

УДК 678.01:53:678.742

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ
ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА
НА ИХ ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, | В. А. Каргин |

В настоящее время показано, что свойства полимеров, помимо строения самих длинноцепных молекул, в значительной мере определяются макроструктурой, т. е. теми надмолекулярными образованиями, из которых состоят реальные полимерные тела. Наиболее распространенной формой макроструктуры в кристаллических полимерах являются сферолиты. Имеется значительное количество работ, показывающих, что полимерные пленки обладают различными деформационными и прочностными свойствами в зависимости от размеров сферолитов и их внутренней структуры [1—6]. Установлено, что, как правило, большую прочность и лучшую деформируемость имеют пленки с мелкими и несовершенными сферолитами. При этом совершенство сферолитов оценивали при наблюдении пленок в оптический микроскоп, т. е. изучали в основном морфологию сферолитов. Вместе с тем те характеристики надмолекулярной структуры, которые дает рентгенографическое исследование под большими и под малыми углами (размер кристаллитов, нарушения кристаллической решетки, строение и размер дефектных областей между кристаллитами) могут играть первостепенную роль в процессе деформирования образца. Поскольку в работах последних лет [7, 8] имеются сведения, что при растяжении полимеров происходит пластическая деформация кристаллитов, можно ожидать, что способность пленок полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) к растяжению будет определяться размером и строением кристаллитов.

Цель данной работы состояла в том, чтобы рентгенографически определить структуру сферолитных пленок ПЭ и ПП, подвергнутых различной тепловой обработке и давлению, и установить, какие структурные параметры и в какой степени влияют на их деформацию при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали линейный ПЭ Хостален с температурой плавления 130° и $[\eta] = 1,04$, определенного в декалине при 135°. Образцы в виде пленок толщиной 2 мм были приготовлены прессованием гранулированного ПЭ в лабораторном прессе при 220° и давлении 150 кГ/см². Из этих пленок путем их дальнейшей обработки были получены образцы шести различных типов (табл. 1). Толщины образцов 1—4 оставались 2 мм, образцов 5 и 6—1,5 мм.

Исследование срезов пленок при помощи поляризационного микроскопа показало, что все образцы полистирина состоят из сферолитов с отрицательным знаком двупреломления относительно радиуса. В зависимости от способа получения пленки отличались размером сферолитов (рис. 1 и табл. 2). В пленках 3 и 5 сохранялся тот же средний диаметр сферолитов, что и в пленке 1, а в пленках 4 и 6 он был таким же, как в пленке 2. Сферолиты в образцах 5 и 6 имели дискообразную форму ввиду того, что к пленке перпендикулярно ее поверхности было приложено давление.

Образцы 1—4 были полностью изотропными и содержали ромбическую модификацию полиэтилена [9]. Образцы 5 и 6 наряду с преобладающей ромбической модификацией содержали также триклиновую [10, 11]. Появление триклиновой фазы связано с пластической деформацией кристаллитов и, как показано в работах [12, 13], осуществляется на ранней стадии деформации ПЭ. Образцы 5 и 6 обладали слабой текстурой, в которой оси *b* и *c* элементарной ячейки располагались преимущественно в плоскости пленки, а ось *a* — перпендикулярно к ней.

Пленки отечественного ПП толщиной 2 мм имели $[n] = 2,64$ в декалине при 135° и температуру плавления 170° . Для получения крупносферолитных образцов эти пленки расплавляли в токе азота при 220° , а затем медленно охлаждали до комнатной температуры (образец 1). Образец 2 получали из образца 1 путем прогрева его при 167° в течение двух часов с последующей закалкой в жидким азоте. Срезы пленок 1 и 2 полипропилена при рассмотрении в оптическом микроскопе были практи-

