

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ ОРИЕНТИРОВАННОГО АМОРФНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Занегин В. Д., Мясникова Н. В., Ронжин Н. К.,
Герасимов В. И.

С использованием методов координатной реперной сетки, поляризационной микроскопии и дифракции рентгеновых лучей в больших углах исследованы структурные особенности процесса переориентации ориентированных аморфных образцов ПЭТФ в стеклообразном состоянии. Показано, что при первичной и последующих вытяжках под различными углами образцы деформируются одинаково по отношению к исходному изотропному состоянию. Установленные закономерности хорошо описываются в рамках модели устойчивой сетки физических узлов, растягиваемой при деформации вдоль различных направлений.

Хорошо известно, что при одноосной вытяжке изотропных полимеров их механические свойства улучшаются с ростом деформации [1]. В связи с этим определенный интерес представляют процессы, позволяющие увеличить достижимые степени вытяжки λ . Таким процессом является переориентация ориентированных полимеров. В этом случае, например, для аморфного ПЭТФ при комнатной температуре удается увеличить $\lambda_{\text{разр}}$ до 9–10 вместо 4,5–5, характерных для вытяжки изотропных образцов. Однако оказалось, что несмотря на большие λ переориентация не дает пропорционального улучшения механических свойств (прочности и модуля упругости) исследуемых образцов [2–5]. В связи с этим в данной работе ставилась задача изучения структурных особенностей протекания процесса переориентации аморфных стеклообразных полимеров на примере ПЭТФ и установления причин малой эффективности этого процесса в отношении повышения механических свойств.

Для проведения структурных и морфологических исследований использовали дифракцию рентгеновых лучей в больших углах (аппарат УРС-55, излучение $\text{Cu } K_\alpha$, фильтрованное Ni), поляризационную микроскопию (микроскоп МИН-8) и метод координатных сеток. Реперную сетку, представляющую собой систему окружностей диаметра $D_0=1$ мм, с помощью специального клише наносили типографской краской на исходный образец. В качестве исходных использовали промышленные изотропные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 60 мкм. Деформирование образцов проводили при комнатной температуре, скорость растяжения 20 мм/мин, начальная база 30 мм.

На рис. 1 представлены фотографии образцов с нанесенными на них реперными сетками. Одноосная вытяжка изотропной аморфной пленки ПЭТФ при комнатной температуре приводит к возникновению в ней аморфной текстуры с осями макромолекул, ориентированными вдоль направления вытяжки. При этом реперные окружности диаметра D_0 на исходном образце преобразуются в эллипсы с длиной большой оси D_1 и длиной малой оси D_2 (рис. 1, а). Направление больших осей реперных эллипсов совпадает с направлением макромолекул в образце. Естественная кратность вытяжки в рассматриваемом случае определяется из отношения $\lambda=D_1/D_0$ и составляет 4,5–5.

При переориентации одноосноориентированных образцов ПЭТФ под прямым углом они проходят стадии, изображенные на рис. 1, б и в. Реперные эллипсы исходного образца сначала трансформируются в окружности (рис. 1, б), которые в свою очередь вновь преобразуются в эллипсы с длиной большой оси, равной D_3 (рис. 1, в). При этом, как следует из

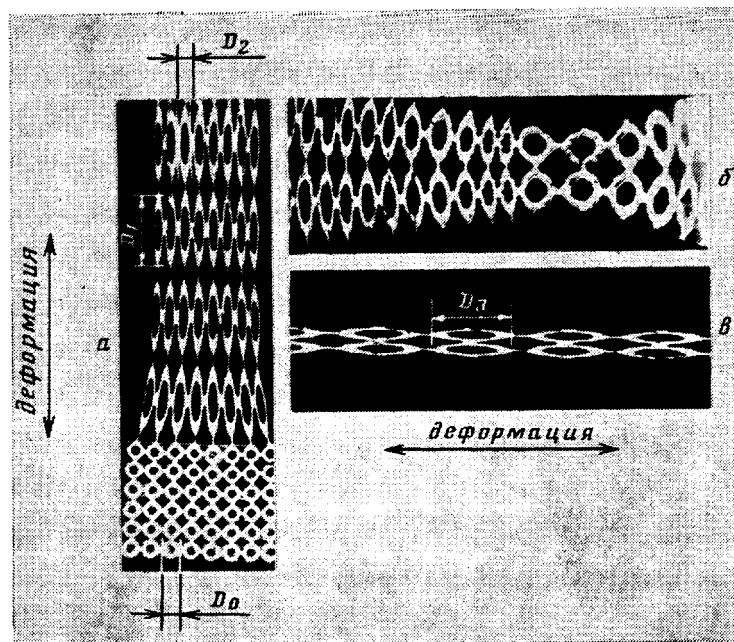


Рис. 1. Фотографии деформируемых образцов ПЭТФ с нанесенной на них реперной координатной сеткой: а – одноосная вытяжка; б и в – различные стадии переориентации под углом 90°

