

УДК 678.01 : 53 + 678.742

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ВЫТАГИВАНИИ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА**

М. В. Пантелейев, Д. Я. Цванкин, О. Ф. Шленский

Процессы, происходящие в структуре полиэтилена при растяжении, изучались в ряде работ различными методами [1—5]. Несмотря на большое количество результатов, многие особенности изменения ориентации кристаллитов и перестройки морфологической структуры остаются еще неясными.

Полиэтилен является очень удобным объектом для исследований, поскольку возможно получение образцов ориентированных волокон, пленок или блоков, обладающих различной текстурой. В частности, при экструзии образуются пленки, в которых ось текстуры *a* совпадает с направлением экструзии. Такую текстуру мы в дальнейшем будем называть *a*-текстурой; *c*-текстурой назовем такую ориентацию, в которой вдоль оси текстуры направлена ось *c*, как в большинстве ориентированных образцов. Переход из *a*-текстуры в *c*-текстуру изучался методом рентгенографии в больших углах пропусканием рентгеновского пучка вдоль одного растянутого образца [3].

Этот переход представляет большой интерес как процесс переориентации, поскольку при вытягивании неориентированных образцов об ориентации кристаллитов в исходных образцах нам, в общем, ничего не известно.

Целью нашей работы является изучение такого перехода от *a*-текстуры к *c*-текстуре при разной степени растяжения пленок. В работе использовали рентгенограммы в больших и малых углах. Были измерены также модуль упругости, толщина пленок и их плотность.

Условия эксперимента

Образцами служили пленки полиэтилена высокого давления, полученные экструзией*. Исследовали два типа пленок: толщиной 40 μ (тонкая пленка) и 260 μ (толстая пленка). В общем, структурные изменения, происходящие в обеих пленках, были одинаковы; в дальнейшем будут описаны результаты, относящиеся к толстой пленке. Исходные пленки вытягивали вдоль и поперек направления экструзии с различной степенью вытяжки. Затем пленки вынимали из зажимов и после релаксации в течение ~ 12 час. подвергали исследованиям. Все рентгенограммы в больших и малых углах были получены на фильтрованном медном излучении. Малоугловые рентгенограммы были получены в камере с двумя точечными диафрагмами 0,10 $мм$ на расстоянии 250 $мм$. Расстояние образец — пленка составляло 250 $мм$.

Плотности пленок определяли гидростатическим взвешиванием.

Для определения модуля упругости применяли прибор с оптическим отсчетным устройством для измерений деформаций. Напряжения в образце пленки (размером 5 \times 50 $мм$) создавали при помощи небольшой весовой нагрузки (10—20 г). Выбор величины напряжения растяжения производили в зависимости от толщины пленки, чтобы избежать текучести. Подробное описание прибора приводится в [6].

* Пленки изготовлены на Московском дорхимзаводе им. М. В. Фрунзе.

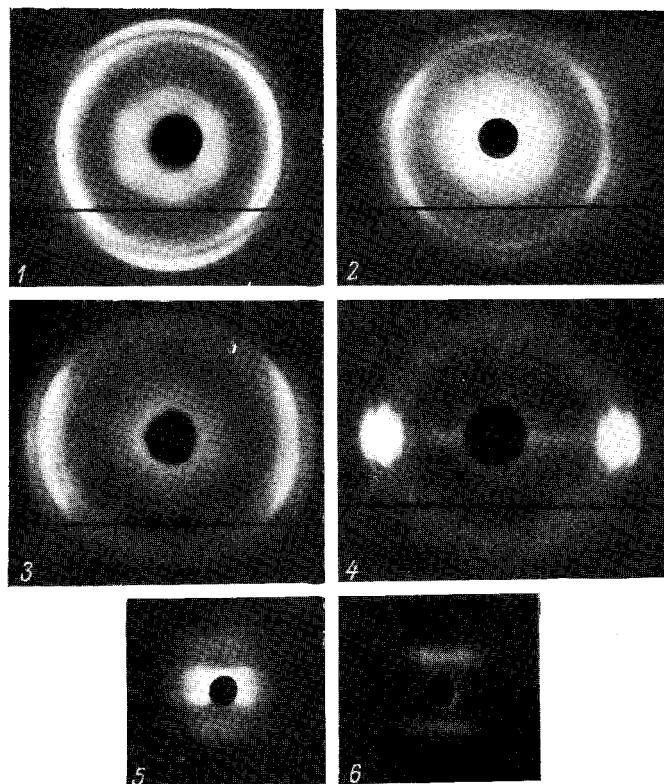


Рис. 1. 1—4 — Основные типы рентгенограмм в больших углах.
5—6 — малоугловые рентгенограммы