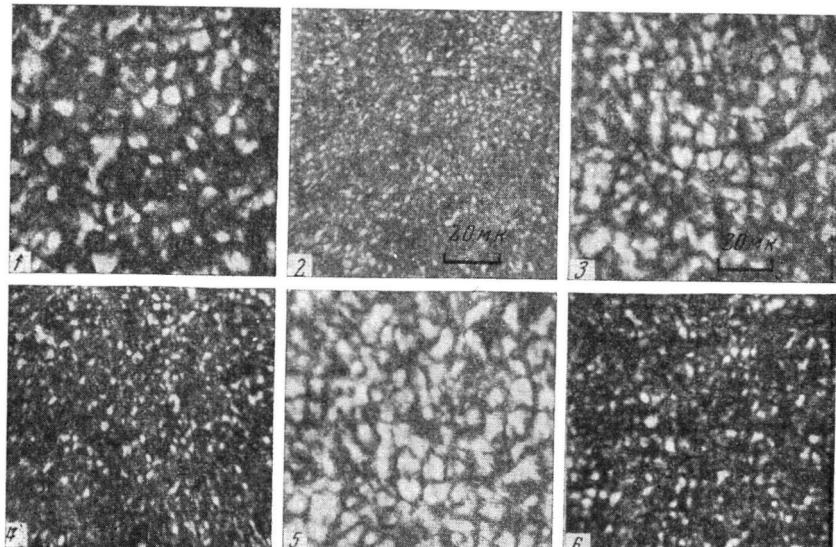


Рис. 1. Микрофотографии срезов образцов пленок 1—6 полиэтилена (плоскость среза параллельна плоскости пленки). Скрепленные никели

чески одинаковы, как по размеру сферолитов, так и по их типу (смешанные сферолиты с моноклинной элементарной ячейкой [14, 15]). Не было заметно различия и в строении межсферолитных границ (рис. 2).

Пленки растягивали со скоростью 20%/мин. на разрывной машине FMPW-250 при 20° . Кривые условное напряжение — относительное удлинение образцов 1—6 ПЭ, а также пленок 1 и 2 ПП приведены на рис. 3. Полученные значения относительной разрывной деформации ε и разрывной прочности, рассчитанной на конечное сечение перед обрывом σ_{ist} , даны для пленок ПЭ и ПП в табл. 2.

Таблица 1

Способы получения пленок полиэтилена

Образец, №	Способ получения
1	Вторичный прогрев пленки в пресс-форме без давления при 220° в течение 30 мин., с последующим достаточно медленным охлаждением (скорость падения температуры $\sim 20^\circ$ час)
2	Пленку, завернутую в алюминиевую фольгу, прогревали 30 мин. при 220° и быстро переносили в жидкий азот
3	Образец 1 выдерживали при 127° 2 часа и быстро погружали в жидкий азот
4	Образец 2 нагревали 2 часа при 127° , а затем медленно охлаждали
5	Образец 1 подвергали давлению 4000 кГ/см^2 на прессе, причем образец находился между двумя плоскими параллельными пластинами
6	Образец 2 подвергали давлению 4000 кГ/см^2 так же, как при получении образца 5

Рентгенографическое исследование нерастянутых пленок под большими углами проводили на дифрактометре ДРОН-1 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. При съемке на отражение монохроматизацию дифрагированного излучения осуществляли с помощью изогнутого кристалла кварца, который устанавливали после образца перед сцинтиляционным счетчиком. В тех случаях, когда образцы показывали текстуру, съемку на отражение дополняли съемкой на просвет, причем в этом случае использовали изогнутый кристалл — монохроматор кварца, который устанавливали сразу после рентгеновской

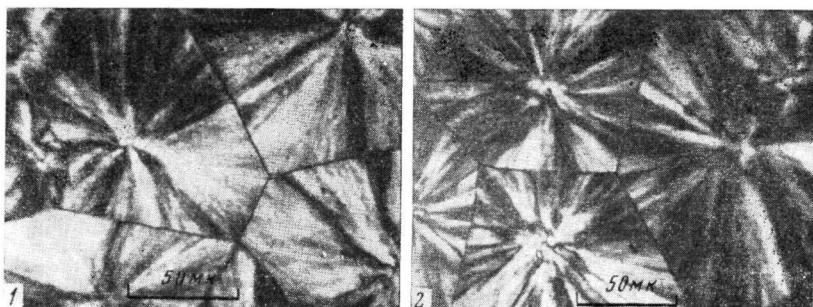


Рис. 2. Микрофотографии срезов пленок 1 и 2 полипропилена. Скрепленные никели

трубки [16]. Поскольку для образцов 5 и 6 структурные параметры, вычисленные из дифрактограмм, на просвет и на отражение были близки, в табл. 2 приводятся их усредненные значения. Точность определения структурных параметров указана в той же таблице.

