

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕТКИ НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 1996 г. В. И. Герасимов, М. В. Иванов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 08.12.95 г.

Метод реперных сеток, наносимых на поверхность образцов, использованный ранее для изучения структурных превращений при деформировании аморфных стеклообразных полимеров (ПЭТФ), применен для получения информации об особенностях деформирования кристаллических полимеров (ПЭ). В качестве исходной взята пленка ПЭНП, а исследован процесс переориентации ориентированных образцов, в деталях изученный ранее методами дифракции рентгеновских лучей в больших и малых углах. Характер трансформации реперной сетки, который оказался близким как для кристаллических, так и для аморфных образцов, позволил заключить, что в случае кристаллических, как и в случае стеклообразных аморфных полимеров, деформационное поведение контролируется физической молекулярной сеткой с достаточно стабильными узлами. Предложены структурные модели, учитывающие особенности деформирования как физической сетки, так и аморфно-кристаллической системы, характеризуемой большими периодами. В этом случае удается объяснить целый ряд известных экспериментальных фактов, что в рамках традиционных моделей представляет определенные трудности.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] было показано, что использование реперной сетки, нанесенной на поверхность полимерного образца (пленки), позволяет "визуализировать" физическую молекулярную сетку в аморфных полимерах и установить некоторые свойства и особенности перестройки такой сетки при деформировании. На примере аморфных пленок ПЭТФ, деформируемых при комнатной температуре (в режиме вынужденной эластичности), было выявлено, что присутствующая в таких образцах физическая сетка характеризуется достаточно прочными узлами, количество которых слабо меняется как при ориентации изотропных пленок, так и при их последующей переориентации под различными углами. Величина деформации образца и предположение о гауссовом строении субцепей между узлами позволили оценить среднее расстояние между узлами, которое оказалось порядка сотни ангстрем.

С помощью реперной сетки удалось, кроме того, детализировать механизм деформирования физической полимерной сетки. Деформация такой сетки сводится к перераспределению в объеме элементарных ячеек вытянутых и изогнутых (скрученных) макромолекул, соединяющих различные узлы ячеек (рис. 1а–1г). Макроскопическая деформация и соответственно усредненная ориентация макромолекул реализуется путем выстраивания вдоль направления деформирования

одинаковым образом ориентированных ячеек при сохранении одних и тех же ближайших соседей для каждой ячейки (рис. 2) т.е. при деформировании аморфных полимеров не происходит взаимных перемещений крупных надмолекулярных образований типа фибрill в соответствии с изменением ориентации осей макромолекул. Вместо этого по мере деформирования образуются новые последовательности деформированных ячеек молекулярной сетки.

При использовании метода реперных сеток важным является вопрос о связи таких сеток с реально существующими физическими молекулярными сетками. Связь между реперной сеткой и физической молекулярной сеткой, являющейся, кстати, неотъемлемой частью любого блочного образца из перепутанных макромолекул, будь-то аморфного или кристаллического, может быть установлена, исходя из достаточно очевидного предположения. Предположение состоит в том, что с окружностями реперной сетки связаны некоторые узлы физической молекулярной сетки (рис. 1а). Поскольку оценки показывают, что средние расстояния между узлами физической сетки в застеклованных или кристаллических образцах составляют величину порядка сотни ангстрем [1–4], макроскопические окружности ячеек реперной сетки с диаметром порядка 1 мм достаточно плотно заселены такими узлами. Это означает, что любые две точки на таких окружностях оказываются связанными между собой фрагмен-

