

УДК 548.4 : 678.541.68

## ДИСЛОКАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ГРАНИЦ СБРОСА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

*В. И. Владимиров, А. Г. Зембильготов, Н. А. Перцев*

Разработана дислокационная теория границ сброса в ориентированных частично-кристаллических полимерах, позволяющая рассчитывать ширину границы и ее удельную энергию. Рассмотрены два варианта строения границ, соответствующие температурам выше и ниже температуры стеклования аморфной фазы. Для полиэтилена найдены численные значения ширины и энергии границы и проведено сопоставление с экспериментальными данными. Предложено теоретическое объяснение явления расслоения микрофибрилл внутри границы сброса.

Сбросообразование является одним из основных механизмов неупругой деформации ориентированных частично-кристаллических полимеров [1-11]. В этих материалах появление полос сброса экспериментально наблюдается при всех обычных способах нагружения: при сжатии [1, 2, 4, 7-9], растяжении [3, 11], сдвиге [5], кручении [6] и изгибе [10].

Построению теории процесса сбросообразования в ориентированных полимерах посвящен ряд работ [12-15]. В частности, в [12] была предложена дисклинационно-дислокационная модель структуры зародышевых полос сброса, которая позволила исследовать энергетику начальной стадии этого процесса [13]. Однако эта модель непосредственно применима только для описания микроскопических полос сброса, границы которых имеют ширину порядка межатомного расстояния. В то же время экспериментально на электронно-микроскопических фотографиях обычно наблюдаются уже выросшие полосы сброса макроскопических размеров. Такие полосы характеризуются границами значительной ширины (порядка 0.1 мкм) [8, 16], и для моделирования их строения разработанные ранее представления [12] оказываются недостаточными.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы явилось построение более детальной дислокационной теории, позволяющей рассчитывать важнейшие параметры границ макроскопической полосы сброса — их ширину и удельную энергию. Результаты численного расчета ширины границы сопоставлены с экспериментальными данными для полос сброса в полиэтилене.

Разработанное дислокационное описание границы изгиба цепей важно для теоретического исследования процессов разрушения полимеров при сбросообразовании. Кроме того, результаты работы могут быть использованы для анализа механизма движения границ сброса, ответственного за медленное расширение полос, которое наблюдается в полимерах под нагрузкой [5].

### 1. Структура границы сброса в полимере с застеклованной аморфной фазой

Основным микроскопическим процессом, ответственным за сбросообразование, является взаимное проскальзывание макромолекул вдоль оси ориентации [12]. Экспериментальное наблюдение дислокаций в поли-

мерных кристаллах [17, 18] и теоретические соображения свидетельствуют в пользу того, что в кристаллических областях этот процесс имеет дислокационную природу. Скользжение цепей в аморфной фазе с континуальной точки зрения также может быть описано в терминах движения дислокаций [19].

Для частично-кристаллических полимеров характерно наличие выраженной надмолекулярной структуры. В случае ориентированного материала ее отличительной чертой является существование нитевидных образований — микрофибрилл, расположенных вдоль оси ориентации и имеющих поперечные размеры порядка сотен ангстрем. Обычно микрофибриллы связаны между собой значительно слабее, чем макромолекулы внутри них. Поэтому можно полагать, что рассматриваемые полосы сброса микронной толщины формируются главным образом за счет межфибриллярного скольжения. В данной работе мы будем считать, что внутрифибриллярные сдвиги отсутствуют.

Межфибриллярное проскальзывание внутри полосы приводит к накоплению дислокаций на ее границах. В зоне границ возникает изгиб

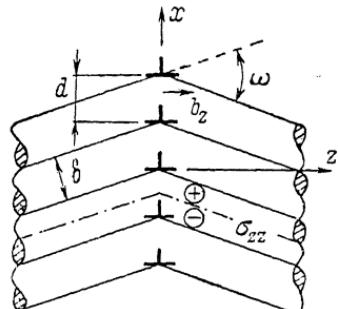


Рис. 1. Элементарная граница разориентации микрофибрилл в ориентированном полимере, моделируемая дислокационной стенкой.

$b_z$ ,  $d$  — вектор Бюргерса и расстояние между дислокациями в стенке;  $\delta$  — поперечный размер микрофибриллы;  $\omega = \delta/b_z/d$  — угол изгиба микрофибриллы на границе.

