

УДК 541.64:539.3

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ДВУХСТАДИЙНОЙ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

Герасимов В. И., Занегин В. Д.

Исследовали структурные переходы и изменения механических свойств при сдвиговой деформации ориентированных образцов ПЭ низкой плотности, в которых кристаллиты перекошены в одну сторону. Полученные данные позволили количественно оценить долю аморфно-кристаллических фибрill и аморфных прослоек между ними. Межфибрillлярные области имеют сложное строение и обладают различными механическими характеристиками в зависимости от направления сдвига. Момент начала рекристаллизации наступает при достижении определенной формы кристаллов независимо от их исходной формы и величины пластической деформации.

Ранее было показано [1], что сдвиговая деформация одноосноориентированного ПЭ низкой плотности осуществляется сначала проскальзыванием по межфибрillлярным аморфным прослойкам, а потом — путем пластической сдвиговой деформации кристаллов с последующей рекристаллизацией сильно перекошенных кристаллитов и образованием новой фибрillлярной структуры.

С увеличением доли рекристаллизованной структуры в образце сдвиговая деформация достигает предела. Это, как было показано в работе [2], может быть связано с появлением в образце из-за изменения его геометрической формы наряду со сдвиговыми больших нормальных напряжений, действующих на кристаллы и приводящих к разрыву полимера. Если из предельно сдвинутого образца вырезать новый образец, по форме подобный исходному, и снова подвергнуть его сдвиговой деформации в том же направлении, деформационный процесс, по крайней мере внешне, будет аналогичен первоначальному сдвигу. Принципиально такой многостадийный сдвиг можно осуществлять неограниченное число раз, и в этом он отличен от ориентационной вытяжки. В данной работе проведено исследование двухстадийной сдвиговой деформации, причем второй сдвиг осуществляли как в прямом, так и в обратном направлении по отношению к первоначальному сдвигу.

Исследовали промышленный ПЭ низкой плотности. Исходные для деформирования образцы получали следующим образом. Сначала изотропные пластины толщиной ~3 мм, полученные из расплава под давлением, одноосно растягивали при комнатной температуре в шейку со скоростью 104 мм/мин. Из ориентированных образцов вырезали заготовки, которые деформировали путем сдвига при комнатной температуре со скоростью 160 мм/мин так, что плоскость и направление сдвига были параллельны оси первоначальной ориентации. Сдвиговая деформация достигала предела, когда весь материал перетекал в шейку. Образцы после достижения предельной степени сдвига отжигали в натянутом состоянии при 95° в течение 1 ч. Отпущеные и отожженные образцы характеризовались с-осевой текстурой кристаллитов. Малоугловое рентгеновское рассеяние показало, что все кристаллиты перекошены в одну сторону, т. е. в отношении перекосов в образце имелась плоскостная текстура. Из отожженных образцов вырезали исходные для деформирования заготовки. Испытания образцов проводили на установке [3], позволяющей одновременно с записью механических свойств регистрировать рентгеновские дифракционные картины в малых и больших углах. На рис. 1 показаны образцы, полученные после прессования, одноосной

вытяжки, первого и второго сдвига. Для проведения вторичной сдвиговой деформации образцы помещали в зажимы, расстояние между которыми составляло ~ 4 мм. Сдвиговую деформацию проводили со скоростью 0,7 мм/мин путем параллельного перемещения зажимов. Размер сдвигаемой области $20 \times 4 \times 1$ мм³.

Для удобства изложения будем все данные, полученные для образцов сдвигаемых в направлении первоначального сдвига, обозначать индексом I, а данные, соответствующие образцам, сдвигаемым в противоположном направлении, индексом II. Кривые «напряжение — деформация» исследо-

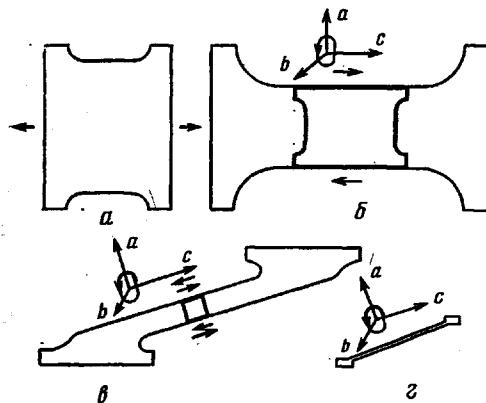


Рис. 1

Рис. 1. Схема проведения двухстадийной сдвиговой деформации. *a*, *b*, *c* — направления кристаллографических осей. Показана форма образцов после прессования (*a*), одноосной вытяжки (*b*), первого (*c*) и второго сдвигов (*d*)