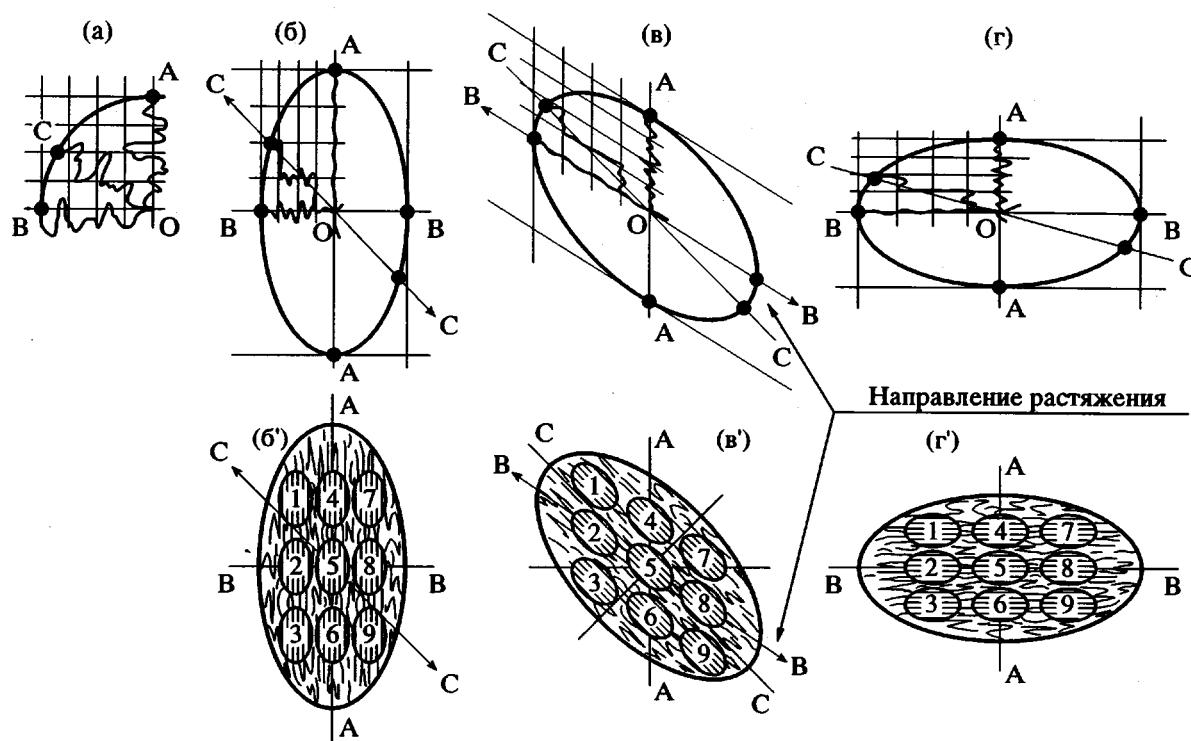


Рис. 1. Схема преобразования ячеек реперной сетки и соответствующих элементов физической молекулярной сетки при деформации аморфных (а, б, в, г) и кристаллических (б', в', г') полимеров.

тами реальных молекулярных клубков (субцепями), соединенных физическими узлами.

Изменение формы и размеров ячеек реперной сетки свидетельствует об изменении расстояний между концами различных, проходящих через ячейку цепочек, образующих каркас молекулярной сетки (рис. 1б–1г). Ясно, что в данном случае при однородной деформации образцов характер трансформации реперной сетки определяется характером деформации молекулярной сетки и не зависит от размеров ячеек реперной сетки. Такая ситуация справедлива до тех пор, пока размеры ячеек реперных сеток превосходят размеры ячеек молекулярных сеток. В свою очередь это означает, что изменение формы и размеров ячеек реперной сетки, а также их взаимное расположение могут быть с определенной долей осторожности перенесены на поведение физической молекулярной сетки. Тогда ячейками будут ячейки молекулярной сетки, а их перестройка при деформации будет определяться "сеточным" или "ячеичным" механизмом, реально обнаруживаемым при анализе поведения реперных сеток.

До сих пор речь шла о структурных перестройках в аморфных полимерах. Вместе с тем при структурных исследованиях с помощью дифракции рентгеновских лучей в больших и малых углах тех же процессов переориентации ориентированных пленок кристаллического ПЭНП одна из

возможных моделей, учитывающая основные особенности рентгенограмм в больших и малых углах, включала в себя именно разворот фибрillлярных структур как целого. При этом кристаллиты претерпевали упругую и пластическую деформацию, а также рекристаллизацию (рис. 3). при построении указанных моделей, естественно не учитывались ограничения, накладываемые на структурные перестройки устойчивой физической сеткой, поскольку информация об особенностях деформирования физической сетки в блочных полимерах [1] и предположение о ее существовании в кристаллических полимерах [2–4] появились несколько позже.

