

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1979

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Уорд И. М.

Впервые сплошной гомогенный высокомодульный ПЭ был получен в Лидском университете в 1972 г. Прессованные пластины линейного ПЭ относительно низкой молекулярной массы вытягивали в 30 раз, при этом получали тонкие ленты с модулем упругости при малых нагрузках $\sim 70 \text{ Гн/м}^2$. Хотя такой материал оказался высокомодульным, его деформационные и прочностные свойства оказались недостаточно хорошими. Впоследствии была доказана возможность расширения класса полиэтиленов, способных подвергаться значительной вытяжке с образованием высокомодульных продуктов с существенно улучшенными свойствами. Кроме того, были разработаны технологические основы получения в небольшом масштабе волокон и лент непрерывным методом. В промышленном масштабе аналогичные материалы могут быть получены методом гидростатической экструзии.

Установлено, что для изготовления высокомодульного материала путем деформации в твердой фазе достаточно интенсивной вытяжки. При этом существенным оказывается как влияние строения исходного материала (молекулярная масса, химический состав и морфология), так и условий вытяжки (температура, скорость растяжения). Кроме того, хотя модуль упругости при малых нагрузках зависит только от степени вытяжки, другие свойства, такие как поведение при плавлении, ползучесть и прочность, зависят от структуры исходного материала и условий вытяжки. Интересными свойствами таких материалов являются повышенная температура плавления, высокая теплопроводность (по сравнению с нержавеющей сталью), устойчивость к усадке и весьма высокая химическая устойчивость (связанная с очень низкой газопроницаемостью). При исследовании полученных материалов применяли самые разнообразные структурные методы: широко- и малоугловая рентгеноскопия, лазерная Рамановская спектроскопия, ЯМР широких линий, травление азотной кислотой с последующим анализом продуктов деструкции методом ГПХ. Полученные результаты позволяют предположить, что, хотя в конечном продукте имеется периодичность, соответствующая исходной ламеллярной структуре, образовавшейся на ранних стадиях растяжения, высокая степень деформации обусловлена образованием многочисленных межкристаллитных мостиковых связей. Таким образом, сильно вынутый полимер представляет собой сплошную кристаллическую fazу, которая выступает как усилитель всей структуры в целом. Высокий модуль упругости и теплопроводность определяются степенью кристалличности, которую можно оценить из рентгеновских данных.

Проведено специальное исследование ползучести и способности к восстановлению, так как эти свойства являются весьма существенными для возможного применения сверхвысокомодульных полиэтиленовых волокон для армирования. Можно показать, что ползучесть состоит из обратимой и необратимой составляющих, описываемых уравнением Эйринга. Можно также установить связь между ползучестью и степенью вытяжки, что позволяет выработать общую концепцию процессов пластической деформации.

Показана также возможность получения высокомодульных полипропиленовых волокон путем интенсивной вытяжки, хотя эти результаты менее эффективны, так как для этого материала теоретически предсказываемые значения модуля упругости значительно ниже, и максимальные полученные значения составляют только $\sim 20 \text{ Гн/м}^2$.

Введение. Для гибкоцелевых полимеров существует два принципиально различающихся подхода к созданию сверхвысокомодульных ориентированных полимеров.

Первый подход связан с пластической деформацией растяжения полимера в твердом состоянии. Именно этот подход развивается в Лидском университете, ему и посвящен настоящий доклад. Этот способ позволил получить сверхвысокомодульные линейные ПЭ, ПП и ПОМ путем вытяжки и гидростатической экструзии. Мы рассмотрим как сам процесс получения, так и свойства продуктов.

Второй подход заключается в образовании ориентированных вытянутых структур в растворе или расплаве полимера с последующей или одновременной кристаллизацией. Развитие этого направления, которое возглавляет профессор А. Дж. Пеннингс в Голландии, привело к созданию высококачественных волокон высокоориентированного полиэтилена.

