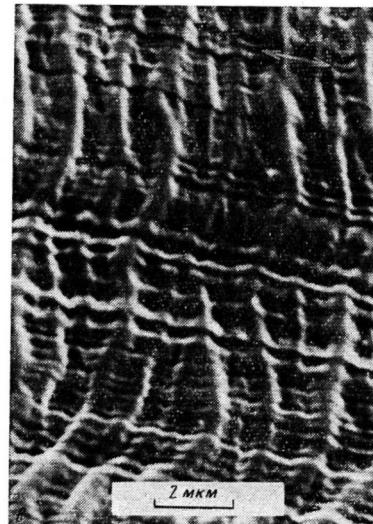


Рис. 1. Растворные электронно-микроскопические снимки побелевшего ориентированного ПЭ ($M_v=60\,000$, степень вытяжки $\lambda=24$) при различных положениях образца относительно детектора: *a* — направление вытяжки пленки совпадает с линией, соединяющей образец с детектором; плоскость пленки наклонена к детектору на угол 60° ; *b* — направление вытяжки составляет угол 45° с линией, соединяющей образец с детектором; плоскость пленки наклонена к детектору на угол 60° ; *c* — расположение образца то же, что и на рисунке *a*, но угол наклона 36°



На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки ориентированных образцов, в которых визуально наблюдали области побеления. Отчетливо можно видеть, что поверхность этих образцов претерпела очень сильные изменения: вместо обычных микро- и макрофибрилл, расположенных вдоль оси ориентации, возникла система характерных морщин и складок, расположенных перпендикулярно направлению ориентации образцов; видно хорошо выраженное периодическое чередование выступов (среднее расстояние между ними составляет несколько мкм).

Для выяснения природы и причин такого рельефа, а также взаимосвязи его с надмолекулярной структурой ориентированных полимеров были проведены электронно-микроскопические исследования в растровом микроскопе при различных положениях образца относительно детектора вторичных электронов.

Известно, что этот методический прием можно использовать для выявления особенностей строения деталей изображения, отличать выступы от впадин и т. п., так как контрастность электронно-микроскопических сним-

ков очень сильно зависит от угла, под которым расположен тот или иной элемент поверхности относительно детектора. Особенно это оказывается важным при исследовании объектов с сильно выраженной анизотропией в

расположении структурных элементов. Рис. 1 показывает, сколь сильно зависит вид электронно-микроскопического снимка от расположения образца и как это обстоятельство может быть использовано для выявления структуры поверхности.

Анализ подобных микрофотоснимков позволяет схематически изобразить поверхность побелевших образцов ПЭ, как это показано на рис. 2. Ширина выступов непостоянна по длине: она максимальна в середине складки ($2-3 \text{ мкм}$) и сходит на нет к концам. Протяженность их в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, достигает $10-15 \text{ мкм}$, а расстояние между соседними выступами составляет несколько мкм. Вся поверхность образца покрыта ими очень плотно, и непосредственные подсчеты по микроснимкам показали, что концентрация их составляет $N_1 = 4-5 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-2}$.

Рис. 2. Схема взаиморасположения полос сброса в ориентированном ПЭ. Плавные (a) и резкие (б) изломы микрофибрилл

Естественно, в первую очередь возникает вопрос о природе наблюдаемых неровностей и причинах их возникновения.

Нами ранее [5] при изучении реплик с поверхности помутневших ориентированных пленок ПЭ было обнаружено возникновение характерных дефектов (рис. 3), которые можно отнести к полосам сброса (кинк-полосам). Обычно полосы сброса в полимерных и низкомолекулярных веществах легко возникают при сжатии образцов [6-8], в частности при сжатии ориентированных образцов вдоль направления вытяжки. Для полос сброса в этом случае характерны очень резкие изломы микрофибрилл [9].

На рис. 3 видно, что и в нашем случае микрофибриллы испытывают резкие изломы и изменение направления в местах, отмеченных стрелками. Между двумя изломами в пределах одной кинк-полосы микрофибриллы могут быть либо изогнуты по плавной дуге, либо образуют дополнительный резкий излом в середине полосы наподобие крыши (рис. 2).

Эти наблюдения позволяют предполагать, что складки, видимые на рис. 1, также являются полосами сброса, только в этом случае при достижении предельных степеней ориентации явление сбросообразования охватило уже всю поверхность образца.