рентгенограмм, исходная аморфная текстура преобразуется в новую аморфную текстуру, ось которой вместе с осями макромолекул совпадает с направлением переориентации. Естественная кратность вытяжки в случае переориентации определяется как $\lambda_1 = D_3/D_2$ и для исследованных образцов $\lambda_1 = 8-10$. Из сравнения λ и λ_1 видно, что процесс переориентации действительно позволяет продлить деформационный процесс.

Окружности, в которые преобразуются эллипсы при переориентации на промежуточных стадиях (рис. 1, б), имеют размеры, отличные от размеров окружностей D_0 исходной реперной сетки. Так, на рис. 1, б диаметры окружностей в ~2 раза превышают D_0 , однако в этих же точках в ~4 раза уменьшается толщина образца по сравнению с исходным изотропным образцом; т. е. выполняется довольно очевидное условие: объем материала под реперным кругом в процессе различных преобразований сетки остается практически постоянным. Это условие позволяет определять локальную толщину образца, анализируя размеры ячеек реперной сетки. Такой анализ показал, что при переориентации толщина образца меняется не монотонно. Она имеет минимальную величину на промежуточных стадиях деформирования (рис. 1, б) после чего вновь увеличивается при приближении к предельным вытяжкам (рис. 1, в).

Особое внимание следует обратить на соотношение размеров больших осей эллипсов D_1 и D_3 . Равенство этих величин означает, что исходный изотропный материал в условиях проводимого эксперимента деформируется в различных направлениях до одной и той же величины, т. е. $D_1/D_0 \approx D_3/D_0$. Такое поведение аморфного стеклообразного ПЭТФ удобно интерпретировать с позиций модели сетки физических узлов. В рамках этой модели сетка должна быть изотропной в недеформированном образце, а при переориентации она деформируется вдоль различных направлений. Регистрируемая при этом приблизительно постоянная величина предельных вытяжек ($D_1/D_0 \approx D_3/D_0$) может служить свидетельством устойчивости узлов такой сетки в процессах переориентации ПЭТФ при комнатной температуре.

Несмотря на то, что модель сетки физических узлов широко используется для описания механических и релаксационных свойств [6-27] стеклообразных аморфных полимеров, прямых количественных данных о

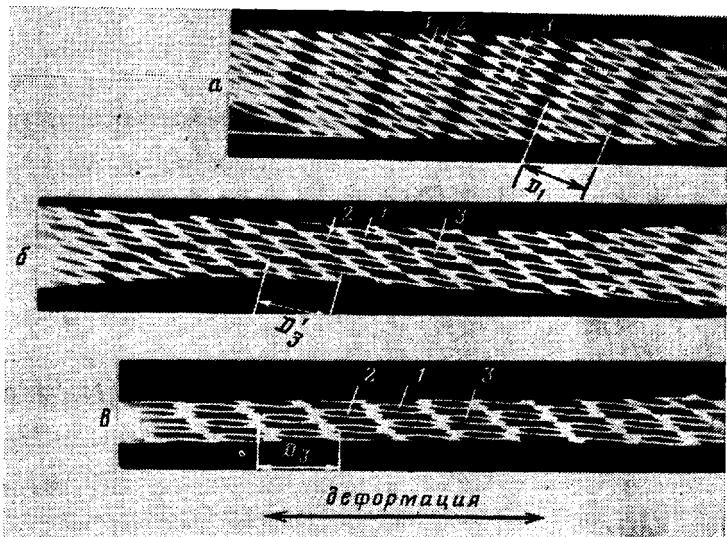


Рис. 2. Фотографии образца ПЭТФ, переориентируемого под углом 20° :
 а – исходный образец; б – $\lambda_{06}=l/l_0=1,5$, $\lambda_{31}=D_3/D_1=1,07$; в – $\lambda_{06}=2,3$,
 $\lambda_{31}=1,14$; l и l_0 – длина деформированного и исходного образцов соответственно