Вытяжка. При холодной вытяжке типичного синтетического волокна, такого как ПЭТФ, пластическая деформация локализована в шейке, и степень вытяжки определяет утончение образца как отношение исходной площади поперечного сечения к конечной. Это означает, что величина степени вытяжки определяется предельной растяжимостью молекулярной сетки. Хотя промышленные процессы часто включают горячую вытяжку в высокоэластичном состоянии, когда деформация однородна, максимальная степень вытяжки, которая может быть достигнута без разрыва, ограничивается ориентационным упрочнением сетки, которое может сопровождаться кристаллизацией. Эти максимальные степени вытяжки совсем невелики (~5 раз) и согласуются с тем, что, как показывают результаты измерений фотоупругости и данные спектроскопических исследований молекулярной ориентации, молекулярная сетка состоит из плотно свернутых макромолекул.

Для всех процессов вытяжки существует хорошая корреляция между модулем Юнга вытягиваемого материала и молекулярной ориентацией, а значит, и степенью вытяжки, независимо от дополнительных факторов, накладываемых кристаллизацией и морфологией. Поэтому, как хорошо известно, чем выше степень вытяжки, тем больше модуль Юнга, даже если абсолютные значения очень невелики по сравнению с теоретически предсказанными.

Некоторые предварительные результаты исследования холодной вытяжки линейного ПЭ, проведенного Эндрюсом и Уордом, указывают на то, что степень вытяжки зависит от молекулярной массы полимера, причем образцы с низкой \bar{M}_w характеризуются большей степенью вытяжки. Кроме того, оказалось, что существует однозначная связь между модулем Юнга и степенью вытяжки независимо от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения.

Это предварительное исследование позволило определить условия, при которых можно достичь сверхвысоких значений модуля упругости в линейном ПЭ. На рис. 1 показаны различные шейки, образующиеся при вытяжке образцов с двумя экстремальными типами морфологии. На рис. 2 приведена зависимость степени вытяжки от \bar{M}_w для образцов линейного ПЭ, вытянутых в наиболее оптимальных условиях (в частности, при температуре 75°C). Две приведенные кривые соответствуют разным видам предварительной термообработки, которые обусловливают существенное различие в степенях вытяжки, достижимых при низких \bar{M}_w при фиксированном времени вытяжки. Два выбранных способа термообработки заключаются в следующем: 1) быстрое охлаждение расплава водой от 160 до 20°C, когда кристаллизация происходит при значительном переохлаждении; 2) специфическая термообработка, когда расплав полимера охлаждали медленно до 110°C и кристаллизация происходила при незначительном переохлаждении, а затем образец быстро доводили до комнатной температуры.

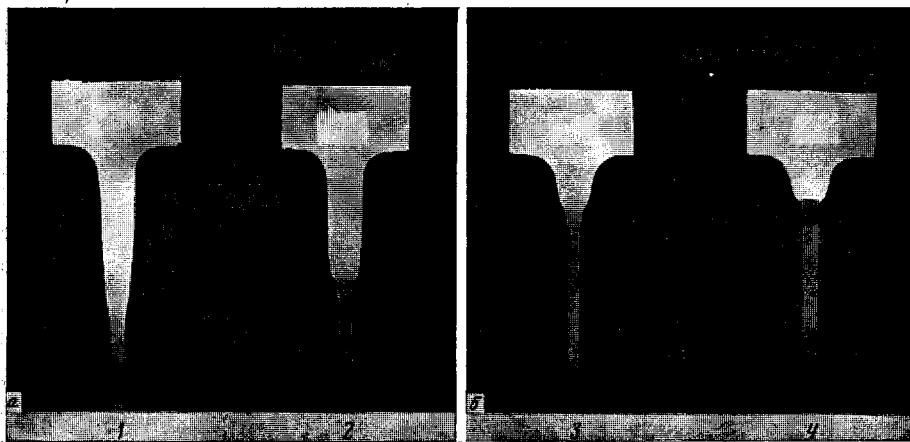
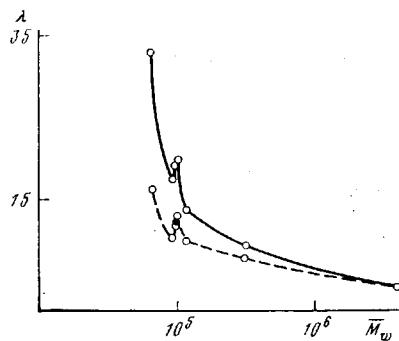