Рис. 2. Структурные и механические характеристики ПЭ низкой плотности, деформируемого путем сдвига вдоль оси ориентации. Стрелками обозначены направления действия сил при сдвиге

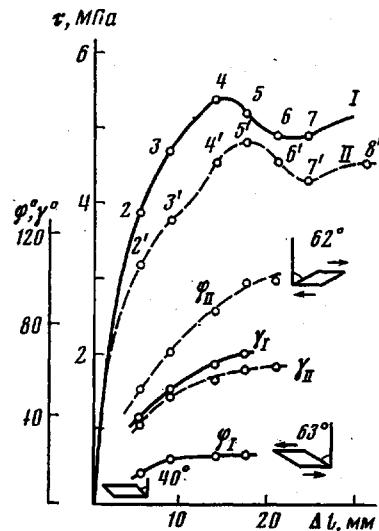


Рис. 2

ванных образцов приведены на рис. 2. Сдвиговые напряжения рассчитывали на начальное сечение образца 20×1 мм². За величину деформации Δl принято относительное перемещение зажимов. Точки на деформационных кривых соответствуют моментам, для которых проведены рентгенографические исследования в статических условиях. За изменением формы образца в процессе деформирования следили при помощи сетки, наанесенной на поверхность полимера. Для количественной характеристики был выбран угол γ перекоса квадратной ячейки сетки в центральной части образца. Этот угол принимали за меру макроскопического сдвига. Рентгенограммы в больших и малых углах и оптические фотографии, полученные в процессе деформирования, показаны на рис. 3. 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. Ориентируя определенным образом рефлексы в больших и малых углах от эталона находили истинную взаимную ориентацию соответствующих рефлексов от исследуемых образцов.

Вторичная сдвиговая деформация в направлении первоначального сдвига проходит аналогично сдвиговой деформации однооснорастянутого полимера как на макро-, так и на микроуровне. На начальной стадии деформации (участок деформационной кривой 1—3) образец деформируется однородно с увеличением угла γ_1 . Перекос кристаллитов φ_1 , определяемый по перемещению малоугловых рефлексов, значительно меньше,

чем макроперекос всего образца. На рис. 2 показано, как меняются углы перекоса кристаллитов φ_1 и углы макроперекоса образца γ_1 для образцов серии I при сдвиге. Так, при угле сдвига образца 35° кристаллиты деформируются всего лишь на $55^\circ - 40^\circ = 15^\circ$ (40° – начальный угол перекоса кристаллитов). Это свидетельствует о том, что макродеформация полимера происходит в большей степени вследствие сдвига в аморфных промежутках, находящихся между фибрillами. По мере увеличения сдвиговой деформации угол перекоса кристаллитов растет без изменения величины большого периода ($d=145 \text{ \AA}$) и достигает предельного значения 63° . Этот момент на деформационной кривой соответствует участку 4–5. На малоугловой рентгенограмме появляются рефлексы новой рекристаллизованной структуры с параметрами: угол перекоса $\varphi_p = 22^\circ$ и $d_p = 125 \text{ \AA}$. К началу рекристаллизационного процесса абсолютная величина угла перекоса кристаллитов с учетом начального угла перекоса составляет $\Delta\varphi_k^I = 63^\circ - 40^\circ = 23^\circ$.

