

Б. С. КАСАТКИН, В. Д. ГРИНЮК

ОСОБЕННОСТИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Б. Е. Патонем 13 VII 1970)

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных изучению дефектов в кристаллической решетке полимеров. Возможные типы дислокаций в кристаллической решетке полиэтилена были рассмотрены в работах (1, 2). Результаты прямого наблюдения дислокаций в полимерных монокристаллах, полученные методом муаровых картин, обобщены в обзоре Линденмейера (3). Возможной роли дислокаций в процессах вытяжки посвящены работы Предечки и Стэттона (4, 5). Экспериментально установлено, что при деформировании кристаллических полимеров имеют место те же типы деформаций, что и в металлах. Кроме скопления и двойникования (6-8), наблюдали образование полос сброса (9), линий Людерса (10, 12) и мартенситные превращения (1, 11). Дэй (12) показал, что процесс ползучести полиамидных волокон может быть описан с помощью известных уравнений динамики дислокаций. Рассмотрению механических свойств кристаллических полимеров посвящена работа Вильямса (13).

Результаты указанных работ и общие представления теории дислокаций дают основание ожидать, что присутствие дислокаций может обуславливать основные морфологические и структурные особенности кристаллических полимеров. Данные, представленные в настоящем сообщении, свидетельствуют о принципиальной возможности такого подхода к описанию тонкой структуры полимеров.

Исследование было выполнено на образцах размером $10 \times 15 \times 1$ мм, которые были вырезаны из листового полиэтилена высокой плотности, предварительно подвергнутого шестикратной вытяжке при комнатной температуре. На таких образцах с помощью электронного микроскопа (метод реплик) была исследована тонкая структура полимера в ориентированном состоянии и ее изменение при деформациях порядка 4-5%. Для этого образцы изгибали в виде подковы вокруг оси вытяжки и исследовали вогнутую сторону образцов, где структурные изменения происходили от сжимающих напряжений, направленных нормально к оси вытяжки. Для выявления структуры до и после деформации изгибом использовали описанную в работе (14) методику травления в высокочастотном газовом разряде.

Типичная структура ориентированного полиэтилена показана на рис. 1а, на котором видно, что полимер состоит из разориентированных (или сдвинутых) относительно друг друга ламелей, расположенных поперек оси вытяжки. Как правило, выявляемые травлением камели с зубчатыми границами раздела имеют сплюснутую линзообразную форму и в этом отношении сильно напоминают пластинчатые структуры в металлах, возникающие в результате мартенситных превращений.

Опыты с деформированием образцов показали, что межламеллярные границы относятся к типу подвижных границ раздела (рис. 1б, в), что явно указывает на их дислокационную природу.

Наконец, на рис. 1г представлена микрофотография волокон, механически отделенных от образцов, подвергнутых разрушению. Характерная периодичность вдоль оси этих волокон (направление $\langle 001 \rangle$) здесь обусловлена рельефом выступающими пластинчатыми блоками, причем они, возможно, связаны между собой операцией двойникового сдвига.