Следует отметить, что вид полос сброса на микроснимках поверхностных реплик с неизбежностью должен отличаться от их вида на снимках поверхности в сканирующем электронном микроскопе из-за необходимости в последнем случае наносить на поверхность образца довольно толстый слой золота. Толщина этого слоя наносится с целью увеличения эмиссии вторичных электронов, а также для предотвращения накопления электрического заряда на поверхности непроводящих образцов, по крайней мере в десять раз превышает толщину реплики. Поэтому резкие изменения наклона отдельных участков рельефа, прекрасно передаваемые тонкой поверхностью репликой (рис. 3), на снимках выглядят слаженными (рис. 1). Именно это обстоятельство и позволяет нам интерпретировать слаженные периодические выступы на рис. 1 как полосы сброса, а не поверхностные трещины с отрелаксировавшим по краям материалом.



Рис. 3. Изломы микрофибрилл на грацицах полос сброса (реплика с поверхности побелевшего образца: $M_v=60\,000$, $\lambda=16$)

Авторы ряда исследований по образованию полос сброса в низкомолекулярных веществах отмечали [7], что генерирование полос сброса начинается на дефектах, которые играют роль концентраторов напряжений в твердых телах.

В ориентированных полимерах подобные дефектные места (концентраторы напряжений) должны быть в первую очередь расположены по границам надмолекулярных образований.

Известно [10], что характерными элементами надмолекулярной структуры в ориентированных полимерах являются микрофибриллы, поперечный размер которых составляет $\sim 100 \text{ \AA}$, а протяженность в направлении вытяжки несколько мкм.

Однако гетерогенность ориентированного образца этим не исчерпывается. Сами микрофибриллы, как показали наши исследования [5, 10], оказываются собранными в отдельные пучки, которые мы будем называть макрофибриллами. Длина их существенно превышает длину микрофибрилл (десятки, сотни мкм), а ширина достигает нескольких десятых мкм, т. е. в состав одной макрофибриллы могут входить сотни, тысячи микрофибрилл. Электронно-микроскопические [5] и светодифракционные [11] исследования показали, что макрофибриллы представляют собой сильно деформированные исходные сферолиты, однако при этом внутренняя структура сферолитов претерпевает очень серьезную перестройку: исходные складчатые ламели в них превращаются в микрофибриллы за счет рекристаллизационных процессов, протекающих в поле внешних сил при ориентационной вытяжке [10].

Микрофибриллы на растровых снимках обычно не разрешаются, так как при этом методе исследования на поверхность образцов напыляется довольно толстый слой золота, который сглаживает тонкий поверхностный рельеф. Они видны, однако, достаточно четко на микроснимках реплик

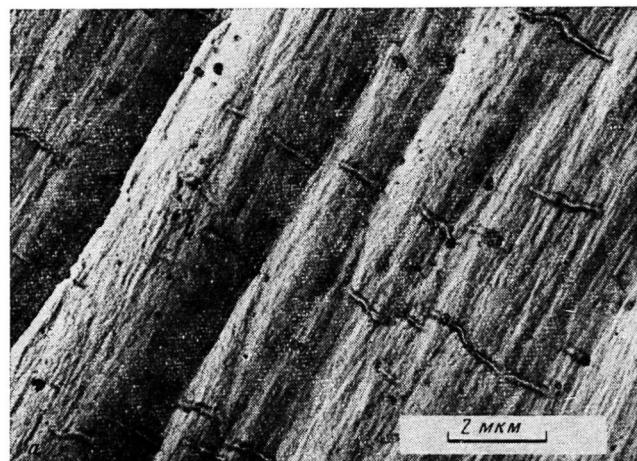


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотоснимки, показывающие зарождение полос сброса на границах и концах макрофибрилл ($M_v=500\,000$, $\lambda=4$) (а); зарождение и развитие полос сброса (б) и возникновение микротрещин на границах полос сброса в ориентированном ПЭ ($M_v=60\,000$, $\lambda=16$)

(рис. 3—5). С другой стороны, макрофибриллы в силу большой рельефности можно видеть как на растровых снимках (рис. 1, 6), так и с помощью реплик (рис. 4, а). Анализ полученных нами данных позволил заключить, что размеры и протяженность макрофибрилл зависят от диаметра исходных сферолитов и степени вытяжки образцов.