Сдвиг образцов серии II (в обратном направлении) проходит менее однородно (рис. 3, б). При деформировании образцы перекашиваются и разворачиваются. Это хорошо видно на оптических фотографиях ориентации рефлексов на рентгенограммах, снятых под большими углами. Несмотря на сложную форму образца, величина большого периода практически не меняется. Это свидетельствует о том, что вдоль осей фибрill отсутствуют нормальные по отношению к кристаллитам напряжения. Перемещение малоугловых рефлексов вдоль слоевых линий соответствует изменению формы кристаллитов под действием сдвиговых усилий. Деформационная кривая качественно похожа на кривую сдвига образцов серии I (рис. 2). Значение предела текучести для обратного сдвига меньше, и момент начала рекристаллизации сдвинут в сторону больших величин деформации. Отличительная особенность обратного сдвига – значительная деформация кристаллитов, превышающая макродеформацию образца. На рис. 2 представлены углы перекосов кристаллитов и макрообразца при сдвиге. Такое поведение можно объяснить, если предположить, что межфибрillлярная часть полимера имеет модуль упругости для данного вида воздействия больший, чем для кристаллита. При обратном сдвиге рекристаллизация также начинается при достижении кристаллитами углов перекоса в сторону сдвига $\sim 60-62^\circ$, при этом величина абсолютного угла перекоса (т. е. с учетом начального перекоса) $\Delta\varphi_k^{II} \approx 100^\circ$.

В настоящее время известны две точки зрения, объясняющие существование предельного угла перекоса кристаллитов при пластической деформации. Так, по аналогии с низкомолекулярными кристаллами считают [4, 5], что пластическая деформация связана со скольжением дислокаций. Само появление дислокаций приводит к значительному увеличению упругих искажений в кристалле (и росту запасенной энергии). По мере увеличения деформации увеличивается плотность дислокаций и их взаимодействие друг с другом, что приводит к упрочнению кристаллов и невозможности дальнейшего деформирования. Поэтому предполагается [6], что критический угол перекоса кристаллитов связан с предельной величиной их пластической деформации. В большинстве случаев величина абсолютного угла перекоса кристаллитов $\Delta\varphi_k \approx 20-40^\circ$. Для обратного сдвига пластическая деформация кристаллитов, как показано выше, происходит без заметного упрочнения, хотя значение абсолютного угла перекоса $\Delta\varphi_k^{II} \approx 100^\circ$. Полученные результаты подтверждают точку зрения, высказанную в работах [7, 8], согласно которой существование предельного угла перекоса кристаллитов связывают с потерей термодинамической устойчивости кристалла при больших перекосах из-за избыточного значения поверхностной энергии.

Остановимся подробнее на количественных соотношениях связывающих макродеформацию образца и деформацию кристаллитов и аморфных областей внутри этого образца. Будем считать, что все кристаллиты и аморфные межфибрillлярные прослойки деформируются однородно. Тогда для анализа механического поведения образца можно собрать все кри-

сталлиты и аморфные межфибриллярные прослойки в две отдельные области так, как показано на рис. 4, а. Пусть высота образца будет равна 1, а высота кристаллической области h . По изменению формы ячеек квадратной сетки, нанесенной на исходный образец, можно определить, на какой угол γ наклонится передняя грань образца при том или ином значении сдвиговой деформации (рис. 4, б). Величина $\operatorname{tg} \gamma$ равна смещению верхней грани образца вдоль направления действия сдвиговых усилий. Чтобы посчитать, на какой угол α при этом наклонится передняя грань кристаллической области, поступим следующим образом. Рассмотрим отдельный кристаллит высотой t , имеющий начальный угол перекоса $(-\delta_0)$ (рис. 4, в). Углы будем отсчитывать от вертикальной оси с плюсом по часовой стрелке и с минусом в обратном направлении. Пусть в результате деформации угол перекоса кристаллита стал равным δ . В этом случае перемещение верхней грани кристаллита равно $\Delta - \Delta_0 = \Delta + |\Delta_0|$, где $\Delta_0 = -t \operatorname{tg} (-\delta_0) = -t \operatorname{tg} \delta_0$ и $\Delta = t \operatorname{tg} \delta$. Кристаллическая область в образце на высоте t также должна сместиться на величину $\Delta + |\Delta_0|$ (рис. 4, г). Из этого условия можно рассчитать, на какой угол α наклонится передняя грань кристаллической области

$$\begin{aligned}\alpha &= \operatorname{arctg} \left(\frac{\Delta + |\Delta_0|}{t} \right) = \\ &= \operatorname{arctg} (\operatorname{tg} \delta + |\operatorname{tg} \delta_0|)\end{aligned}$$