структуре таких сеток нет. Известно, что узлы такой сетки имеют термофлуктуационную природу [6–8, 12], и их густота обратимо изменяется с температурой, резко уменьшаясь при переходе через T_c [8–10]. Среднее расстояние между узлами сетки, определяющее предельные деформации, может быть очень грубо определено из предположения, что в исходном состоянии отрезки макромолекул (субцепи), находящиеся в конформации гауссова клубка, соединяют узлы, отстоящие друг от друга на расстоянии $r=(\bar{r}^2)^{1/2}=\gamma nl$. Максимальное возможное расстояние между узлами (контурная длина субцепи) $L=nl$; деформация $\lambda=L/r=\sqrt{n}$, тогда $r=\lambda l$. В случае ПЭТФ $\lambda=4,5–5$, $l=20 \text{ \AA}$ [17] и $r=90–100 \text{ \AA}$, т. е. это достаточно редкая сетка в том смысле, что в ее ячейках находится достаточно большое количество материала, не входящего в активную часть сетки.

Рассмотрим теперь, каким образом развивается процесс переориентации одноосно вытянутого ПЭТФ под различными углами. На рис. 2 представлены фотографии образца, переориентируемого под углом 20° . Видно, что такое деформирование приводит к преобразованию исходных эллипсов в новые, причем таким образом, что большие оси D_3 оказываются приблизительно равными D_1 . При этом удлинение образца, измеренное по зажимам растягивающей рамки, составляет $\lambda=l/l_0=3$. Такое поведение образца можно объяснить, как и в случае образца рис. 1, с помощью модели сетки физических узлов. Вместе с тем следует отметить ряд деталей структурных перестроек, которые выявляются на рис. 2. Во-первых, деформация образца происходит однородно по длине без образования шейки или полос сброса. Более тщательные исследования показали, что подобным образом деформируются образцы при переориентации под углами меньшими, чем $25–30^\circ$.

Во-вторых, при переориентации наблюдается своеобразное изменение взаимного расположения реперных эллипсов. В исходном образце (рис. 2, а) вдоль направления ориентации макромолекул располагаются эллипсы, помеченные цифрами 1 и 3. Эллипс 2 является соседом эллипса 1 в поперечном направлении. В процессе переориентации происходит изменение взаимного расположения выделенных эллипсов таким образом, что в конечном состоянии (рис. 2, в) вдоль новой оси ориентации макромолекул оказываются расположенными эллипсы 2 и 3, а у эллипса 1 появляются вместо эллипса 3 новые соседи. Такое поведение эллипсов вместе с постоянством длин их больших осей говорит о том, что преобразование

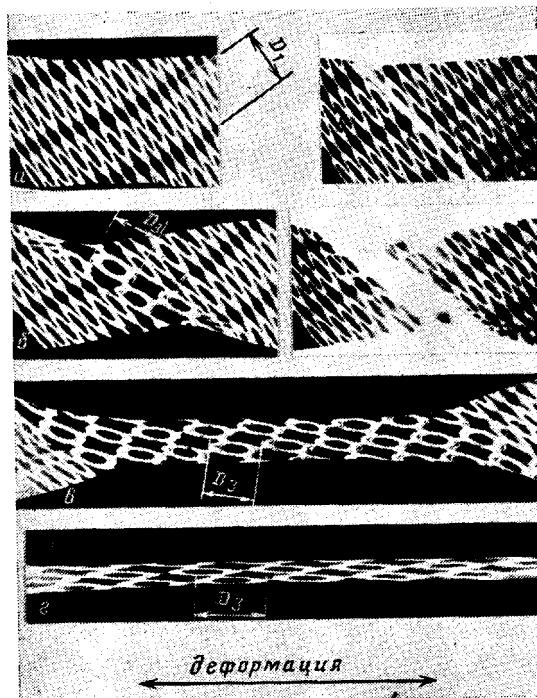


Рис. 3. Фотографии образца ПЭТФ, переориентируемого под углом 60° :
 $a - \lambda_{об} = l/l_0 = 1,1, \lambda_{эл} = D_3/D_1 = 1$; $b - \lambda_{об} = 1,2, \lambda_{эл} = 0,88$; $c - \lambda_{об} = 2,78, \lambda_{эл} = 0,92$;
 $d - \lambda_{об} = 6,5, \lambda_{эл} = 1,38$; l и l_0 — длина деформированного и исходного образцов соответственно; a и b — съемка в поляризованном свете;
направление вытяжки — горизонтальное