фибрилл, который может помимо упругой иметь и пластическую [12] или высокоэластическую составляющую. В этом случае изгиб цепей осуществляется за счет транс-гош переходов, что с континуальной точки зрения эквивалентно образованию дисклиниационных петель молекулярных размеров [20]. При изменении относительной концентрации гош-изомеров суммарная длина макромолекулы изменяется, что открывает возможность для полной или частичной релаксации напряжений, связанных с упругим изгибом фибрилл. Такая дисклиниационная релаксация особенно легко проходит в аморфных прослойках, находящихся в высокоэластическом состоянии (при температуре  $T$  выше температуры стеклования  $T_g$ ).

Построение модели границы начнем со случая полимера с застеклованными аморфными прослойками ( $T < T_g$ ). При этом напряжения дислокаций не вызывают существенного числа транс-гош переходов и дисклиниационную пластическую релаксацию можно считать подавленной. Структурная модель границы полосы сброса в этом случае включает только дислокации. Энергетически наиболее выгодным является образование дислокаций с минимальным вектором Бюргерса, равным периоду с трансляцией вдоль цепи. Построенная из таких дислокаций стенка (рис. 1) является элементарной границей разориентации мощностью  $\omega \sim 1^\circ$ . Поэтому для описания структуры границ сброса с углами разориентации  $\theta \sim 90^\circ$ , которые обычно наблюдаются экспериментально [7, 9, 16], необходим достаточно большой набор таких стенок. Ввиду наличия сил упругого отталкивания, препятствующих их сближению, система дислокационных стенок должна занимать некоторую зону конечной ширины. Из анализа электронно-микроскопических изображений полос сброса [16] следует, что ширина границы полосы постоянна по всей ее протяженности. Поэтому теоретическая модель границы должна состоять из некоторого числа параллельных друг другу стенок дислокаций с вектором Бюргерса  $|b| = c$  и междислокационным расстоянием  $d$  в стенах порядка поперечного размера микрофибриллы  $\delta$  (рис. 2, а). Таким образом, для решения поставленной задачи необходимо рассчитать равновесные расстояния между соседними малоугловыми границами, что позволит определить как полную ширину границы полосы сброса, так и ее удельную энергию.

Мы полагаем, что ширина границы сформированной полосы сброса определяется условием минимума полной удельной (т. е. приходящейся на единицу площади) энергии границы  $W$ . Переходим к детальному анализу этой энергии в рамках дислокационной модели. Основной вклад в  $W$  вносят собственные энергии дислокационных стенок  $W_s$ , и энергии их упругого взаимодействия  $W_{int}$ . Из геометрических соображений очевидно, что параллельное расположение малоугловых границ изгиба<sup>4</sup> (рис. 2, a) обуславливает существование во всем объеме между ними поперечной деформации растяжения  $\epsilon_z$ , фибрill и, следовательно, дилатации.<sup>5</sup> Этот факт имеет принципиальное значение, так как деформация  $\epsilon_z$  приводит к появлению сил, препятствующих разбеганию малоугловых границ. В модели, учитывающей наличие  $\epsilon_z$ , вектор Бюргерса  $b$  в дислокации в стенке будет расположен в плоскости, перпендикулярной биссектрисе дву-

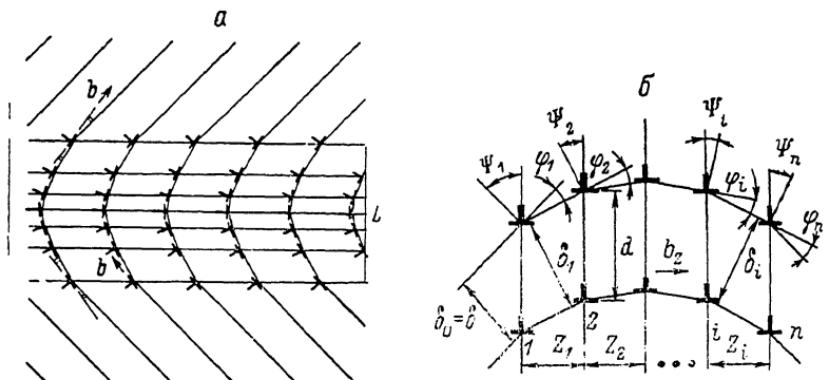


Рис. 2. Дислокационная модель границы сброса в полимере с застеклованными аморфными прослойками.