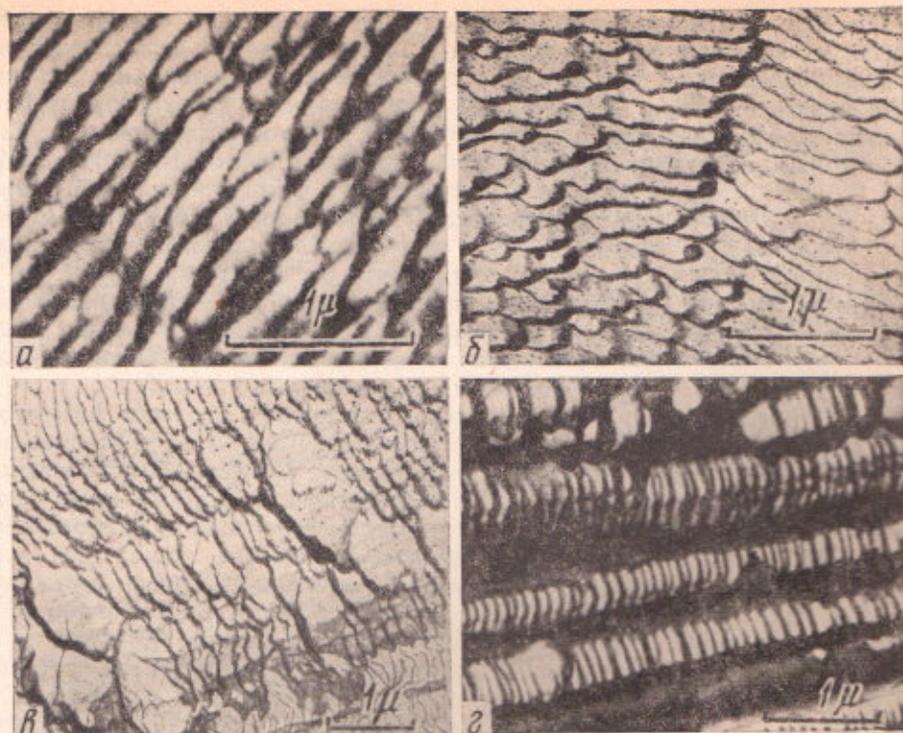


Рис. 1. *a* — ламелярная (пластинчатая) структура ориентированного вытяжкой полиэтилена; *b* — образование подвижных перегибов (ступенек) на границах при изгибе образцов; *v* — увеличение размеров ламелей за счет слияния границ; *z* — тонкая структура волокон (фибрилл) полиэтилена

Сплюснутая форма ламелей, наличие ступенчатого рельефа и подвижный характер границ раздела — все эти особенности являются типичными признаками мартенситных кристаллов (¹⁵, ¹⁶). Это дает основание заключить, что первопричиной образования в кристаллических полимерах ламелярной и, вероятно, других надмолекулярных структур является не складчатость полимерных цепей, как предполагает большинство зарубежных исследователей (¹⁷⁻²⁰), а сдвиговые превращения мартенситного типа. В соответствии с этим заключением тонкая структура кристаллического полимера и его свойства могут быть объяснены с помощью модели, схематически представленной на рис. 2.

В отличие от известной модели Хоземана — Бонара (¹⁷, ¹⁸) здесь полностью отсутствует келлеровская складчатость молекулярных цепей, а структурно выделенные слои — ламели и ступенчатый рельеф возникают в результате периодически повторяющегося через небольшие интервалы процесса, подобного двойникованию, или мартенситного превращения.

В предложенной модели межламелярные границы, представляющие собой дислокационные поверхности раздела, вероятно, формируются в основном из дислокаций, способных производить частичный сдвиг в плоскостях, пересекающих оси молекулярных цепей. Частичные дислокации такого типа могут возникать при диссоциации дислокаций с вектором Бюргера типа $\langle a, b, nc \rangle$, где $n = 0, 1, 2, \dots$, а также винтовых дислокаций с вектором Бюргера $\langle 0, b, 0 \rangle$ и $\langle a, 0, 0 \rangle$. Образующиеся дефекты упаковки, в свою очередь, могут служить зародышами тонких двойниковых прослоек или прослоек, в которых упаковка молекулярных сегментов соответствует одной из полиморфных модификаций полимера.

Отметим, что ввиду отсутствия молекулярных складок, сильно ограничивающих подвижность дислокаций⁽²⁾, предложенная модель создает реальные предпосылки для описания дислокационного механизма больших деформаций полимера. Текстура $\langle 001 \rangle$, характерная для ориентированного вытяжкой полиэтилена, может, например, легко производиться краевыми и (или) винтовыми дислокациями, у которых вектор Бюргера $\langle 001 \rangle$

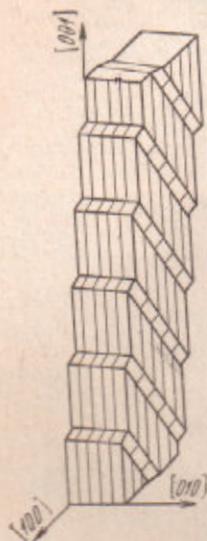


Рис. 2. Структурная модель кристаллического полимера

совпадает с направлением полимерных цепей. Такой же результат, как указано в ряде работ^(4, 5), может быть достигнут при движении парных дислокаций, характеризуемых вектором Бюргера $[u, v, w]$ и $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}]$. По всей вероятности, такие дислокации либо входят в состав междолинных границ раздела, либо легко генерируются ими при низком уровне приложенных напряжений.