Обсуждение результатов

В исходных пленках кристаллиты образуют *a*-текстуру. Если вытягивание производить вдоль оси текстуры, то толстую пленку удавалось вытянуть в 5 раз (400% вытяжки, $\lambda = 5,0$). В поперечном направлении пленку можно было вытянуть лишь на 40%. При дальнейшей вытяжке в поперечном направлении образовывалась шейка, происходило резкое изменение ориентации с возникновением хорошо ориентированной *c*-текстуры, как обычно при образовании шейки. При вытяжке вдоль оси текстуры,

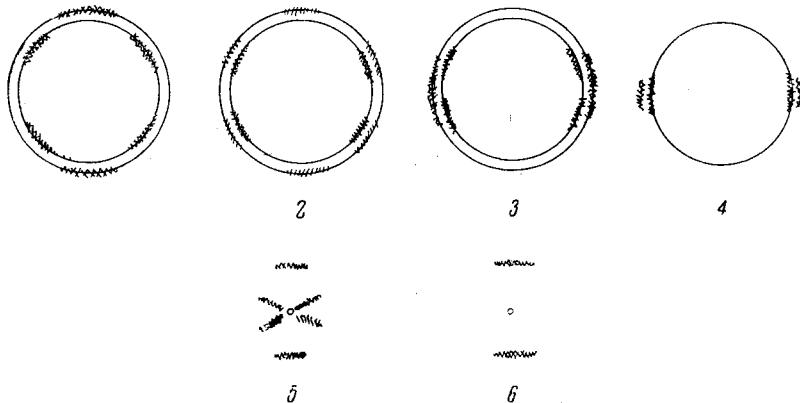


Рис. 2. Схемы рентгенограмм, приведенных на рис. 1

т. е. вдоль оси *a*, в исходной пленке шейка не образовывалась вплоть до разрыва, независимо от скорости вытяжки. При съемке образцов, растянутых вдоль оси текстуры, получаются четыре основных типа рентгенограмм, приведенных на рис. 1 (см. вклейку к стр. 2059).

Для большей ясности на рис. 2 приведены схемы распределения рефлексов 110 и 200 по дебаевским кругам для четырех типов рентгенограмм. Если пленки растягивать в направлении, перпендикулярном оси текстуры (до шейки), то получались рентгенограммы первых трех типов.

Рентгенограмма 1, снятая с исходного образца, — обычная рентгенограмма *a*-текстуры, поскольку на меридиане находится центр рефлекса 200. Различие между исходной толстой и тонкой пленками заключается в том, что дисперсия ориентаций у толстой пленки больше, чем у тонкой.

Рентгенограмма 2 получается при небольшом растяжении (для тонкой 20—30%, для толстой 40—50%), на ней положение рефлексов 110 почти не изменилось, но на меридиане сохранились слабые остатки рефлекса 200, а на кольце этого рефлекса появились сгущения против рефлексов 110. На рентгенограмме 3 центр 200 находится на экваторе, рефлексы 110 по-прежнему расщеплены в виде четырехточки. Такие рентгенограммы получаются при вытяжке на 40—50% тонкой пленки и на 50—60% толстой пленки. На последней стадии (рентгенограмма 4) изображена рентгенограмма *c*-текстуры, полученная при максимальном вытягивании пленки.

Отметим, что во всех случаях получается рентгенограмма аксиальной текстуры. Для проверки несколько раз были сняты рентгенограммы с пучком лучей, параллельным плоскости пленки. Они оказались тождественными обычным рентгенограммам, полученным при первичном пучке, перпендикулярном плоскости пленки.

Таким образом, при переходе 1—2—3 изменение ориентации сводится в основном к тому, что поворачивается ось *a*, которая вначале была параллельна оси текстуры, а в конце становится перпендикулярна ей.

Наши данные о переходе 1—2—3 отличаются от результатов работы [3], в которой было обнаружено, что при изменении ориентации, когда ось a поворачивается от меридиана на экватор, имеются две промежуточные стадии. Одна из них — изотропная структура, а другая — стадия, когда ориентирована только ось a , а оси b и c распределены хаотично. В наших образцах не было обнаружено изотропной структуры и, кроме того, рефлексы 110 были всегда ориентированы не хуже, чем рефлексы 200, что противоречит ориентации только оси a .