а — общий вид расположения дислокаций с вектором Бюргерса  $b$  и изгиба микрофибрill в границе шириной  $L$ ; б — геометрия изгиба и поперечного растяжения микрофибрillы в зоне (ширины  $z_i$ ) между дислокационными стенками  $i$  и  $i+1$  (на рисунке б изображена только дислокационная компонента  $b_z$ );  $\varphi_i$  — угол изгиба микрофибрillы, создаваемого стенкой  $i$ ;  $\Psi_i$  — угол отклонения локальной ориентации микрофибрillы от нормали к плоскости границы

гранного угла, образованного плоскостями скольжения дислокаций справа и слева от стенки (рис. 2, a). Поэтому целесообразно разложить  $b$  на параллельную и перпендикулярную стенке составляющие  $b_x$  и  $b_z$  и рассчитать отдельно их вклады в энергию  $W$ .

Проведем вычисления в приближении линейной анизотропной теории упругости. При этом будем моделировать ориентированный полимер однородной трансверсально изотропной средой, плоскость изотропии которой перпендикулярна оси ориентации цепей. Тогда с помощью метода, аналогичного изложенному в [21], можно получить следующее выражение для удельной энергии  $W_{int}$  парного взаимодействия между двумя стенками дислокаций с векторами Бюргерса  $b_z$ , расположеными в плоскостях изотропии на расстоянии  $z$  друг от друга

$$W_{int}(z) = \frac{2C_{44}}{C_{11}C_{66}} \frac{|b_z|^2}{d^2} \sum_{l=1}^n \left( \frac{|B_l|}{a_l} - F_l \right) \sqrt{a_l} \times \ln \left[ \frac{\sqrt{a_l} d}{e^{\frac{2\pi z}{\sqrt{a_l} d}} - 1} \right], \quad (1)$$

где  $C_{pq}$  ( $p, q = 1, 2, \dots, 6$ ) — макроскопические упругие константы ориентированного полимера в стандартной матричной записи [22];  $d$  — междислокационное расстояние в стенках;  $a_l$ ,  $B_l$ ,  $F_l$  — комбинации констант  $C_{pq}$ , описанные в [21].

Дифференцируя (1) по  $z$ , находим силу  $f$  упругого отталкивания стенок, необходимую для дальнейших расчетов

$$f(z) = \frac{4\pi C_{44}}{C_{11}C_{66}} \frac{b_z}{d} \sum_{l=1}^3 \left( \frac{B_l}{a_l} - F_l \right) \times \left[ \exp \left( \frac{2\pi z}{\sqrt{a_l} d} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2)$$

Собственная удельная энергия дислокационной стенки может быть выведена из (1) по формуле  $W_s = (1/2)W_{int}(z=b_z/4)$ . Суммируя энергию парного взаимодействия между всеми стенками и добавляя их собственные энергии, получаем далее выражение для расчета вклада  $W^{(x)}$  системы дислокаций с векторами Бюргерса  $b_z$  в удельную энергию границы сброса

$$W^{(x)} = nW_s + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n W_{int}(z_{ij}), \quad (3)$$

где  $n$  — общее число стенок в границе;  $W_{int}(z_{ij})$  — энергия взаимодействия (1);  $z_{ij}$  — расстояние между стенками  $i$  и  $j$ . Отметим, что здесь мы используем приближение малых углов разориентации ( $\theta \ll 1$ ), в котором можно не учитывать различие величин  $b_z$  в разных стенках, их смещение относительно друг друга вдоль оси  $x$  (рис. 2, б), а также отклонение ориентации стенок от плоскости изотропии.

Дислокационная компонента  $b_x$  присутствует в структуре границы сброса в виде набора скоплений, состоящих из равномерно распределенных вдоль границы дислокаций. Моделируемое этими скоплениями поле поперечных деформаций  $\varepsilon_t$  фибрилл можно считать однородным в пределах каждой из зон, ограниченных соседними малоугловыми границами изгиба. Поэтому упругую энергию  $W^{(x)}$ , связанную с компонентой  $b_x$ , будем оценивать из геометрических соображений, не прибегая к более сложным дислокационным расчетам.

