

УДК 541.64 : 539.3

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ
ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

***В. И. Громов, Л. И. Безрук, В. Г. Баранов,
Ю. С. Липатов, С. Я. Френкель***

Известно, что в зависимости от температуры деформации механизм структурных перестроек внутри ориентируемого полимерного тела может быть весьма различным, что приводит к различным типам конечного ориентационного порядка и соответственно к различию в механических свойствах.

Так, например, при растяжении тонких пленок полиэтилена (ПЭ), содержащих кольцевые сферолиты, при температурах ниже 20° наблюдается хаотическое разрушение самих сферолитов с образованием внутренних микропеек, в то время как деформация пленки при 90° приводит к их аффинной деформации [1]. Кроме того, при деформации как ПЭ, так и полипропилена при температурах ниже некоторого критического значения T_{kp} происходит видимое невооруженным глазом помутнение (побеление, серебрение и т. д.) ориентируемого образца, что также прямо свидетельствует о неравномерности и неоднородности деформации, приводящей к образованию пустот, трещин и т. п. в образцах, растягиваемых при пониженных температурах.

Ранее в ряде работ лаборатории физической химии полимеров ИВС АН СССР была развита модель структурного перехода сферолит — макрофибрилла при деформации полимеров, содержащих фибриллярные сферолиты, основанная на рекристаллизационном механизме ориентационной вытяжки [2—4]. Однако эта модель, вероятно, справедлива лишь для температур выше T_{kp} и требует уточнений при описании структурных превращений при низкотемпературной деформации, сопровождающейся помутнением образца.

Обратимся вначале к результатам экспериментальных исследований деформации ПЭ (ПЭ высокого давления марки 2020Т, $T_{kp} = 105^\circ$, уд. плотность $0,91 \text{ г}/\text{см}^3$, степень кристалличности 35 %, индекс расплава $1,83 \text{ г}/10 \text{ мин}$). В работе [4] было показано, что величина большого периода L для этого полимера зависит лишь от температуры последнего этапа обработки (кристаллизация, ориентация, переориентация), и вид кривой распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для температур выше 20° не зависит от величины большого периода исходного образца. Проведение деформации при $T < 20^\circ$ уже сопровождается помутнением образца и появлением на кривых распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния либо «плеча», либо слабого максимума в области, соответствующей величине исходного большого периода (ср. кривые 2—4 рис. 2 работы [4]). Следует отметить, однако, что несовершенство аппарата не позволяет пока количественно охарактеризовать этот максимум, поэтому мы обратились к поискам качественных различий в над-

молекулярной структуре образцов, ориентированных при различных температурах, используя метод электронной микроскопии. Образцы подвергали обработке в газовом разряде на установке и по методике, описанной ранее одним из авторов [5]. На проплавленную поверхность (средняя энергия частиц, бомбардирующих поверхность, составляла 5 эв, концентрация $2 \cdot 10^7 \text{ м}^{-2}$) путем вакуумного напыления наносили кварцевые или углеродные пленки-реплики, причем в момент напыления давление в вакуумной камере не превышало $5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$. Дальнейшее препарирование вели по обычным методикам; в случае кварцевых реплик их поверхность очищали с помощью газового разряда.

На рис. 1 приведены типичные электронно-микроскопические снимки реплик поверхностей образцов ПЭ, полученные описанным выше способом. Во всех случаях просматривали достаточно большие поверхности образцов и снимали наиболее типичные области с характерной для данного образца структурой; приведенные снимки отбирали из нескольких десятков снятых таким образом участков образца также по принципу наибольшей типичности. Анализ микроснимков, полученных при меньших увеличениях, по-прежнему свидетельствует о том, что все особенности структур, представленных на рис. 1, характерны для данного образца.