Все данные для расчета α можно получить из анализа малоугловых рентгенограмм: δ_0 — перекос исходного кристаллита; δ — перекос кристаллита после сдвиговой деформации; $\delta + |\delta_0| = \varphi \neq \alpha$; φ — угол, показывающий на сколько изменился перекос кристаллитов (отложен на рис. 2). Отложив на схеме (рис. 4, б) наряду с углом γ угол α и зная величину h , можно определить угол β (угол перекоса аморфных прослоек). На рис. 4, б схематически сплошными линиями представлен случай обратного сдвига (серия II), когда угловая деформация кристаллитов превосходит угловую деформацию всего образца. Случай, когда деформация кристаллитов меньше деформации образца (серия I), представлен на рис. 4, б штриховыми линиями.

Посмотрим, какую информацию мы можем получить из эксперимента. На рис. 4, д для разных величин сдвиговой деформации (соответствующих точкам 2'—5' на деформационной кривой II, рис. 2) отложены значения углов γ , соответствующих изменению формы ячейки сетки, и углов α , определенных по измеренным углам δ и δ_0 . Поскольку величина h в наших опытах была неизвестна, мы не могли определить соответствующих углов β (угловой деформации аморфных прослоек). Однако проделанные построения могут быть использованы для оценки минимальной доли межфибриллярных аморфных прослоек ($1-h$). Будем считать, что при сдвиговой деформации образца аморфная его часть не деформируется ($\beta=0$). Тогда из точки A (рис. 4, д) можно провести вертикальную линию до пересечения с наклонной прямой OB . Точка D определит соотношение кри-

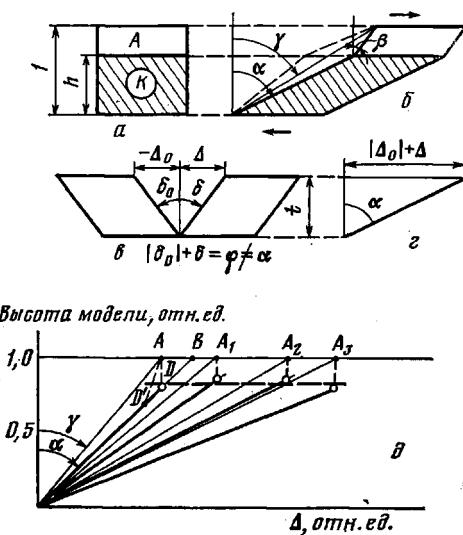


Рис. 4. Схема макроскопической сдвиговой деформации образца и соответствующей сдвиговой деформации кристаллических и аморфных областей: структурная схема образца до (а) и после (б) сдвиговой деформации; схема деформации отдельного кристаллита (в); величина смещения кристаллической области (г); схема, иллюстрирующая влияние сдвиговой деформации на значения углов γ и α (д); A, A_1, A_2, A_3 — различные значения углов макроскопического сдвига образца, полученные экспериментально

сталилитов и аморфных прослоек для плоской схемы. Ясно, что в случае деформирования аморфных прослоек их доля, полученная из рис. 4, δ , должна возрастать (точка D'). Отрезок AD действительно позволяет оценить минимальную величину доли этих прослоек. Результаты аналогичных построений, выполненные для различных деформаций, показывают, что для исследуемых образцов имеет место соотношение

$$(1-h)_{\min} \approx 0,17$$

тогда объемная доля межфибриллярных прослоек составит

$$(1-h)^2_{\min} \approx 0,29$$

Эта величина достаточно хорошо согласуется с данными, полученными при анализе абсолютной и относительной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для ориентированного высокомолекулярного ПЭ ($x=0,27$) [9].

Таким образом, результаты, полученные в данной работе, показывают, что аморфные межфибриллярные области имеют сложное строение. Они «помнят» предысторию образцов и обладают различными механическими характеристиками в зависимости от способа приложения силы. Момент начала рекристаллизационных процессов при фиксированных условиях деформации в основном определяется формой кристаллитов и не зависит ни от геометрической формы кристаллитов перед деформированием, ни от величины пластической деформации. Анализ рентгенографических данных, полученных при сдвиговой деформации ориентированных полимеров, дает возможность количественно оценивать долю межфибриллярного аморфного материала.