Обозначим  $\delta_i$  толщину деформированной микрофибриллы справа от границы  $i$  изгиба ( $i=1, 2, \dots, n-1$ ). Величина  $\varepsilon_t$  поперечной деформации микрофибрилл в зоне шириной  $z$ , между  $i+1$  и  $i$  границами равна  $\varepsilon_t = (\delta_i - \delta)/\delta$ , а плотность  $w_i$  соответствующей ей упругой энергии в этой зоне составляет  $w_i = E_t \varepsilon_t^2/2$  ( $\delta$  — толщина недеформированной микрофибриллы,  $E_t$  — поперечный модуль Юнга ориентированного полимера). Отсюда для компоненты  $W^{(x)}$  полной удельной энергии границы сброса имеем

$$W^{(x)} = \sum_{i=1}^{n-1} w_i z_i = \frac{1}{2} E_t \sum_{i=1}^{n-1} z_i (1 - \delta_i/\delta)^2. \quad (4)$$

Поскольку для  $\delta_i$  справедливо рекуррентное соотношение  $\delta_i = \delta_{i-1} \cos(\Psi_i - \varphi_i)/\cos \Psi_i$ , вычисление (4) сводится к определению углов  $\Psi_i$  и  $\varphi_i$  (рис. 2, б).

При расчете углов  $\Psi_i$ ,  $\varphi_i$  и других необходимых геометрических параметров полный угол  $\theta$  изгиба фибрилл при сбросообразовании считался заданным. Из условия отсутствия дилатации вне границы сброса [13] находим угол  $\Psi_i = \theta/2$  и междислокационное расстояние  $d = \delta/\cos \Psi_1$ . Так как угол  $\varphi_i$ , на который изгибается фибрилла после стенки  $i$ , связан с вектором Бюргерса  $b_z$ , толщиной  $\delta_{i-1}$  и углом  $\Psi_i$  соотношением  $\varphi_i = \Psi_i - \arcsin(\sin \Psi_i - b_z \cos \Psi_1 / \delta_{i-1})$ , а для  $\Psi_i$  можно записать  $\Psi_i = \Psi_1 - (\varphi_1 + \dots + \varphi_{i-1})$ , то все углы  $\Psi_i$  и  $\varphi_i$  могут быть последовательно вычислены при известном  $\theta$ . Общее число  $n$  дислокационных стенок в границе сброса определяется из условия  $\theta = \varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_n$ .

Приведенные выше формулы позволяют записать общее выражение для удельной энергии границы сброса  $W = W^{(x)} + W^{(z)}$  и перейти к поиску равновесной конфигурации границы. Расчет параметров последней сводится к решению следующей системы  $n-1$  нелинейных уравнений равновесия с неизвестными  $z_1, z_2, \dots, z_{n-1}$ :

$$w_i - w_{i-1} + \sum_{j=1}^{i-1} f(z_{ji}) - \sum_{j=i+1}^n f(z_{ij}) = 0, \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (5)$$

где  $f$  — сила взаимодействия (2) между дислокационными стенками, а расстояние  $z_{ij}$  между стенками  $i$  и  $j$  ( $i < j$ ) вычисляется как  $z_{ij} = \sum_{k=i}^{j-1} z_k$ . Решив систему (5), можно найти равновесные расстояния  $z_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n - 1$ ) между соседними малоугловыми границами и затем общую ширину границы сброса  $L = \sum_{i=1}^{n-1} z_i$  и ее энергию  $W$ . Отметим, что уменьшение ширины  $L$  сопровождается увеличением работы внешнего напряжения сжатия при сбросообразовании. Однако, как показывают оценки, этим фактором можно пренебречь при определении равновесных характеристик границы.

Подчеркнем, что (5) является полной системой уравнений равновесия, учитывающей взаимодействие всех малоугловых границ. Может показаться, что экспоненциальный закон (2) спадания силы взаимодействия  $f$  с расстоянием свидетельствует о возможности применения парного приближения при анализе равновесной конфигурации. В таком случае система (5) распалась бы на  $n-1$  независимых трансцендентных уравнений. Однако, как показали расчеты, применение парного приближения недопустимо, поскольку при этом в несколько раз занижается величина  $L$ . Это обусловлено тем, что равновесные значения  $z_i$  в основном лежат в области  $z_i \ll \sqrt{a_t d}/2\pi$ , где сила взаимодействия (2) спадает сравнительно медленно ( $f \sim z^{-1}$ ).