Малоугловое рентгенографическое исследование образцов проведено в щелевой камере со сцинтиляционным счетчиком. Для устранения коллимационной поправки высота щели уменьшалась так, что коллимация пучка была близка к точечной.

Для всех образцов была определена плотность ρ по методу градиентных труб (табл. 2).

Таблица 2

Структурные характеристики и механические свойства образцов ПЭ и ПП

Образец, №										
	Диаметр сферолита, мк									
	L_{110} , Å	$\pm 10\%$								
	L_{002} , Å	$\pm 10\%$								
	g_{110} , %	$\pm 5\%$								
	k_{110} , $\text{pa}\vartheta$	$\pm 4\%$								
	k_{110} , $\text{pa}\vartheta$	$\pm 6\%$								
	D , Å									
	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$									
	ε , %									
	$\sigma_{\text{искр}}$, $\text{nГ}/\text{мк}^2$									

Полиэтилен

1	22	220	110	2,57	0,164	0,0159	320	0,948	100	9,5
2	8	180	100	3,06	0,117	0,0115	230	0,937	900	12,0
3	22	200	100	2,75	0,135	0,0117	350	0,944	880	11,5
4	8	220	110	2,70	0,170	0,0156	365	0,952	20	2,5
5	~22	175	~100	3,07	0,078	0,0080	320	0,947	870	19,0
6	~8	157	~100	3,10	0,075	0,0088	230	0,937	950	19,5

Полипропилен

Образец, №										
	Диаметр сферолита, мк									
	L_{10} , Å	$\pm 10\%$								
	g_{10} , %	$\pm 5\%$								
	k_{10} , $\text{pa}\vartheta$	$\pm 6\%$								
	k_{113} , $\text{pa}\vartheta$	$\pm 6\%$								
	D , Å									
	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$									
	ε , %									
	$\sigma_{\text{искр}}$, $\text{nГ}/\text{мк}^2$									

Полипропилен

1	120	270	1,97	0,082	0,042	270	0,900	50	2,5
2	120	270	1,78	0,079	0,037	—	0,899	650	15,0

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим результаты, полученные для пленок ПЭ. В зависимости от способа получения пленки имели различную структуру и механические свойства. Из данных табл. 2 видно, что закаленные в жидком азоте образцы полиэтилена (2 и 3) и образцы, подвергнутые давлению (5 и 6), лучше деформируются и имеют большую разрывную прочность, чем медленно охлажденные образцы ПЭ (1 и 4).

Проследим, какие структурные параметры оказывают наибольшее влияние на деформационную способность пленок ПЭ. Из сопоставления данных

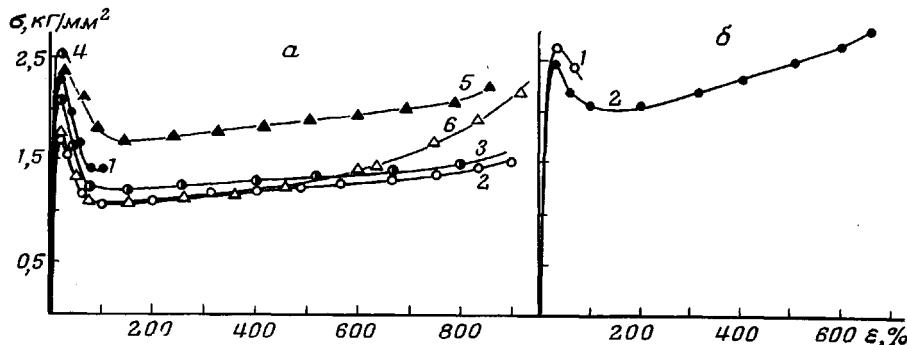


Рис. 3. Кривые условное напряжение — относительное удлинение образцов (a) и (б). Здесь и на рис. 4, 5 номера кривых соответствуют номерам образцов полиэтилена и полипропилена

по среднему диаметру сферолитов со значениями относительной разрывной деформации видно, что образец 3 с крупными сферолитами имеет такую же высокую разрывную деформацию, как и мелкосферолитный образец 2, а образец 4 с мелкими сферолитами обрывается в самом начале растяжения. Образцы 5 и 6, несмотря на большие различия в диаметре сферолитов, обладают высокими удлинениями и прочностями. Очевидно, что размер сферолита не оказывает существенного влияния на деформационную способность образцов. Вероятно, важна внутренняя структура сферолитов и, в частности, строение и размер кристаллитов.