ЛИТЕРАТУРА

- Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 765.
- Герасимов В. И., Занегин В. Д., Иванов М. В., Смирнов В. Д. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 4, с. 257.
- Белинский Г. А., Мазлова Л. А., Смирнов В. Д., Твердохлеб И. Г., Герасимов В. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 721.
- Frank F. C., Keller A., O'Connor A. Phil. Mag., 1958, v. 3, № 25, p. 64.
- Predecki P., Statton W. O. J. Appl. Polymer Symp., 1967, № 6, p. 165.
- Heise B., Kilian H., Pietralla M. Progr. Colloid Polymer Sci., 1977, v. 62, p. 16.
- Гинзбург Б. М., Рашидов Д., Султанов Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2279.
- Марихин В. А., Мясникова Л. П., Викторова Н. Л. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1302.
- Чевалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 359.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.X.1984

STRUCTURAL-MECHANICAL FEATURES OF TWO-STAGE SHEAR STRAIN OF ORIENTED LOW DENSITY POLYETHYLENE

Gerasimov V. I., Zanegin V. D.

Summary

The structural transitions and changes of mechanical properties during shear strain of oriented samples of LDPE with crystallites being skewed in the same direction have been studied. The data obtained permit to evaluate quantitatively the fraction of amorphous-crystalline fibrils and amorphous layers between them. The interfibrillar regions have the complicated structure and various mechanical characteristics dependent on the direction of shear. The recrystallization begins at attaining of definite shape of crystallites independent on the initial shape and the value of plastic strain.