Что касается перехода 3—4, то он многократно встречается в литературе [1—5]. Такой переход описывается как изменение положения, оси текстуры относительно осей a , b и c .

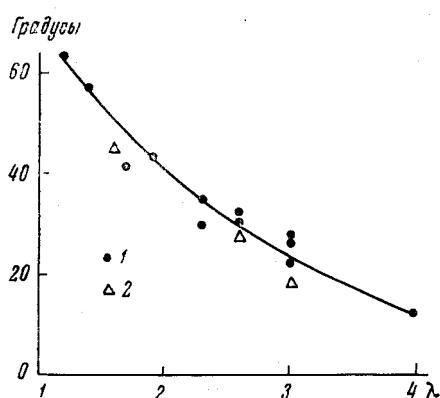


Рис. 3. Изменение угла между осью макромолекулы (ось c) и осью текстуры в зависимости от степени вытягивания:

1 — угол измерен с помощью рефлексов 110,
2 — угол измерен по штрихам на малоугловых рентгенограммах

макромолекулы. На этапах 2, 3 фибрillы свернуты в виде спиралей, и ось молекулы не совпадает с осью текстуры. По мере вытягивания спираль постепенно распрямляется и ось молекулы приближается к оси текстуры.

Такое предположение о выпрямлении спиральной фибрillы при вытягивании пленок подтверждается малоугловыми рентгенограммами 5 и 6, приведенными на рис. 1. Схемы этих рентгенограмм даны на рис. 2. Малоугловые рентгенограммы 5 и 6 соответствуют рентгенограммам 3 и 4, полученным в больших углах.

На малоугловой рентгенограмме 5, помимо большого периода, имеются характерные штрихи, идущие из центра рентгенограммы. На следующей рентгенограмме, снятой с образца при максимальной вытяжке, эти штрихи исчезают и остается обычный большой период. Центральные штрихи на рентгенограмме 5 характерны именно для спиральной структуры и были ранее обнаружены у целлюлозных волокон [7].

Далее, при помощи расщепленных рефлексов 110 был определен угол между осью макромолекулы и осью текстуры при различной степени вытяжки.

Поскольку штрихи на малоугловой рентгенограмме, очевидно, должны быть перпендикулярны направлению спирали, то по нескольким малоугловым рентгенограммам также был определен угол между направлением спирали и осью текстуры. Все эти результаты приведены на рис. 3. Как видно, имеется неплохая корреляция между рентгенограммами в больших и малых углах, что может служить подтверждением предположения о существовании спиральных фибрill.

Обсудим результаты измерения модуля упругости, которые приведены на рис. 4, вместе с данными об изменении толщины пленки.

ОсЬ текстуры постепенно приближается к оси c , оставаясь все время в плоскости bc , поскольку центр рефлекса 200 все время остается на экваторе.

Изменение ориентации 1—2—3 происходит относительно быстро по сравнению с переходом 3—4, поскольку рентгенограмма 4 образуется лишь при вытягивании на 100—150% у тонкой пленки и на 300% у толстой.

Изменение ориентации 2—3—4, особенно переход 3—4, напоминают постепенное распрямление спирали при ее вытягивании. Для этого надо представить себе полимерную фибрillу в виде ленты, вдоль которой направлена ось макромолекулы. На этапах 2, 3 фибрillы свернуты в виде спиралей, и ось молекулы не совпадает с осью текстуры. По мере вытягивания спираль постепенно распрямляется и ось молекулы приближается к оси текстуры.

В исходной пленке модуль равен 17 кГ/мм^2 , затем он уменьшается до 11 кГ/мм^2 и далее возрастает при максимальной вытяжке до 23 кГ/мм^2 .

Участок уменьшения модуля упругости соответствует начальному участку диаграммы растяжения материала с постоянной скоростью деформации. Минимум на кривой $E(\lambda)$ соответствует участку текучести диаграммы $\sigma - \varepsilon$, а увеличение модуля при больших деформациях аналогично увеличению угла наклона кривой $\sigma - \varepsilon$ на участке упрочнения. В то же время, как показали проведенные измерения, плотность пленки практически не меняется при вытягивании. У исходной толстой пленки $\rho = 0,921 \text{ г/см}^3$, при $\lambda = 2$ $\rho = 0,920 \text{ г/см}^3$ и при максимальной вытяжке $\rho = 0,921 \text{ г/см}^3$.