Нами были проведены численное решение системы уравнений (5) на ЭВМ и сравнение результатов с экспериментальными данными по наблюдению сбросообразования в полиэтилене (ПЭ), деформированном сжатием [16]. Расчеты проводились для полного угла изгиба  $\theta = 90^\circ$  [16]. В качестве исходных данных были использованы значения  $\delta = 100 \text{ \AA}$  [23],  $c = 2.5 \text{ \AA}$  и упругие модули  $C_{pq}$  ориентированного ПЭ, приведенные в [22], а величина  $E_t$  вычислялась по константам  $C_{pq}$ . Расчетные значения равновесных параметров границы сброса оказались равными  $W \approx 11 \text{ Дж/m}^2$  и  $L \approx 750 \text{ \AA}$ . Полученная для  $L$  теоретическая оценка согласуется с экспериментальным значением  $L_{\text{эксп}} \approx 2000 \text{ \AA}$  [16] по порядку величины. Это является подтверждением правильности представлений, положенных в основу развивающейся теории. Расхождение же между расчетным и экспериментальным значениями  $L$  прежде всего может быть связано с тем, что в опытах [16], проводившихся при комнатной температуре, аморфные прослойки ПЭ находились в высокоэластическом состоянии. Таким образом, необходимо учитывать влияние дислокационной релаксации на структуру границы сброса.

## 2. Граница сброса в полимере с аморфными прослойками, находящимися в высокоэластическом состоянии

Когда сбросообразование происходит при  $T > T_g$ , уже нельзя пренебречь возможностью релаксации напряжений растяжения—сжатия  $\sigma_{zz}$ , возникающих при упругом изгибе микрофибрилл (рис. 1). Как известно [24], аморфные прослойки всегда содержат определенное число конформационных дефектов (кинков), которое может изменяться в поле напряжений. Образование (исчезновение) одного кинка приводит к укорочению (удлинению) проекции макромолекулы на ось ориентации на некоторую величину, в карбоцепных полимерах примерно равную половине периода трансляции  $c$  [20]. Поэтому в растянутой половине аморфной прослойки изогнутой микрофибрillы концентрация дефектов будет падать, а в сжатой половине увеличиваться (рис. 3). При  $T > T_g$  такой процесс сопровождается высокоеэластическим изменением локальной

длины прослойки и соответствующим уменьшением нормальных напряжений, обусловленных изгибом микрофибриллы.

Максимальный угол  $\theta_m$ , на который может высокоэластически изогнуться микрофибрilla за счет перестройки одной аморфной прослойки, лимитируется исходной концентрацией кинков в последней. Действительно, максимальное удлинение крайних цепей достигается при исчезновении всех кинков в них, что соответствует  $\theta_m = 2 \operatorname{arctg} [(l' - l)/\delta]$ , где  $l' = pc/2$  — предельная длина находящегося в прослойке отрезка цепи, состоящего из  $p$  скелетных связей (в среднем);  $l = p(1 - q)c/2$  — длина недеформированной прослойки (рис. 3);  $q$  — число кинков в аморфной фазе в расчете на одну скелетную связь. Принимая в случае ПЭ  $q = 0.18$  [25] и  $l \approx 40 \text{ \AA}$  [23], получим  $\theta_m \approx 10^\circ$ .

Таким образом, если в каждой из микрофибрill, пересекаемых границей сброса, перестраивается одна прослойка, то в зоне изгиба образуется одиночная большеугловая граница разориентации мощностью  $\theta_m$ . Реально

в такой границе изогнутые прослойки случайным образом распределены внутри слоя шириной  $H/2$  ( $H$  — большой период

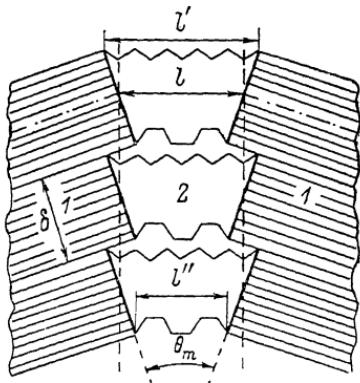


Рис. 3. Большеугловая граница разориентации микрофибрill в полимере с высокоэластичными аморфными прослойками.

$\theta_m$  — мощность границы, заданная высокоэластическим изгибом прослойки с исходной длиной  $l$ ;  $l'$  — предельная длина участка цепи в прослойке при его переходе в трансконформацию;  $l''$  — длина скатого сегмента цепи в прослойке. 1 — кристаллит, 2 — аморфная прослойка.