Сопоставляя размеры тех и других структурных образований с геометрическими размерами наблюдавшихся нами полос сброса и их концентрацией, можно предположить, что места концентраторов напряжений, необ-

ходимые для зарождения полос сброса, расположены на границах между макрофибрillами и в местах контактов их концов.

Действительно, оказалось, что в предельно ориентированных пленках ПЭ средний поперечный размер макрофибрill составляет 0,4—0,5 мкм, а длина их ~ 100 мкм. В таком случае концентрация макрофибрill достигает $N_2 \approx 5 \cdot 10^4$ мм^{-2} . Сравнение величин N_1 и N_2 показывает, что места зарождения полос сброса на самом деле связаны с наличием таких структурных образований, как макрофибрillы. Наиболее опасными, по-види-

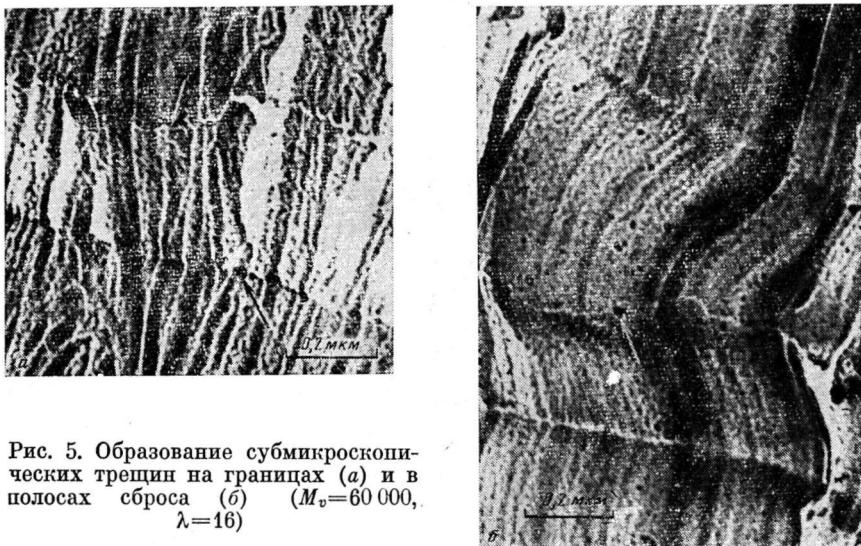


Рис. 5. Образование субмикроскопических трещин на границах (a) и в полосах сброса (б) ($M_v=60\,000$, $\lambda=16$)

мому, являются как раз места контактов их концов, и прямые электронно-микроскопические данные подтверждают эти предположения. Из рис. 4, a, где представлены снимки с поверхности ориентированных образцов ПЭ на начальных стадиях образования полос сброса, видно, что полосы сброса зарождаются на границах макрофибрillлярных образований и особенно много их в местах контакта концов макрофибрill (области, отмеченные стрелками). Можно сделать поэтому вывод, что эти места служат своеобразными начальными очагами разрушения ориентированного полимера.

Какова же причина образования полос сброса при ориентационной вытяжке полимеров? Известно, что явление сбросообразования было обнаружено первоначально в низкомолекулярных монокристаллах [7], а позднее и в полимерах. При этом оказалось, что полосы сброса обнаруживаются при разных напряженных состояниях образцов, причем наблюдается схожесть этого явления как в обычных, так и в высокомолекулярных веществах. На это обращали внимание авторы ряда работ [8, 12, 13]. Характерно, что в монокристаллах низкомолекулярных веществ полосы сброса образуются при сжатии при наличии определенной концентрации дефектов в результате потери устойчивости системы.

Мы полагаем, что наблюдаемые нами полосы сброса в ПЭ также возникают при действии сжимающих механических напряжений, которые приводят к тому, что фибрillлярные стержни в ориентированном полимере теряют устойчивость и образуют полосы сброса.

В настоящее время представляется затруднительным однозначно указать причину возникновения продольных сжимающих усилий при ориентационном растяжении образца.