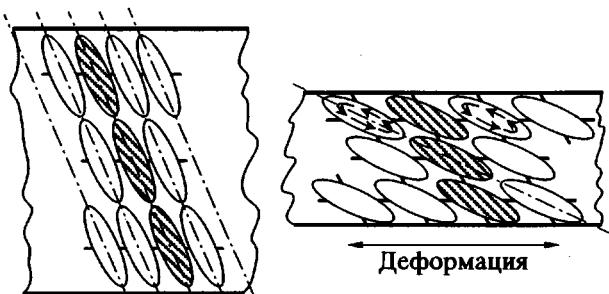


Рис. 2. Схема преобразования реперной сетки при переориентации ориентированного образца (случай однородного деформирования) [1].

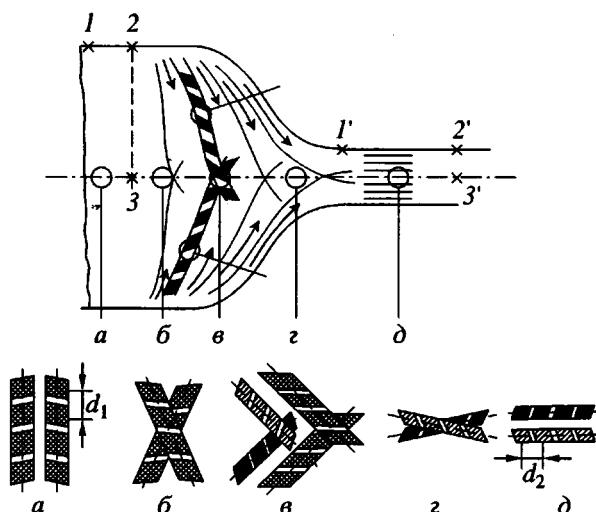


Рис. 3. Схемы образца и соответствующие структурные модели, иллюстрирующие процесс переориентации ориентированного ПЭ [5]. а–д – точки на образце, в которых были получены рентгенограммы и которым соответствуют структурные модели.

Для установления особенностей деформирования молекулярной физической сетки в кристаллических полимерах и уточнения структурных моделей в настоящей работе процесс переориентации кристаллических пленок ПЭНП, использованных в работе [5], был исследован с помощью метода реперных сеток, описанного в работе [1].

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ И ФИЗИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СЕТКА

Результаты деформирования кристаллического ПЭНП представлены на рис. 4: На рис. 4а показана первоначальная вытяжка образца, на рис. 4б и 4в – различные этапы повторного деформирования в перпендикулярном направлении образца, вырезанного в области шейки. Видно, что и в кристаллическом образце реперная сетка трансформируется при первичной ориентации и при переориентации аналогичным образом, как и в аморфном полимере [1]. При этом сохраняется также взаимосвязь между размерами ячеек реперной сетки на исходном и на деформированных образцах (λ_1 – λ_4). Из этого факта следует, что и в кристаллическом полимере деформация образца должна контролироваться физической сеткой с достаточно стабильными при условиях деформирования узлами. В свою очередь это значит, что структурная перестройка кристаллического полимера протекает не только в соответствии с рентгенографическими данными, но также и в соответствии с особенностями трансформации реперной сетки, следовательно, и молекулярной сетки.

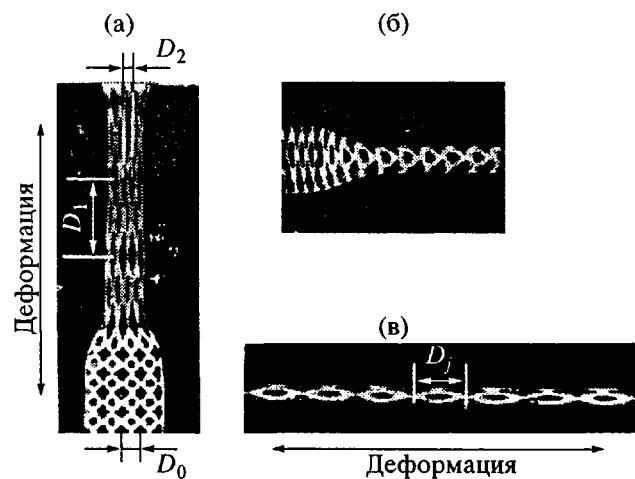


Рис. 4. Фотографии деформируемых образцов ПЭНП с нанесенными на них реперной сеткой. а – одноосная вытяжка; б и в – различные стадии переориентации. $\lambda_1 = D_1/D_0 = 4.0$; $\lambda_2 = D_3/D_2 = 5.8$; $\lambda_3 = D_3/D_2 = 0.72$; $\lambda_4 = D_3/D_0 = 2.9$.