Рис. 1. Фотографии шеек в вытянутых пластинах линейного ПЭ марки «Rigidex 50»: а – вытяжка в течение 20 сек., б – в течение 100 сек.; 1, 3 – медленное, 2, 4 – быстрое охлаждение

Различие в морфологии образцов лучше всего видно на оптических микрофотографиях (рис. 3). При быстром охлаждении образуется типичная сферолитная текстура с радиальным ростом ламелей из точки образования зародыша кристаллизации с последующим разветвлением. С другой стороны, в условиях низкой вязкости, т. е. при охлаждении образцов низкой молекулярной массы, разветвления, обусловленные вторичным зародышеобразованием, менее вероятны, и рост ламелей происходит более равномерно, что приводит к образованию областей однородной ориентации.

Рис. 2. Зависимость степени вытяжки λ от M_w для образцов, вытянутых при 75°C в течение 90 сек.; сплошная линия – медленное охлаждение, пунктир – резкое охлаждение



Более регулярная ламеллярная структура этих образцов подтверждается также видом малоугловых рентгенограмм, спектром комбинационного рассеяния при низких частотах и данными по измерению толщины кристаллов травлением азотной кислотой. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что большая легкость развертывания цепей, входящих в более упорядоченную ламеллярную структуру, и уменьшение числа проходных цепей между ламеллями обусловлены оптимальной термообработкой и низким значением M_w , причем оба эти фактора вносят свой вклад в облегчение достижения высокой степени вытяжки. Кроме того, существует еще один важный фактор. При высоких температурах материал низкой молекулярной массы будет кристаллизоваться очень медленно или совсем не будет кристаллизоваться. Поэтому такой материал способен расслаиваться и действовать как пластификатор в процессе вытяжки. Важную роль низкомолекулярного продукта в этом процессе подтвердили Бэрхем и Келлер, а то, что он выступает в качестве мобильного компонента, видно из широкополосного ЯМР-спектра.

Кривые, представленные на рис. 2, не показывают абсолютного предела степени вытяжки, который может быть достигнут при изменении \bar{M}_w . При увеличении времени вытяжки или повышении температуры линейный ПЭ с $\bar{M}_w \sim 800\,000$ может быть вытянут по крайней мере в 20 раз с соответствующим увеличением модуля Юнга. Для полимеров с более высокой молекулярной массой термообработка не влияет на процесс вытяжки. Отсюда следует, что молекулярная топология и деформация молекулярной сетки не являются факторами, определяющими максимальную степень вытяжки и ее скорость, хотя при сильном растяжении в кристаллической области должна происходить пластическая деформация. При вы-

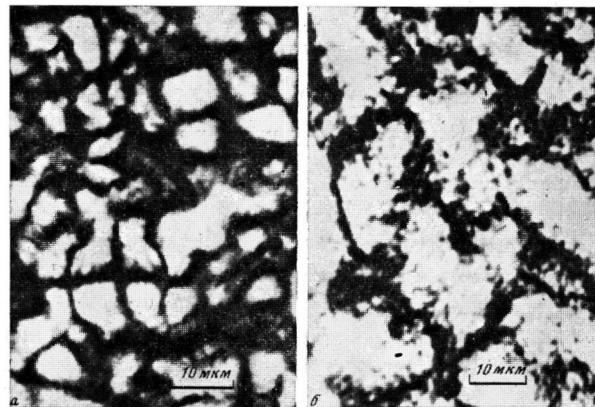


Рис. 3. Оптические микрофотографии образцов линейного ПЭ «Rigidex 50», подвергнутых резкому (а) и медленному охлаждению (б)