структуре при переориентации не может быть сведено к сдвигу ориентированных протяженных элементов, как это происходит в случае сдвига колоды карт [28]. При переориентации происходит более сложное преобразование структуры, которое приводит к своеобразному перетеканию материала независимо в пределах каждого эллипса.

На рис. 3 показан процесс переориентации ориентированного ПЭТФ под углом 60° . Здесь проявляются те же закономерности, которые были отмечены при анализе рис. 1 и 2. Незначительно меняется размер большой оси эллипсов при переориентации по сравнению с макроскопическим удлинением образцов. При образовании новой структуры происходит «смена соседей». Вместе с тем деформация под углом 60° отличается от деформации под углом 20° (рис. 2) тем, что она протекает не однородно по образцу, а путем образования так называемой полосы — узкой полоски с резким изменением ориентации макромолекул.

Как уже отмечалось, полосы сброса начинают появляться в образцах, переориентируемых под углами большими, чем $25-30^\circ$. При изменении углов в пределах $(25-30)-(75-80)^\circ$ полосы сброса в образцах идут параллельно друг другу под небольшим углом к направлению ориентации макромолекул в исходном образце. При больших углах переориентации на образцах появляется система полос, пересекающих друг друга. На рис. 3, a , b видно зарождение и развитие полосы сброса в виде светлой полоски, полученной при фотографировании в поляризованном свете. Видно также, каким образом происходит преобразование реперных эллипсов в полосе сброса. Несмотря на то что при переориентации под углом 60° материал деформируется путем образования полос сброса, конечное его состояние характеризуется эллипсами, близкими по размерам к эллипсам в исходном образце, т. е. и здесь, как и в случае рис. 1 и 2, может быть использована модель сетки с достаточно стабильными физическими узлами.

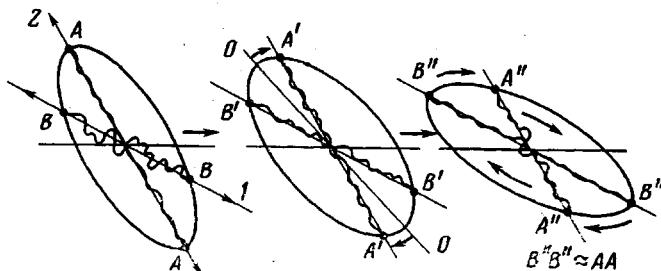


Рис. 4. Схема преобразования реперных эллипсов при переориентации (механизм «перетекания»): 1 – переориентация, 2 – первоначальная вытяжка

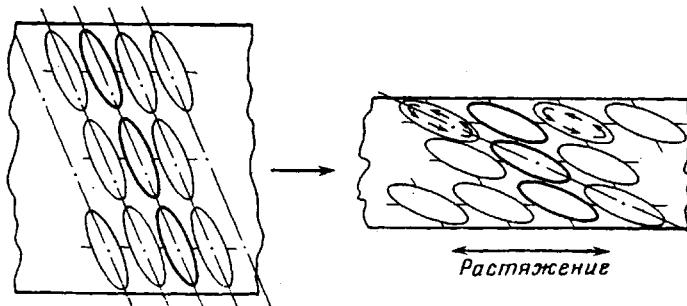


Рис. 5. Схема преобразования реперной сетки при переориентации ориентированных образцов ПЭТФ

Остановимся несколько подробнее на анализе информации, которую можно получить с помощью реперной сетки. Из рис. 1–3 видно, что процесс переориентации ориентированных образцов ПЭТФ сводится к преобразованию исходных эллипсов через некоторые промежуточные состояния в новые, ориентация которых определяется углом переориентации (рис. 4). Эксперимент показывает, что преобразование эллипсов не вызывает значительного изменения длин их больших осей и не сводится к механическому развороту исходных эллипсов. Преобразование протекает таким образом, что точки AA , лежащие на большой оси (рис. 4), перемещаются на ось меньшей длины $A''A''$; соответственно на большой оси располагаются точки BB , определяющие направление переориентации.