Прежде всего это относится к “ячеичному” или “сеточному” механизму деформирования, когда каждая ячейка физической сетки деформируется независимо от соседних, оставаясь связанный с ними (рис. 2). Как отмечалось выше [1–4], для различных полимеров с естественной кратностью вытяжки $\lambda = 4$ –5 линейные размеры ячеек молекулярной сетки (среднее расстояние между узлами) составляют величину порядка сотни ангстрем, т.е. того же порядка, что и размеры отдельных полимерных кристаллитов. В этом случае кристаллиты, анализируемые рентгенографически, дают возможность судить о процессах, происходящих в областях, соизмеримых с ячейками сетки. С другой стороны, более крупные надмолекулярные образования типа фибрилл, сферолитов и т.д., состоящие из большого числа кристаллитов, образованы соответственно различными ячейками молекулярной сетки. Это должно приводить к тому, что ориентационные эффекты при деформировании таких образований должны формироваться по “сеточному” (“ячеичному”) механизму путем объединения каждый раз новых ячеек – кристаллитов, т.е. путем образования новых фибриллярных структур, если речь идет об ориентированных образцах.

С учетом сказанного выше, рентгеноструктурные превращения при переориентации ориентированного ПЭ (рис. 3) более корректно, принимая во внимание особенности трансформации сетки, изображать схемой, представленной на рис. 1б'–1г'. Здесь большим эллипсом условно изображена ячейка реперной сетки. Маленькими заштрихованными эллипсами изображены ячей-

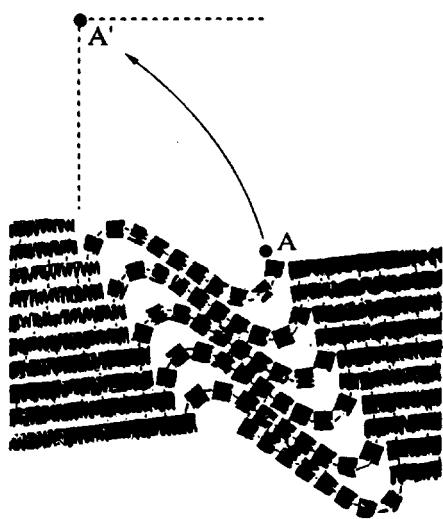


Рис. 5. Схема образования полосы сброса в ориентированном кристаллическом полимере [10].

ки молекулярной сетки и связанные с ними кристаллические области. В исходном образце фибриллы образованы последовательно расположеннымми заштрихованными областями 1, 2, 3; 4, 5, 6 и т.д. Как следует из поведения реперной сетки, на промежуточной стадии переориентации вдоль направления ориентации макромолекул лежат кристаллические области 1, 5, 9; 4, 8, а также 2, 6. В переориентированном образце фибриллярные структуры состоят из кристаллических областей 1, 4, 7 и т.д. Таким образом, "разворот" фибрилл в соответствии с сеточной моделью можно представить себе как образование новых фибриллярных структур, включающих в себя новые последовательности кристаллитов. Структурные же превращения отдельных кристаллитов, естественно, происходят в полном соответствии с рентгенографическими данными.

Использование схемы, приведенной на рис. 1б'-1г', делает понятными ряд эффектов, которые не удается объяснить с помощью схемы разворачивающихся фибрилл (рис. 3). Во-первых, это относится к поведению макроразметки на образце по отношению к его внутренней фибриллярной структуре. Если поставить три точки (1, 2 и 3) на исходном образце, как показано на рис. 3, то точки 1 и 2 на верхней кромке образца будут принадлежать различным фибриллярным системам, которые в исходном образце перпендикулярны этой кромке. Точки же 2 и 3, напротив, будут принадлежать одной фибриллярной системе. Эксперимент показывает, что после деформирования (переориентации) точки 1, 2 и 3 переходят соответственно в точки 1', 2' и 3'. Поскольку новая ориентация оси текстуры и осей фибрилл оказывается параллельной направлению переориентации (рис. 3д), точки 1 и 2 оказываются принад-



Рис. 6. Схема преобразования реперной сетки при переориентации (деформация через полосу сброса). АА, ББ, ВВ – направления соответственно: осей макромолекул в исходном образце, границы полосы сброса, осей макромолекул в полосе сброса.