фибриллярной структуры [24]). Однако при  $H \ll L$  можно ограничиться рассмотрением идеализированной ситуации, когда все эти прослойки имеют одинаковую координату  $z$  (рис. 2, б), так что ширина большеугловой границы равна  $l$ , а не  $H/2$ . При этом основной вклад в собственную энергию одиночной границы вносит избыточная энергия изогнутых аморфных прослоек, обусловленная энтропийной упругостью полимерных цепей.

С точки зрения уменьшения энергии, связанной с изгибом микрофибрill, выгодно сосредоточить поворот на угол  $\theta$  в соответствующем числе соседних большеугловых границ. В то же время это приводит к сильному расширению границы сброса, что сопровождается возрастанием энергии поперечных деформаций растяжения фибрill. Поэтому наиболее выгодной может оказаться структура, включающая меньшее число  $N$  большеугловых границ (мощностью  $\theta_m$  каждая) и ансамбль малоугловых дислокационных границ, который обеспечивает дополнительный упругий изгиб микрофибрill на недостающий угол  $\Delta\theta = \theta - N\theta_m$ . Разумеется, поля малоугловых границ уже не релаксируют и их взаимодействие может быть описано формулами, приведенными в разделе 1.

Процедура расчета параметров равновесной границы сброса в случае  $T > T_g$  заключается в следующем. Для каждого значения  $N$  из набора  $N=1, 2, \dots, \operatorname{int}(\theta/\theta_m)$  по методике, изложенной в разделе 1, решается задача о равновесной конфигурации подсистемы из  $n(N)$  малоугловых стенок, создающей разориентацию  $\Delta\theta = \theta - N\theta_m$ . Затем вычисляются значения  $W(N)$  полной удельной энергии границы сброса, соответствующие различным вариантам ее строения, и выбирается структура, обладающая наименьшей энергией  $W(N^*)$ . Ширина  $L$  равновесной границы сброса определяется далее как  $L = \max \{(N^* - 1)H; L_n\}$ , где  $L_n$  — ширина зоны, занятой подсистемой из  $n(N^*)$  малоугловых границ.

Энергия  $W(N)$  границы сброса задается соотношением

$$W(N) = NW_a + \sum_{k=1}^{N-1} w_k H + nW_s + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n W_{\text{int}}(z_{ij}) + \sum_{i=1}^{n-1} w_i z_i, \quad (6)$$

где  $W_a$  — собственная удельная энергия большеугловой границы,  $W$ , и  $W_{int}$  — энергии дислокационных стенок, входящих в (3), а второе и последнее слагаемые представляют собой суммарные энергии поперечных деформаций микрофибрилл, обусловленных большеугловыми и малоугловыми границами соответственно. Плотности  $w_k$  и  $w$ , этих энергий вычисляются по формулам, приведенным в разделе 1, причем в случае системы большеугловых границ принимается, что все углы  $\varphi_k$  ( $K=1, 2, \dots, N-1$ ) равны  $\theta_m$ , а  $\Psi_1 = N\theta_m/2$ . Энергию  $W_a$ , связанную с высокоэластическими деформациями аморфных прослоек, на основе известных формул теории упругости для изгиба можно представить в виде ( $E_a$  — продольный модуль Юнга прослойки)

$$W_a = \frac{E_a \delta^2}{6l} \lg^2 \left( \frac{\theta_m}{2} \right). \quad (7)$$

Отметим, что в (6) мы пренебрегли в первом приближении влиянием большеугловых границ на энергию подсистемы малоугловых границ.

Численные расчеты параметров  $W$  ( $N^*$ ) и  $L$  проводились для границы сброса с разориентацией  $\theta=90^\circ$ , образующейся в ПЭ при  $T \sim 300$  К. При этом принималось, что  $E_a = 3$  ГПа,  $H = 200$  Å [23], а остальные исходные величины были взяты такими же, как и в разделе 1. В результате вычислений для удельной энергии и ширины границы были получены значения  $W(N^*) \approx 2$  Дж/м<sup>2</sup> и  $L \approx 1250$  Å. Таким образом, учет высокоэластической релаксации позволяет улучшить согласие теории с экспериментом [16], однако расчетное значение остается меньше наблюдаемой ширины границы.