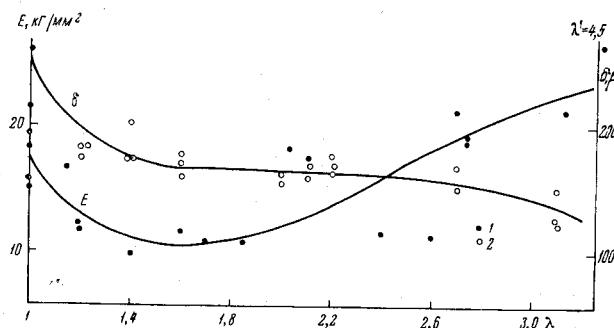


Рис. 4. Измерение модуля упругости (E) и толщины пленки (δ) в зависимости от λ

$\lambda' = 4,5$ — максимальная вытяжка; 1 — модуль упругости, 2 — толщина

Таким образом, изменения модуля не вызваны колебаниями плотности и связаны только с изменениями в структуре. Интересно, что минимум значений модуля, очевидно, связан с перестройкой текстуры, так как он наблюдается при малых степенях растяжения, когда происходит поворот оси a (на этапе 1—2). В то же время увеличение модуля при дальнейшем растяжении можно представить как увеличение жесткости спирали при ее расправлении.

Следует отметить, что сама величина модуля сравнительно невелика и в c -текстуре значения модуля больше, чем в a -текстуре.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что при вытяжке вдоль оси текстуры переход от a -текстуры к c -текстуре не проходит плавно. Вначале резко меняется характер текстуры и одновременно толщина и модуль упругости. В этот момент, по-видимому, происходит быстрое изменение морфологической структуры пленок.

На втором этапе происходит постепенное изменение ориентации и постепенное возрастание модуля упругости.

Авторы приносят искреннюю благодарность А. И. Китайгородскому за обсуждение результатов и Ю. Б. Зимину за предоставление образцов пленок.

Выводы

1. При переходе от a -текстуры к c -текстуре в процессе вытяжки пленок полиэтилена сначала происходит резкое изменение положения оси текстуры, которая движется от оси a в плоскость bc , а затем постепенно приближается к оси молекулы.

2. Модуль упругости и толщина пленок уменьшаются на первом этапе. При дальнейшей вытяжке модуль растет, при этом толщина пленки меняется мало.

3. Изменения в ориентации кристаллитов и в характере малоугловых рентгенограмм могут быть объяснены, если предположить, что в процессе растяжения на втором этапе происходит постепенное распрямление спиральных фибрилл, вдоль оси которых направлена ось макромолекулы.

2-й Московский государственный
медицинский институт
им. Н. И. Пирогова
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Stein, F. H. Norris, J. Polymer Sci., **21**, 384, 1956.
2. S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, O. J. Sweeting, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 91, 1959.
3. S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, O. J. Sweeting, J. Polymer Sci., **51**, 551, 1961.
4. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 247.
5. N. Kasai, M. Kakudo, J. Polymer Sci., A2, 1955, 1964.
6. О. Ф. Шлепский, Н. Н. Хованская, В. В. Лаврентьев, Механика полимеров, 1965, № 5, 128.
7. A. N. J. Heyn, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3138, 1948; **72**, 2284, 1950.

STRUCTURAL CHANGES AT STRETCHING OF ORIENTED POLYETHYLENE FILMS

M. V. Panteleev, D. Ya. Tsvankin, O. F. Shlenskii

Summary

It has been studied transition *a*- to *c*-texture at stretching of oriented polyethylene films along the texture axis. In all cases X-ray pattern of axial texture is obtained. At small elongations (to 20—50%) texture axis comes from *a*-axis to *bc* plane. At 400% elongation texture axis is gradually approached the molecule axis. The tensile strength measurements have shown its decrease at the beginning and growth at higher elongation. The film density is unchanged. At small angle X-ray diagrams together with long spacings there occur central spots characteristic to helical structures. After maximum elongation the spots disappear. In order to explain these changes the idea has been put forward that in course of approaching of texture axis to one of the molecule the helical fibrillae along which the molecule axis is directed are straightened.