лежащими одной новой фибриллярной системе. Точки же 2 и 3 соответствуют различным параллельно идущим фибриллам. Простым разворотом элементов исходной структуры такое поведение меток на образце объяснить невозможно.

Во-вторых, процесс переориентации ориентированных образцов сопровождается значительными пластическими деформациями ($\lambda_{\text{пер}} = 8-10$), существенно превосходящими первичную вытяжку при получении исходных одноосно-ориентированных образцов ($\lambda = 4-5$). Известно, что пластическая вытяжка приводит к упрочнению полимерных материалов [6]. В случае переориентации такого упрочнения практически не происходит [7-9].

В-третьих, при нагревании как первоначально ориентированного, так и переориентированного образцов их усадка при каждой температуре происходит на одну и ту же величину, а структура одинаковым образом преобразуется в сторону изотропной. Это значит, что переориентированные образцы "помнят" только структуру исходного изотропного образца, а не ближайшего одноосно-ориентированного своего предшественника.

В качестве еще одного примера можно привести структурную схему полосы сброса в кристаллическом полимере (рис. 5), которая также была предложена явно в отсутствие данных об особенностях деформирования молекулярной сетки. Как видно из рисунка, основные параметры полосы сброса (соотношение направлений ориентации макромолекул в исходной части образца, ориентации границы сброса и ориентации макромолекул в самой полосе) соответствуют экспериментально наблюдаемым. Тем не менее в целом модель не соответствует действительности. В эксперименте до момента образования полосы

сброса левая и правая части образца являются продолжением одна другой. На предложенной схеме, если попытаться восстановить исходную структуру в полосе сброса, правая часть окажется существенно выше левой (как изображено штриховыми линиями). Это связано с тем, что авторы в своей схеме пытаются развернуть исходные фибрillы как целое больше, чем на 90°. Как показывают данные по трансформации реперной сетки (рис. 6), в полимерах такого не происходит. Фибрillы в полосе сброса образуются из новых последовательностей кристаллитов и морфологически не связаны с исходными фибрillами. В этом случае восстановление модели-образца происходит непротиворечивым образом.

Авторы выражают искреннюю благодарность Н.Ф. Бакееву и Ю.Ф. Зубову за полезную дискуссию и замечания при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Занегин В.Д., Мясникова Н.В., Ронжин Н.К., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. А 1987. Т. 29. № 2. С. 292.
2. Enderle H.F., Kilian H.G. // Progr. Colloid Sci. 1987. V. 75. P. 55.
3. Kilian H.G. // Makromol. Chem., Macromol Symp. 1989. V. 30. P. 169.
4. Kilian H.G., Schrödi W., Ania F., Bayer R.K., Balta-Calleja F.J. // Colloid Polym. Sci. 1991. V. 296. P. 859.
5. Генин Я.В., Герасимов В.И., Гинзбург Б.М., Султанов Н., Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 85.
6. Уорд И.М. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.
7. Савицкий А.В., Левин Б.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 2. № 6. С. 409.
8. Слонимский Г.Л., Дикарева Е.А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 153.
9. Мясникова Н.В., Саркисов В.Ш., Занегин В.Д., Смирнов В.Д., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 6. С. 474.
10. Robertson R.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1972. V. 10. P. 2437.

Effect of the Physical Molecular Network on the Pattern of Structural Rearrangement in the Course of Deformation of Crystalline Polymers

V. I. Gerasimov and M. V. Ivanov

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—A method of reference grids applied to sample surfaces, which had been previously used for the study of structural transformations in the course of deformation of glassy polymers, e.g., poly(ethylene terephthalate), was employed here to gain information about the deformation of crystalline polymers such as polyethylene (PE). An LDPE film was taken as the initial material, and reorientation of the oriented samples, formerly examined in detail by small-angle and wide-angle x-ray scattering, was studied. A transformation pattern of the reference grid appears to be similar for both crystalline and amorphous samples and suggests that deformation behavior of crystalline as well as amorphous polymers is determined by a physical molecular network with sufficiently stable cross-links. Structural models are proposed that take into account the deformation features of both the physical network and an amorphous-crystalline system, distinguished by large periods. The models are capable of explaining a number of well-known experimental facts that are difficult to interpret in terms of conventional models.