Из дифрактограмм ПЭ согласно процедуре, описанной в работе [7], по формуле Бонарта — Хоземана [17] определяли средний размер кристаллита в направлении нормали к плоскости (110) L_{110} и параметр паракристаллических нарушений g_{110} . Размер кристаллита в направлении нормали к плоскости (002) L_{002} определен в предположении $g_{002} = 0$. Согласно данным табл. 2, по размеру кристаллитов как в направлении, перпендикулярном длине цепной молекулы (L_{110}), так и вдоль цепи (L_{002}), образцы несколько отличаются друг от друга. Так, в пленках ПЭ 2 и 3, а также 5 и 6 средние размеры кристаллитов ниже, чем в медленно охлажденных образцах 1 и 4. В тех же образцах возрастает параметр паракристаллических нарушений. Однако приписать лучшую деформируемость образцам с более мелкими кристаллитами или с большими нарушениями второго рода мы в общем случае не можем. Это следует из того, что образцы 3 и 4, имея близкие размеры L_{110} и L_{002} и практически совпадающие параметры g_{110} , обладают совершенно различными механическими характеристиками.

Дифрактограммы исследованных образцов ПЭ показывали сильное отличие в интенсивности кристаллических линий. Так, интегральная интенсивность линий закаленных образцов 2 и 3 была ниже на 30% интегральной интенсивности линий медленно охлажденных образцов 1 и 4. В то же время для образцов 2 и 3 мы наблюдали некоторое увеличение интенсивности главного «аморфного» гало ПЭ (с максимумом при $2\theta = 19,5^\circ$). Од-

нако это увеличение было незначительным (особенно в случае образца 3) и не компенсировало потерю интенсивности кристаллических линий. Основная часть интенсивности кристаллических линий закаленных образцов переходила в диффузный фон, распределенный по всей рентгенограмме. Наблюдаемое нами перераспределение интенсивности, по-видимому, указывает на увеличение нарушений первого рода в кристаллитах [18]. Качественной характеристикой нарушений первого рода может служить параметр k , равный отношению интегральной интенсивности кристаллического максимума к высоте диффузного фона под этим максимумом. Параметр k вычислен для очень сильной линии 110 ($2\theta = 21,5^\circ$) и для более слабого отражения 210 ($2\theta = 30,2^\circ$), для которого вклад аморфного гало в диффузный фон значительно меньше, чем для линии 110. Параметр k обратно пропорционален параметру нарушений первого рода.

Итак, можно полагать, что образцы ПЭ, закаленные в жидким азоте и подвергнутые давлению, показывая низкие значения параметра k , имеют большее количество нарушений первого рода в кристаллитах по сравнению с медленно охлажденными образцами. Эти дефекты и обусловливают, вероятно, лучшую деформируемость образцов.

Что касается характера дефектов, возникающих в образцах в результате их закалки или при применении давления, то вполне возможно, что эти дефекты связаны в значительной степени с поворотами участков молекулярной цепи вокруг ее оси в некоторых областях кристаллита. Если такие дефекты возникают в центральной области кристаллита, то они могут резко уменьшить область когерентного рассеяния рентгеновских лучей, т. е. понизить средний размер кристаллита, что мы наблюдали экспериментально для ПЭ, подвергнутого закалке и давлению. В связи с этим увеличение интенсивности аморфного гало ПЭ может быть вызвано не истинной аморфизацией полимера (разрушением кристаллитов), а увеличением дефектности кристаллитов.

Наряду с этим следует отметить возможность влияния на деформационную способность образцов ПЭ плотности и размеров межкристаллитных дефектных прослоек. Менее плотные области между кристаллитами при растяжении могут давать трещины, которые приведут к преждевременному обрыву образцов. Более плотно упакованные межкристаллитные участки будут обеспечивать образцам наибольшую деформационную способность и наивысшую разрывную прочность. Возникновение таких относительно более плотных межкристаллитных прослоек можно ожидать, по нашему мнению, в образцах ПЭ, полученных закалкой расплава, а также подвергнутых давлению.