соких \bar{M}_w вытяжка имеет некоторое сходство с аналогичным процессом для аморфного ПЭТФ. Во-первых, при слишком большом повышении температуры процесс вытяжки становится неэффективным по отношению к молекулярной ориентации, а значит, и к модулю Юнга. Это аналогично жидкокристаллической вытяжке полиэфиров, когда при высокой температуре интенсифицируются релаксационные процессы, что приводит к уменьшению ориентации. Во-вторых, при очень высоких молекулярных массах степень вытяжки перестает зависеть от времени и вновь наблюдается собственная степень вытяжки.

Таким образом, на процесс вытяжки влияют выделение низкомолекулярного продукта, способного выступать в качестве пластификатора, регулярность поверхности складок в кристаллических ламеллах и молекулярное перепутывание в продуктах высокой молекулярной массы.

Исследования линейного ПЭ опровергли предположение о том, что полимер обязательно имеет собственную степень вытяжки, зависящую только от его химического состава и независящую от морфологии и условий вытяжки. Вместо этого имеет смысл рассматривать эффективную вытяжку, т. е. вытяжку, которая приводит к ориентации макромолекул и может быть оценена в первом приближении путем измерения модуля Юнга. Эти исследования позволили найти оптимальные условия эффективной вытяжки линейного ПЭ с молекулярной массой, меняющейся в широком диапазоне. Соответствующие результаты для модуля Юнга, измеренного при комнатной температуре, приведены на рис. 4. В хорошем приближении модуль Юнга можно считать однозначно определяемой функцией степени вытяжки. При растяжении в 30 раз получаются очень высокие значения модуля Юнга (~ 70 ГПа). На основе этих исследований была выработана методика промышленного получения волокон и пленок со скоростью вы-

тяжки порядка 100 м/мин и больше. При получении высокомодульных материалов влияние морфологии проявляется только для образцов низкого молекулярного веса. Важную роль играет молекулярная сетка, которая может включать кристаллические области и молекулярное перепутывание. Высокие значения модуля могут быть получены для любой молекулярной массы при условии эффективной вытяжки, когда должна быть достигнута высокая степень вытяжки. На рис. 5 показана установка для вытяжки, работающая в Лидском университете.

Гидростатическая экструзия. Наряду с вытяжкой в качестве способа получения очень больших деформаций в твердой фазе применяется гидростатическая экструзия. Считается, что в условиях, когда действует только напряжение сжатия, высокая степень ориентационного упрочнения, которую можно ожидать при высоких степенях деформации, может быть достигнута путем увеличения давления без разрушения, обусловленного разрывным изломом. В случае гидростатической экструзии накладываются более строгие ограничения, чем в случае вытяжки. Как будет показано ниже, эти ограничения легко понять из анализа механики твердофазной экструзии.

Установка для гидростатической экструзии (рис. 6) состоит из толстостенного цилиндрического автоклава с конической головкой на одном конце и входом для жидкости, подаваемой под давлением, создаваемым касторовым маслом — на другом. Для линейного ПЭ экструзию в основном проводили при 100°С и находили соотношение между давлением экструзии и скоростью экструдата для набора относительных степеней экструзии, которые определяются отношением площади поперечного сечения полимерной заготовки к площади поперечного сечения отверстия фильтры на выходе. Типичные результаты для линейного ПЭ представлены на рис. 7, из которого видно, что для увеличения скорости экструзии, приводящего к повышению относительной степени экструзии, необходимо резкое увеличение давления, что приводит к установлению режима, в котором дальнейшее повышение давления уже не может увеличить скорость экструзии. Другой способ графического представления данных, иллюстрирующих связь между вытяжкой и твердофазной экструзией, состоит в том, чтобы выразить давление как функцию относительной степени экструзии R_N при постоянной скорости экструдата (рис. 8). Из такого представления видно, что, как и в случае вытяжки, существует сильная зависимость R_N от средневесовой молекулярной массы с наилучшими результатами для низких значений \bar{M}_w . Имеется также некоторая зависимость от ММР, причем материалы с более широким ММР имеют лучшие характеристики, чем с узким.