Микрофотография на рис. 1, а соответствует исходному неориентированному образцу, закристаллизованному при 100° , на рис. 1, б — закристаллизованному при 100° и ориентированному при тех же 100° и на рис. 1, в — закристаллизованному при 100° и ориентированному при 5° . Степень вытяжки образца равна приблизительно четырем. В случае неориентированного ПЭ (рис. 1, а) в результате травления поверхности проявляется типичный для сферолитной структуры рельеф, не имеющий направлений преимущественной ориентации, однако на нем прослеживаются бусоподобные образования (лучи), исходящие из единого центра (для сравнения можно обратиться к рис. 2 работы [6], на котором приведен аналогичный электронно-микроскопический снимок образца поликаапропамида, содержащего сферолиты). Деформация пленок ПЭ при температурах выше 20° приводит к развитию ориентационного надмолекулярного порядка с паракристаллической организацией кристаллитов [7, 8], которой на электронно-микроскопическом снимке (рис. 1, б) соответствует террасовидный рельеф со ступеньками (слоями), нормальными к направлению растяжения. Характерно, что аналогичные результаты получаются при травлении поверхности ориентированного ПЭ азотной кислотой и при наблюдении тонких пленок на просвет в темном поле [7]. Все это свидетельствует о том, что внутреннее строение умеренно ориентированных полимеров имеет скорее паракристаллический, а не фибрillлярный характер. Именно такое строение хорошо подтверждается опытами по диффузии и сорбции паров и газов, а также тщательным анализом механического поведения ориентированных пленок [7]. Сравнение рис. 1, б и в показывает, что деформация при $T \leq 60^\circ$ приводит к утоньшению слоев рельефа (вероятно, не следует ни в первом, ни во втором случае отождествлять слои непосредственно с толщиной или другими характеристиками отдельных кристаллитов), к уменьшению их протяженности и вообще к снижению их совершенства и однородности. Кроме того, при низкотемпературной деформации появляются области, в которых слои уже ориентированы вдоль направления растяжения (на рис. 1, в — область, на которой нарисована стрелка, указывающая направление растяжения). Еще раз подчеркнем, что одиночная область, наблюдавшаяся на рис. 1, в, не носит случайного характера и что такие области типичны для образцов, ориентированных при $T < 20^\circ$, и, в частности, для образцов, вытянутых при 5° , они составляют 10–15 % от общей поверхности образца. Таким образом, сопоставление данных электронно-микроскопических наблюдений и малоуглового рентгеновского рассеяния [4] позволяет предположить, что при ориентационной вытяжке образцов ПЭ при пониженных температурах может наряду с ре-

криSTALLИЗАционным переходом кристаллит — кристаллит иметь место реологический разворот кристаллитов (без плавления) с сохранением их размеров в направлении оси c .

Рассмотрим более детально оба механизма поведения отдельных кристаллов при ориентационной вытяжке. Принимая, что плавление кристал-