Одной из причин может явиться возникновение упругих сжимающих сил в первоначально сильно напряженных фибрillах в результате разры-

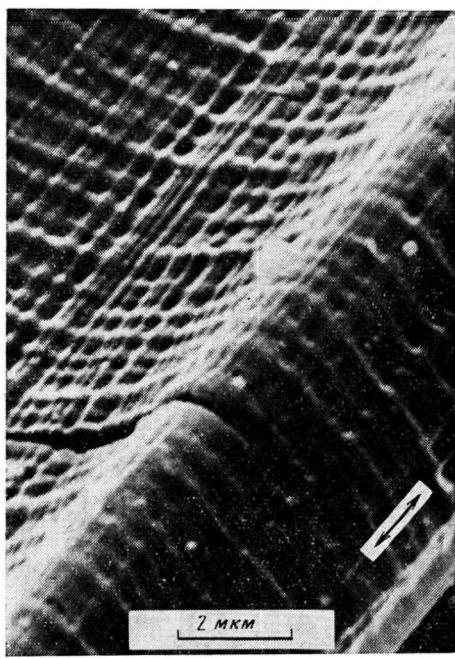


Рис. 6. Магистральная трещина в предельно ориентированном ПЭ ($M_v=60\,000$, $\lambda=24$)

ва макромолекул и появления субмикроскопических трещин. Эти трещины возникают на ранних стадиях вытяжки за счет разрывов макромолекул либо в неупорядоченных областях, входящих в большой период микрофибрилл [2], либо в более слабых местах, сосредоточенных в местах контактов концов макро- и микрофибрилл, как это предполагалось в работах Петерлина [14]. По мере приближения к предельным значениям степеней вытяжки, как это было показано нами ранее [15], очень резко возрастают значения механических напряжений, необходимых для дальнейшей ориентационной вытяжки. В частности, для исследуемого ПЭ ориентирующее усилие доходит до 300 МПа при температуре растяжения 100°, что приближается к разрывному напряжению образца при данных условиях механического нагружения.

Разрыв сильно напряженных фибрillлярных образований может привести к тому, что концы фибрillл, освободившиеся около трещины под действием запасенной упругой энергии начнут резко сокращаться, в результате чего на некотором расстоянии от места разрыва может произойти резкий излом микрофибрилл, т. е. образоваться некий зародыш полосы сброса, из которого при дальнейшей вытяжке разовьется полоса сброса уже значительной протяженности. Интересно отметить, что после зарождения (рис. 4, б) ширина полосы первоначально нарастает, затем при данной, примерно постоянной ширине, распространяется на десятки соседних макрофибрилл, а затем, как бы исчерпав некоторый запас энергии, снова идет на убыль и сходит на нет (рис. 1, а, в, рис. 2).

Другой причиной возникновения сжимающих усилий может быть также эффект усадки ориентированного образца при нагревании, что может иметь место, например, при ступенчатой дотяжке ориентированных полимеров при повышенной температуре. Возможны, вероятно, и другие причины. Выяснение того, какая из этих причин играет ведущую роль, проводится нами в настоящее время.

Некоторые авторы связывали появление складок на поверхности помутневших образцов непосредственно с образованием субмикро- и микротрещин [6]. Нам представляется, что полосы сброса сами по себе вряд ли можно считать трещинами. По крайней мере в силу их больших размеров нет оснований прямо связывать появление диффузного малоуглового рассеяния рентгеновых лучей с возникновением складок на поверхности образца (полос сброса), как это сделано в работе [6]. Однако как хорошо видно на рис. 4, б, в, в местах резкого излома микрофибрилл на границах полос сброса возникают опасные, удлиненные и сильно заостренные микроскопические трещины длиною от 0,5 мкм до нескольких мкм (это черные области, отмеченные стрелками). Из микрофотоснимков 4, в и 5 видно также, что эти микротрещины возникают по механизму слияния [2] близко расположенных субмикроскопических трещин размером в 200–

300 Å, образующихся в местах излома микрофибрилл (отмечено стрелками на рис. 5).

Следовательно, процесс резкого излома микрофибрилл при возникновении полосы сброса сопровождается образованием большого числа субмикротрещин, что и приводит к возникновению наблюдаемого сильного диффузного малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в этих образцах [1]. Из микрофотоснимков видно, что значительное количество субмикротрещин возникает в пределах самой полосы сброса, а не только на ее границе.