Ситуация становится очень наглядной, если привлечь представления о сетке устойчивых узлов, изотропной в исходном неориентированном образце и деформирующейся на одну и ту же величину вдоль различных направлений. Тогда при первичной вытяжке максимально распрямленными и напряженными оказываются цепи, соединяющие точки AA . Цепи, соединяющие точки BB , имеют более свернутую конформацию. При переориентации вдоль направления BB цепочки, соединяющие эти точки, распрямляются, а цепочки, соединяющие точки AA , с необходимостью сворачиваются. При этом происходят перемещение точек по контуру эллипса вдоль стрелок, изображенных на рис. 4, в и соответствующее сложное преобразование структуры материала внутри эллипса, которое можно условно назвать «перетеканием», подчеркнув тем самым, что такое преобразование отлично от простых деформаций растяжения, сжатия или сдвига. Как видно из рис. 1–3, деформация перетекания материала происходит независимо в каждом эллипсе. Из общих соображений ясно, что минимальный объем, в котором реализуется независимая деформация перетекания вещества, должен определять объем ячейки сетки, регулирующей деформируемость полимера.

С помощью модели перетекания эллипса можно следующим образом схематично представить результаты, приведенные на рис. 1–3. На рис. 5 представлено преобразование реперной сетки в случае однородного деформирования образца при переориентации. Растягивающее внешнее усилие

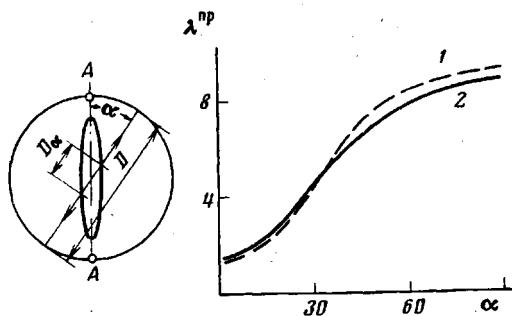


Рис. 6. Зависимость предельной вытяжки $\lambda^{\text{пр}}$ от угла переориентации α для ориентированных образцов ПЭТФ: 1 – эксперимент ($\lambda_{\text{эксп}}^{\text{пр}} = l/l_0$), 2 – расчет ($\lambda_{\text{расч}}^{\text{пр}} = D/D_\alpha$)

приводит к трансформации одновременно всех эллипсов, и реперная сетка преобразуется так, как показано на рис. 5. Одновременное перетекание материала, происходящее во всех эллипсах, позволяет без нарушения сплошности среды изменить направление больших осей эллипсов и за счет этого без увеличения длины этих осей реализовать макроскопическое удлинение образца. Кроме этого, на рис. 5 хорошо виден эффект «смены соседа». Если в исходном образце «фибриллы» (образования, направленные вдоль ориентации макромолекул) состоят только из «тонких» или «жирных» эллипсов, то в переориентированном образце в состав фибрилл входят как тонкие, так и жирные эллипсы; т. е. это совершенно новые образования, никоим образом не связанные с исходными фибриллами.

При неоднородной деформации, проходящей по механизму образования полос сброса, преобразование эллипсов происходит не одновременно во всем образце, а локализовано в узкой зоне. За счет перетекания материала в эллипсах, находящихся в этой зоне, происходит как бы соскальзывание одной части образца относительно другой. Поскольку деформирование исходных эллипсов может происходить только вдоль направлений, отличных от направления большой оси (вдоль направления которой образец предельно вытянут), качественно понятно, что полоса сброса, объединяющая деформированные эллипсы, и оси макромолекул в ней должны образовывать некоторый угол с направлением ориентации в исходном образце (рис. 5). Именно это и наблюдается в эксперименте (рис. 3, а, б).