Описанная модель позволяет провести физически обоснованное сопоставление деформационных свойств кристаллических полимеров и металлов, имеющих идентичное строение. Прежде всего отметим, что термообратимость больших деформаций, присущая полимерам, характерна также для мартенситных сплавов с легкоподвижными границами раздела. Ярким примером может служить резиноподобное поведение сплава индий — таллий⁽²¹⁾. С другой стороны, необходимым условием сверхпластичности металлов (способность удлиняться на сотни и тысячи процентов) является либо наличие очень мелкозернистой структуры, либо протекание в момент растяжения полиморфного превращения⁽²²⁾. В рамках изложенных представлений своеобразие деформационных свойств кристаллических полимеров находит логичное объяснение, поскольку в них имеет место удачное сочетание всех трех указанных факторов, а именно: наличие мелкозернистой структуры, возникающей в результате мартенситных превращений, и присутствие частичных дислокаций, способных при движении производить полиморфные превращения.

Подобное сходство в поведении полимеров и металлов с идентичным строением можно рассматривать как один из важнейших аргументов в пользу изложенных здесь представлений.

Институт электросварки им. Е. О. Патона
Академия наук УССР
Киев

Поступило
6 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. C. Frank, A. Keller, A. O'Connor, *Phil. Mag.*, **3**, 64 (1958) ² H. D. Keith, E. Pasaglia, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **A68**, № 5, 513 (1964). ³ P. H. Lindenmeyer, *J. Polym. Sci.*, **C** № 15, 109 (1966). ⁴ P. Predecki, W. Statton, *Appl. Polym. Symp.*, № 6, 165 (1967). ⁵ П. Предецкий, В. Стэттон, В сборн. Физика полимеров, М., 1969. ⁶ A. Keller, J. G. Rider, *J. Mater. Sci.*, **1**, 389 (1966). ⁷ M. Kurokawa, T. Van, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 971 (1964). ⁸ I. L. Hay, A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **1**, 41 (1966). ⁹ Seto Tsuneo, Tajima Yoshiko, *Japan J. Appl. Phys.*, **5**, № 6, 534 (1966). ¹⁰ N. Brown, R. A. Duckelt, L. M. Ward, *Phil. Mag.*, **18**, № 153, 483 (1968). ¹¹ Tsuneo Seto, Tetsuhiko Hara, Kenzo Tanaka, *Japan J. Appl. Phys.*, **7**, № 1, 31 (1968). ¹² B. N. Dey, *J. Appl. Phys.*, **38**, № 11, 4144 (1967). ¹³ M. L. Williams, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **155**, № 2, 539 (1969). ¹⁴ Л. И. Безрук, *Физ.-химич. мех. матер.*, № 1, 105 (1968). ¹⁵ Ж. Фридель, *Дислокации*, М., 1967. ¹⁶ Г. В. Курдюмов, Л. Н. Хондрос, *ДАН*, **66**, 211 (1949). ¹⁷ R. Bonart, R. Hosemann, *Makromol. Chem.*, **39**, 105 (1960). ¹⁸ R. Hosemann, *J. Appl. Phys.*, **34**, 25 (1963). ¹⁹ A. Peterlin, *Koll. Zs. u. Zs. Polym.*, **216**—**217**, 129 (1967). ²⁰ I. L. Hay, A. Keller, *Koll. Zs. u. Zs. Polym.*, **204**, 43 (1965). ²¹ М. В. Классен-Неклюдова, *Механическое двойникование кристаллов*, М., 1960. ²² V. Weiss, *Metals*, **23**, № 12, 1264 (1969).