Эти результаты показывают, что при образовании полос сброса наряду с процессами пластической деформации кристаллитов, псевдодвойникования и т. п. [8, 9, 12], которые были обнаружены в результате сбросообразования при сжатии ориентированных полимеров, большую роль играет возможность резкого изгиба микрофибрилл за счет разрыва макромолекул в неупорядоченных областях с образованием субмикроскопических трещин. Последний процесс, по-видимому, может играть основную роль именно при импульсном воздействии сжимающих усилий, возникающих, в частности, после появления разрывов в микрофибриллах.

Развитие полос сброса приводит к появлению большого числа субмикроскопических трещин и локализует их расположение как раз по границам полос. Это создает своеобразные очаги с опасной концентрацией субмикротрещин и способствует их объединению в макротрещины, что может даже привести к появлению магистральной трещины (рис. 6), вызывающей разрыв всего образца.

На основании вышеуказанных данных можно заключить, что процесс образования полос сброса является крайне опасным при производстве ориентированных волокон и пленок методом ориентационной вытяжки. Развитие полос сброса может служить причиной прекращения ориентационного упрочнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Влияние надмолекулярной структуры на процесс разрушения полиэтилена при ориентационной вытяжке. В кн.: Карбоцепные полимеры / Под ред. Платэ Н. А., Козлов П. В. М.: Наука, 1977, с. 154.
2. Жуков С. Н., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимеров.— Механика полимеров. 1974, № 5, с. 792.
3. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Новак И. И., Сучков В. А., Тухватуллина М. Ш. Молекулярная ориентация в микрофибриллах и прочность ориентированного полиэтилена.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2457.
4. Марихин В. А. Простой метод получения бесструктурных реплик для электронной микроскопии.— Заводск. лаб., 1963, т. 29, № 8, с. 973.
5. Марихин В. А. Надмолекулярная структура полимеров и ее изменения в процессе ориентирования. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1966, 209 с.
6. Carton A., Carlsson D. J., Stepaniak D. F., Wiles D. M. Crazing of Fibrous Polymers.— Polymer Engng and Sci., 1978, v. 18, № 12, p. 923.
7. Классен-Неклюдов М. В. Механическое двойникование кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 163.
8. Zaukelies D. A. Observation of Slip in Nylon 66 and 610 and its Interpretation in Terms of a New Model.— J. Appl. Phys., 1962, v. 33, № 10, p. 2797.
9. Seto T., Tayima Y. Observation of Kink Bands in Oriented Polymers.— Japan J. Appl. Phys., 1966, v. 5, p. 534.
10. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 188.
11. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Волков Т. Г., Гаспарян К. А. Деформация полимерных тел, содержащих фибрillлярные сферолиты.— Физика твердого тела, 1969, т. 2, № 5, с. 1220.
12. Robertson R. E. Formation of Kink Bands in Oriented Polymers.— J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 8, p. 1315.
13. Озерин А. Н., Константинопольская М. Б., Зубов Ю. А. Структурные превращения при одноосном сжатии ориентированных пленок поливинилиденфторида.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2511.
14. Peterlin A. Structural Model of Mechanical Properties and Failure of Crystalline Polymer Solids with Fibrous Structure.— Internat. J. of Fracture, 1975, v. 11, № 5, p. 761.

15. Marichin V. A., Myasnikova L. P. The Role of Interfibrillar Tie Molecules in Drawing of Polymers.— J. Polymer Sci., Polymer Symp. Ed., 1977, v. 58, № 5, p. 97.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Институт макромолекулярной
химии АН ЧССР, Прага

Поступила в редакцию
11.VIII.1980

KINK BANDS FORMATION DURING ORIENTATIONAL DRAWING OF LINEAR POLYETHYLENE

Marikhin V. A., Myasnikova L. P., Petzbauer Z.

S u m m a r y

The structure of oriented films of linear PE stretched to such degrees of drawing, when their «whiting» begins, has been studied using raster and translucent electron microscopes. The relationship of samples «whiting» and the formation of kink bands was shown. The problems related with nucleation and development of kink bands during orientational drawing, their mutual relation with supermolecular structure of oriented films are discussed. It is found that the process of kink-formation leads to the appearance of many submicro- and micro-cracks resulting in the rupture of a sample during orientational drawing.