Представления о сетке, одинаковым образом деформируемой в различных направлениях, могут быть использованы для предсказания предельных кратностей вытяжки ориентированных образцов при их переориентации под различными углами. Процедура, используемая для образцов ПЭТФ, следующая (рис. 6). Сначала из изотропного образца получили предельно одноосно вытянутый образец. Величину большого диаметра его эллипса в некотором масштабе откладывали на схеме. Диаметром AA проводили окружность. Затем брали произвольным образом деформированный образец и его эллипс в том же масштабе также переносили на схему. Представления о сетке позволили сделать предположение, что любой диаметр D_α эллипса исследуемого образца при его переориентации под углом α может быть вытянут до величины AA , что и определит макроскопическую длину образца. Вычисленные на основании этого $\lambda_{\text{расч}}^{\text{пр}} = D/D_\alpha$ для различных углов переориентации представлены на рис. 6. На этом же рисунке представлены значения $\lambda_{\text{эксп}}^{\text{пр}} = l/l_0$, измеренные по увеличению длины образца. Достаточно хорошее совпадение кривых показывает, что модель сетки физических узлов довольно близко отражает внутреннее строение аморфного стеклообразного ПЭТФ.

Таким образом, в данной работе показано, что образцы аморфного ПЭТФ, ориентируемые и переориентируемые при комнатной температуре (ниже T_c), обладают определенной памятью по отношению к исходной структуре. Эта память выражается в том, что при различных способах деформирования образцов их предельная кратность вытяжки оказывается

приблизительно одинаковой по отношению к исходному изотропному состоянию. Такое поведение исследованных образцов наглядно объясняется с помощью представлений о сетке достаточно устойчивых физических узлов.

Тот факт, что сеточная модель позволяет удовлетворительно объяснить и даже предсказать целый ряд особенностей структурных перестроек, происходящих при деформировании аморфных полимеров в стеклообразном состоянии, свидетельствует о том, что сеточная модель отражает некоторые стороны реального строения таких полимеров.

К сожалению, в настоящее время имеется очень мало количественных данных о природе таких сеток в стеклообразных полимерах. Прогресс в этом направлении позволит еще с большей эффективностью использовать сеточную модель для объяснения и предсказания структуры и свойств аморфных стеклообразных полимеров.

Авторы искренне благодарят В. А. Кабанова за обсуждение результатов и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 213.
2. Надарешвили Л. И., Маградзе Т. П. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1198.
3. Савицкий А. В., Левин Б. Я. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 6, с. 409.
4. Слонимский Г. Л., Дикарева Т. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 1, с. 153.
5. Мясникова Н. В., Саркисов В. Ш., Занегин В. Д., Смирнов В. Д., Герасимов В. И. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 474.
6. Шишкун Н. И., Милагин М. Ф., Габараева А. Д. Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 12, с. 3453.
7. Шишкун Н. И., Милагин М. Ф., Габараева А. Д. Физика твердого тела, 1964, т. 6, № 6, с. 1413.
8. Шишкун Н. И., Милагин М. Ф. Механика полимеров, 1966, № 3, с. 323.
9. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В. Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 11, с. 3113.
10. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В. Механика полимеров, 1966, № 2, с. 163.
11. Привалко В. П. В кн.: Структурные особенности полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, с. 3.
12. Бартенев Г. М., Валишин А. Л. Механика полимеров, 1970, № 5, с. 771.
13. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 38.
14. Kramer E. J. J. Macromolec. Sci. Phys., 1974, v. 10, № 1, p. 191.
15. Donald A. M., Kramer E. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 7, p. 1129.
16. Donald A. M., Kramer E. J. Polymer, 1982, v. 23, № 8, p. 1183.
17. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 209.
18. Smith P., Lemstra P. J., Pennings A. J. Polymer Bull., 1979, v. 1, № 11, p. 733.
19. Smith P., Lemstra P. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, № 2, p. 505.
20. Smith P., Lemstra P. J. Colloid. Polymer Sci., 1980, v. 258, № 7, p. 891.
21. Smith P., Lemstra P. J., Booij H. C. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 5, p. 877.
22. Smith P., Lemstra P. J., Pijpers J. P. L., Kiel A. M. Colloid. Polymer Sci., 1981, v. 259, № 11, p. 1070.
23. Capaccio G., Crompton T. A., Ward I. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 9, p. 1641.
24. Ward I. M. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, 1980, v. 294, p. 473.
25. Ward I. M. Polymer Engng and Sci., 1984, v. 24, № 10, p. 724.
26. Vrentas J. S., Vrentas C. M., Phombal A. H. Polymer Engng and Sci., 1984, v. 24, № 10, p. 965.
27. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичева В. П., Фролова И. Л., Шмик Г. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1801.
28. Hinton T., Rider J. G. J. Appl. Phys., 1968, v. 39, № 11, p. 4932.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.VII.1985