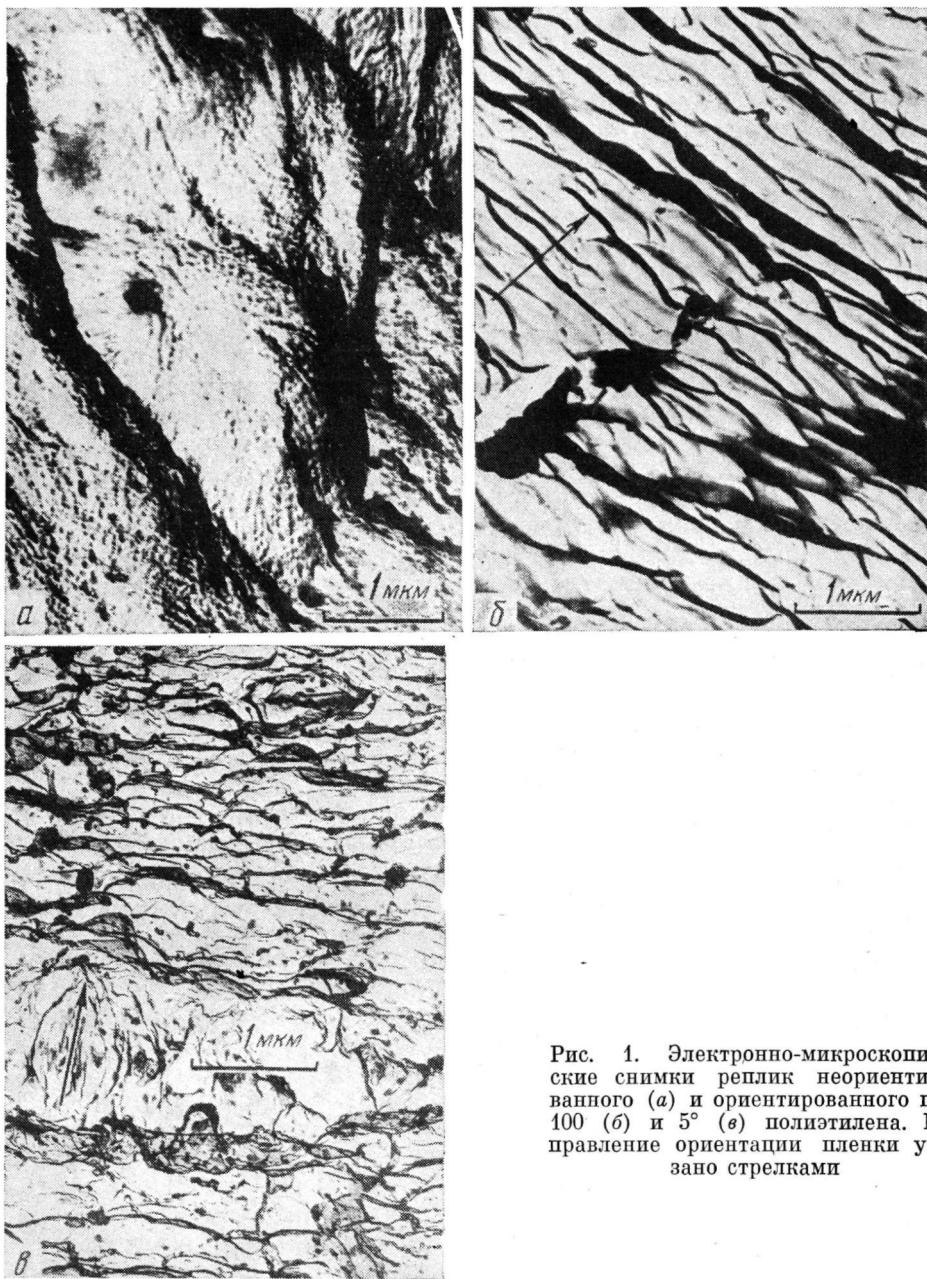


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки реплик неориентированного (a) и ориентированного при 100 (b) и 5° (c) полиэтилена. Направление ориентации пленки указано стрелками

литов при достижении критического напряжения ΔP_1^* происходит за счет понижения их температуры плавления от $T_{пл}^0$ до T в соответствии с уравнением Клапейрона — Клаузиуса [3], для $\Delta T = T_{пл}^0 - T$ можно записать

$$\Delta P_1^* = K_1 \Delta T / T, \quad (1)$$

где K_1 — отношение энталпии плавления полимера к разности его удельных объемов в расплавленном и кристаллическом состояниях. Если разворот кристаллита происходит по реологическому механизму [9], то критическое напряжение его полного разворота осью c в направлении растяжения ΔP_2^* будет пропорционально вязкости окружающей среды

$$\Delta P_2^* = K_2 \exp U/kT, \quad (2)$$

где U — энергия активации вязкого течения, k — константа Больцмана и K_2 — некоторый параметр, не зависящий от температуры. Из простого сравнения соотношений (1) и (2) следует, что в области T , близких к $T_{пл}^0$, выполняется условие $\Delta P_2^* > \Delta P_1^*$, т. е. при нарашивании напряжений в этой области температур мы достигаем вначале критического напряжения плавления, и кристаллит плавится без существенного разворота. Вполне возможно, что условие $\Delta P_2^* > \Delta P_1^*$ может выполняться во всем интервале температур, однако при определенном соотношении параметров K_1 и K_2 зависимости $\Delta P_1^*(T)$ и $\Delta P_2^*(T)$ могут перекрыться (рис. 2) и тогда возникнет температурная область $T_{kp}' < T < T_{kp}$, где $\Delta P_2^* < \Delta P_1^*$, т. е. в которой вначале достигается критическое значение напряжения полного разворота. Необходимо подчеркнуть, что проведенное рассмотрение носит схематический характер, поскольку процесс может быть осложнен пластической деформацией кристаллов, их перекосами и т. д., и демонстрирует лишь принципиальную возможность двух механизмов структурных переходов при ориентационной вытяжке кристаллизующихся полимеров.

Выводы

Анализ электронно-микроскопических снимков рецлик протравленной поверхности пленок полиэтилена показывает, что структура образцов, ориентированных при $T < 20^\circ$, отличается от обычной паракристаллической [8] наличием областей с ориентацией слоев вдоль направления растяжения. Наряду с данными малоуглового рентгеновского рассеяния эти результаты позволяют сделать предположение о том, что при $T < 20^\circ$, по крайней мере, часть кристаллов может поворачиваться осью c в направлении растяжения без плавления и последующей рекристаллизации. Предварительные качественные оценки температурных зависимостей двух механизмов перехода кристаллов в ориентированное состояние допускают наличие области температур, в которой разворот кристаллов предпочтительнее рекристаллизации.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
20 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Кобаяши, Т. Нагасава, J. Polymer Sci., C15, 163, 1969.
2. В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1015, 1970.
3. В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Т. И. Волков, К. А. Гаспарян, Физика твердого тела, 11, 1220, 1969.
4. В. И. Громов, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, 11, 3493, 1969.
5. Л. И. Безрук, Физ.-химич. мех. материалов, 4, 105, 1968.
6. Н. И. Бычковский, М. П. Носов, В. Г. Баранов, Химич. волокна, 1971, № 3, 16.
7. А. Peterlin, Polymer Engng and Sci., 9, 172, 1969.
8. R. Hosemann, J. Appl. Phys., 34, 25, 1963.
9. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 353, 1967.

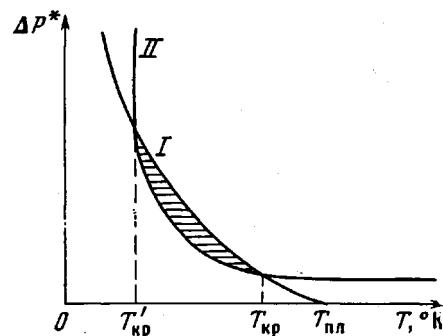


Рис. 2. Схематическое изображение температурных зависимостей критического напряжения ΔP^* плавления (I) и поворота (II)