### 3. Обсуждение результатов

В предложенной теории конечное значение ширины  $L$  границы сброса получается как результат конкуренции двух вкладов в ее удельную энергию. В направлении увеличения  $L$  действует упругая энергия, связанная с деформациями изгиба фибрилл, которая уменьшается при более плавном изгибе. В противоположном направлении действует энергия поперечных деформаций растяжения фибрилл, возрастающая при расширении границы. Подчеркнем, что вторая составляющая энергии границы имеет геометрически нелинейную природу, так как при  $\theta \ll 1$  поперечные деформации  $\varepsilon_t \sim \theta^2$ . Вследствие быстрого роста  $\varepsilon_t$  с увеличением полного угла изгиба  $\theta$  должен существовать некоторый критический угол  $\theta_c$ , начиная с которого межфибрillлярное расслоение. Согласно нашим расчетам, в центре границы с  $\theta=90^\circ$  деформации  $\varepsilon_t$  достигают величины 0.4, при которой сохранение сплошности фибрillлярной структуры маловероятно. Следовательно, для такой границы  $\theta > \theta_c$  и в ней должно возникнуть расслоение микрофибрилл с образованием трещин в середине границы. Этот вывод полностью согласуется с электронно-микроскопическими фотографиями границ полос сброса, приведенными в [18].

В результате расслоения микрофибрилл вторая составляющая энергии границы уменьшается, что должно приводить к расширению границы. Таким образом, заниженное по сравнению с экспериментальными данными [16] теоретическое значение ширины  $L$  обусловлено тем, что при расчетах не учитывалось влияние межфибрillлярного расслоения.

В заключение отметим, что согласно теории ширина границ сброса сильно зависит от расстояния между соседними плоскостями взаимного проскальзывания макромолекул при сбросообразовании, которое зависит процессом распространения полос. Поэтому в полимерах с разной надмолекулярной структурой ширина границ может сильно отличаться.

### Список литературы

- [1] Zaukelies D. A. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 9. P. 2797–2803.
- [2] Kurokawa M., Konishi T., Taki F., Hashimoto T. // J. Polym. Sci. (Polym. Lett.). 1969. V. 7. N 4. P. 319–324.

- [3] Kurokawa M., Ban T. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. N 2. P. 971—983.
- [4] Seto T., Tajima Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1966. V. 5. N 6. P. 534—546.
- [5] Robertson R. E. // J. Polym. Sci. (A2). 1969. V. 7. N 7. P. 1315—1328.
- [6] Hien N. V., Cooper S. L., Koutsky S. A. // J. Macromol. Sci. (Phys.). 1972. V. B6. N 2. P. 343—363.
- [7] Shigematsu K., Imada K., Takayanagi M. // J. Polym. Sci. (Phys.). 1975. V. 13. N 1. P. 73—86.
- [8] Wu W. L., Holland V. F., Black W. B. // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. N 1. P. 250—252.
- [9] Attenburrow G. E., Bassett D. C. // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. N 9. P. 2679—2687.
- [10] Rose W., Meurer Ch. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. N 4. P. 883—888.
- [11] Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбауэр З. // ВМС. 1981. Т. А23. № 9. С. 2108—2115.
- [12] Pertsev N. A., Romanov A. E., Vladimirov V. I. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. N 8. P. 2084—2090.
- [13] Владимиров В. И., Перцев Н. А. // Препринт ФТИ АН СССР № 752. Л., 1982. 40 с.
- [14] Перцев Н. А., Романов А. Е. // МКМ. 1983. № 5. С. 781—787.
- [15] Перцев Н. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбауэр З. // ВМС. 1985. Т. А27. № 7. С. 1438—1445.
- [16] Tajima Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1973. V. 12. N 1. P. 40—57.
- [17] Holland V. F. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. N 11. P. 3235—3241.
- [18] Lindenmeyer P. H. // J. Polym. Sci. (C). 1966. N 15. P. 109—127.
- [19] Владимиров В. И., Зембильготов А. Г., Перцев Н. А. // МКМ. 1988. № 5. С. 922—925.
- [20] Владимиров В. И., Перцев Н. А. // Экспериментальное исследование и теоретическое описание дисклиниаций. Л., ФТИ, 1984. С. 37—65.
- [21] Владимиров В. И., Зембильготов А. Г., Перцев Н. А. // Там же. 1986. С. 136—145.
- [22] Rider J. G., Watkinson K. M. // Polymer. 1978. V. 19. N 6. P. 645—653.
- [23] Журков С. Н., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 12. С. 3601—3607.
- [24] Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 237 с.
- [25] Гафуров У. Г. // ВМС. 1972. Т. А14. № 4. С. 873—879.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
23 декабря 1988 г.