Кривые малоуглового рассеяния (рис. 4, а) показали существенные отличия как в величине большого периода D (табл. 2), так и в интенсивности дифракции для всех исследованных образцов ПЭ. Хорошо деформирующиеся образцы имели меньшую интенсивность рассеяния под малыми углами, чем образцы 1 и 4, обрывающиеся в начале растяжения. Понижение интенсивности рассеяния под малыми углами можно объяснить наряду с изменением геометрических факторов структуры (размеров кристаллических и дефектных областей, величины большого периода) уменьшением плотности кристаллитов вследствие нарушений кристаллической решетки, а также увеличением плотности дефектных межкристаллитных прослоек.

Мы предприняли попытку оценить плотность кристаллитов в исследуемых образцах ПЭ, подобно тому, как мы определяли ее в работе [7]. Действительно для образцов 2 и 3 многократные измерения показали увеличение периода a элементарной ячейки и соответствующее уменьшение плотности кристаллитов по сравнению с образцами 1 и 4. Однако возрастание периода a было незначительным и лишь немного превосходило ошибку измерения, которая составляла $\pm 0,015 \text{ \AA}$. Такая относительно невысокая точность определения периодов, а следовательно, и плотности элементарной ячейки в данной работе связана прежде всего с некоторой искривленностью образ-

цов ПЭ (особенно закаленных в жидким азоте). Отметим, однако, что плотности элементарной ячейки образцов 1 и 4 были очень близкими и превышали значение плотностей кристаллитов образцов 2 и 3 (тоже равных в пределах ошибки измерения) на величину в $0,006 \text{ г/см}^3$.

Рассмотрим деформацию пленок ПП. Несмотря на то, что пленки ПП 1 и 2 были одинаковы по размеру сферолитов и по их типу, механические свойства этих пленок отличались коренным образом (табл. 2). Можно полагать, что и для пленок ПП, в которых наблюдались значительно более крупные сферолиты по сравнению с ПЭ, способность к деформации определяется строением сферолитов. Мы определили средний размер кристаллита

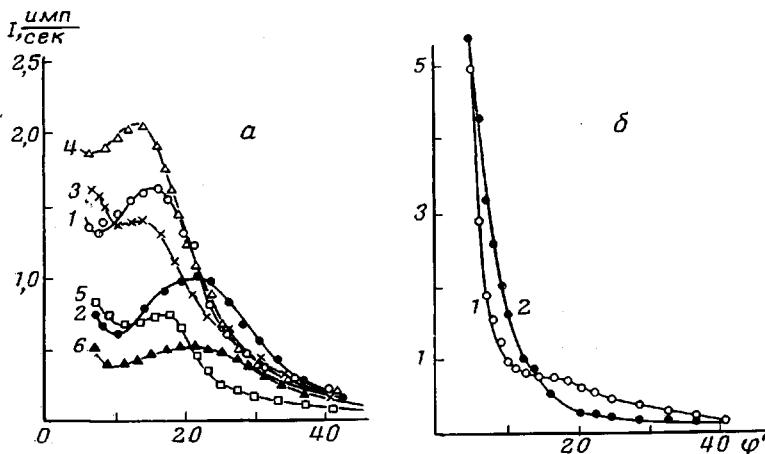


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для образцов 1–6 полиэтилена (а) и 1, 2 пленок полипропилена (б). Кривые образцов 5 и 6 построены с пересчетом интенсивности рассеяния на толщину 2 мм

в направлении нормали к плоскости $010 L_{010}$, из линий 040 и 060 на дифрактограммах ПП и параметр паракристаллических нарушений g_{010} . Параметр k был рассчитан для очень сильного отражения 110 ($2\theta = 14^\circ$) и для группы сильных линий $11\bar{3}$, 023 и $12\bar{3}$ в области углов $2\theta = 42 - 44^\circ$. Из данных табл. 2 видно, что по величине L_{010} (средний размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном длине цепной молекулы) и по параметрам k_{110} и $k_{11\bar{3}}$ оба образца ПП близки. Существенное различие показывали картины малоуглового рассеяния этих образцов (рис. 4, б). На кривой рассеяния образца 1 заметен дифракционный максимум, в то время как для образца 2 наблюдался лишь монотонный спад интенсивности с углом рассеяния. Сравнивая эти результаты с данными малоуглового рассеяния для ПЭ, мы пришли к заключению, что в образце 2 кристаллит является более дефектным, по сравнению с образцом 1. К сожалению, заметить увеличение диффузного рассеяния на рентгенограмме образца 2 очень трудно, так как потеря интенсивности кристаллических линий в образце 2 по сравнению с образцом 1 составляет всего 10%, поэтому в каждой точке дифрактограммы образца 2 увеличение интенсивности диффузного рассеяния ничтожно и находится в пределах ошибки опыта.