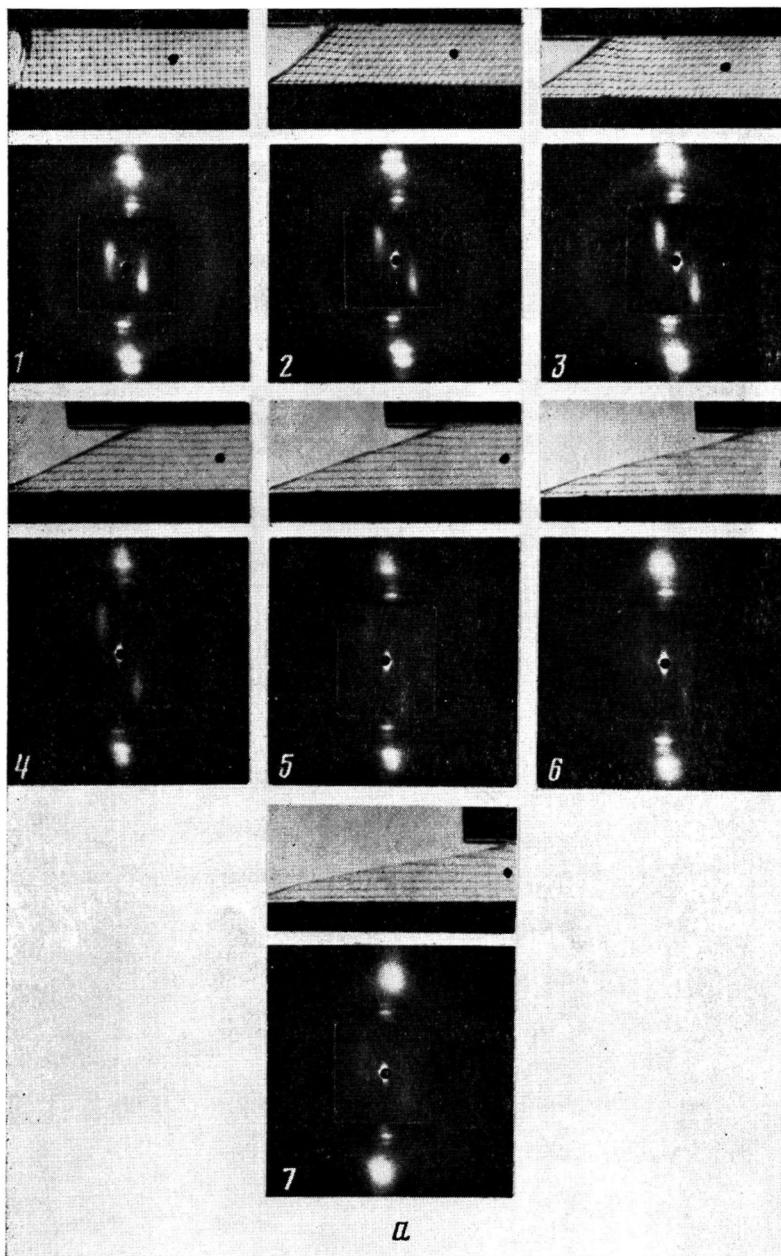


Рис. 3

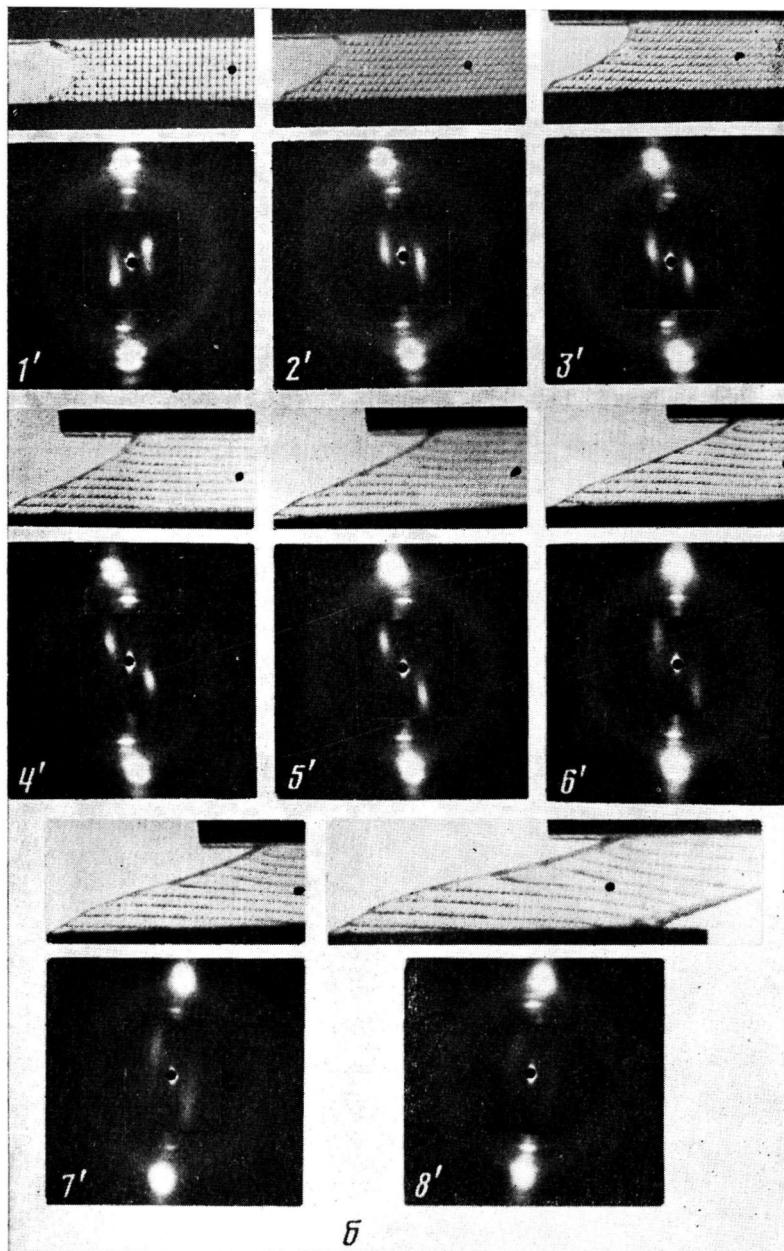


Рис. 3. Оптические микрофотографии и рентгенограммы в больших и малых углах, полученных с образцов серии I (а) и II (б). Номера рентгенограмм соответствуют номерам точек на деформационной кривой рис. 2. Точками на оптических микрофотографиях отмечено место прохождения рентгеновского пучка при съемке. Размер ячейки сетки, на-несенной на поверхность образца $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$