Ввиду того что сферолиты в пленках полипропилена имели гораздо большие размеры, чем в образцах полиэтилена, мы смогли заметить отличие в деформационном поведении сферолитов образцов 1 и 2 ПП при наблюдении растянутых пленок в оптический микроскоп. В пленках ПП 1 деформация начиналась с границ сферолитов, в растянутой «шеечной» части вскоре возникали пустоты на стыках трех — четырех сферолитов, что и приводило к разрыву пленки. Растяжение сферолитов ПП 2 началось с радиальных фибрill, расположенных перпендикулярно направлению

растяжения, «шейка» вначале проходила через центр сферолита и лишь по мере деформирования захватывала его границы. Стыки сферолитов в этом случае не давали пустот даже при высокой вытяжке и пленки не обрывались вплоть до удлинений 600—700%. На основании этих наблюдений и рентгенографических данных мы пришли к выводу, что в процессе проведенной термобработки пленок ПП изменялось как строение межсферолитных границ, так и внутренняя структура сферолитов. Если бы сферолиты в пленках 1 и 2 ПП отличались лишь строением межсферолитных границ, а их внутренняя структура была бы одинаковой, то и малоугловое распределение интенсивности образцов было бы подобным. При этом следует иметь в виду тот малый вклад, который вносит граница в общий объем крупных сферолитов. Поэтому разница между сферолитами в исследуемых образцах заключается прежде всего в различии внутренней структуры сферолита, хотя влияние структуры границы на деформационные свойства тоже играет определенную роль. Отличия в строении сферолитных пленок ПП не выявляются в оптический микроскоп, так как изменения структуры происходят на кристаллитном уровне.

Выводы

1. Показано, что существует определенная связь исходной структуры неориентированных пленок полиэтилена и полипропилена и их способность к деформированию.
2. На основании полученных результатов сделан вывод, что на деформационную способность сферолитных пленок полиэтилена и полипропилена при комнатной температуре влияет строение сферолитов.
3. Высказано предположение, что основным фактором, определяющим деформируемость образцов, являются нарушения первого рода в кристаллитах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию:
5 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. F. D. Reding, E. R. Waller, J. Polymer Sci., **38**, 141, 1959.
2. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Polymer Sci., **41**, 525, 1959.
3. Т. И. Соголова, Диссертация, 1963.
4. Г. П. Андрианова, Диссертация, 1963.
5. R. Prichard, T. Dunn, R. Kelly, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1751, 1964.
6. B. Maxwell, J. Polymer Sci., **C9**, 43, 1965.
7. Ю. А. Зубов, В. И. Селихнова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 353, 1967.
8. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **C18**, 123, 1967.
9. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., **35**, 482, 1939.
10. P. W. Teare, D. R. Holmes, J. Polymer Sci., **24**, 496, 1957.
11. A. Turner-Jones, J. Polymer Sci., **62**, S53, 1962.
12. H. Kiho, A. Peterlin, P. H. Geil, J. Appl. Phys., **35**, 1599, 1964.
13. P. Ingram, H. Kiho, A. Peterlin, J. Polymer Sci., **C16**, 1857, 1967.
14. G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, Rend. Accad. Naz. Lincei. Rend., **21**, 24, 1956.
15. F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., **30**, 1479, 1959.
16. Д. М. Хейкер, Л. А. Фейгин, Н. И. Яковлев, Кристаллография, **10**, 447, 1965.
17. R. Bonart, R. Hosemann, R. L. McCullough, Polymer, **4**, 199, 1963.
18. А. Гилье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961.

EFFECT OF STRUCTURE OF UNORIENTED POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE FILMS OF THEIR DEFORMATIONAL BEHAVIOR

V. I. Selikhnova, Ya. A. Zubov, V. A. Kargin

Summary

Correlation of mechanical behavior (relative tensile deformation and strength) with structural parameters determined by means of X-ray method and optical microscopy has been considered for six polyethylene and two polypropylene samples. Deformation of spherulitic polyethylene and polypropylene films at room temperature is effected by the structure of spherulites and first of all by defects in the crystalline lattice.