Наличие обнаруженных корреляций между вытяжкой и гидростатической экструзией вполне естественно, так как оба процесса представляют собой твердофазную деформацию, сопровождающуюся ориентационным упрочнением полимера. Недавно был проведен анализ механики гидростатической экструзии, который позволил выявить сходство и различие между этими двумя процессами. При этом течение через коническую фильтру рассматривали с помощью подхода Хоффмана и Сакса, разработанного для экструзии металлов. В хорошем приближении задачу можно считать одномерной и, если пренебречь дополнительной работой на входе и выходе фильтры, достаточно рассмотреть аксиальное равновесие тонких дискооб-

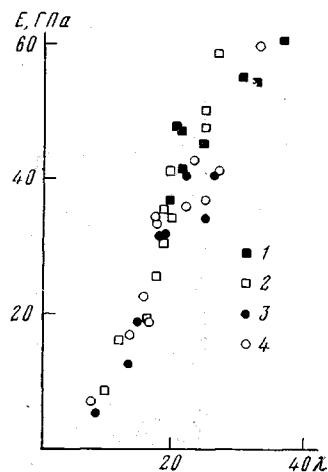


Рис. 4. Зависимость модуля Юнга E от степени вытяжки λ для образцов с разными \bar{M}_w : 1, 2 — $7 \cdot 10^4 < \bar{M}_w < 10^5$; 3, 4 — $\bar{M}_w \sim 3 \cdot 10^5$; 1, 3 — медленное, 2, 4 — быстрое охлаждение

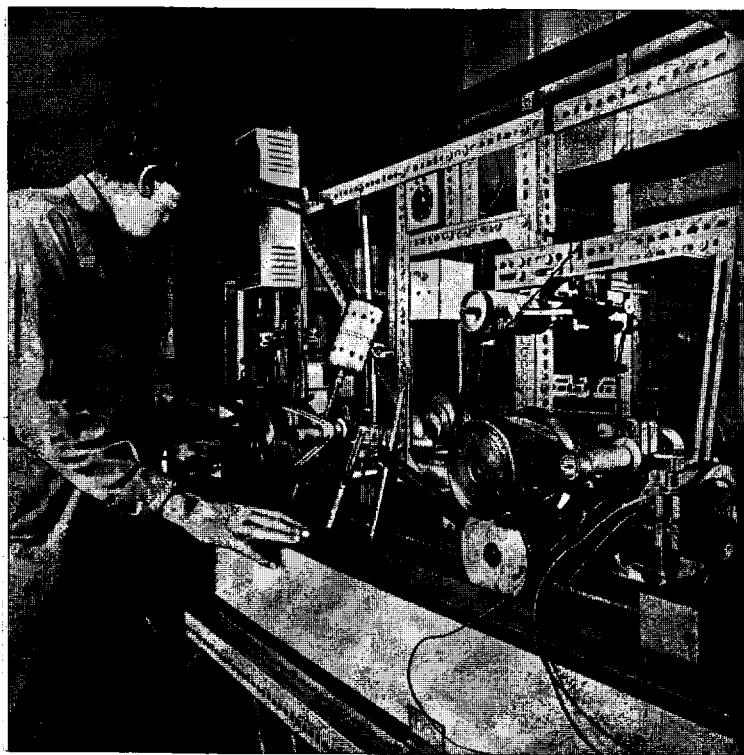


Рис. 5. Пилотная установка для получения сверхвысокомодульного волокна в Лидском университете

разных элементов внутри фильтры. В принципе, необходимо знать критерии напряжения пластического течения материала и коэффициент трения заготовки о фильтру. Для полимеров задача усложняется тем, что аксиальное напряжение пластического течения зависит от величины и скоро-

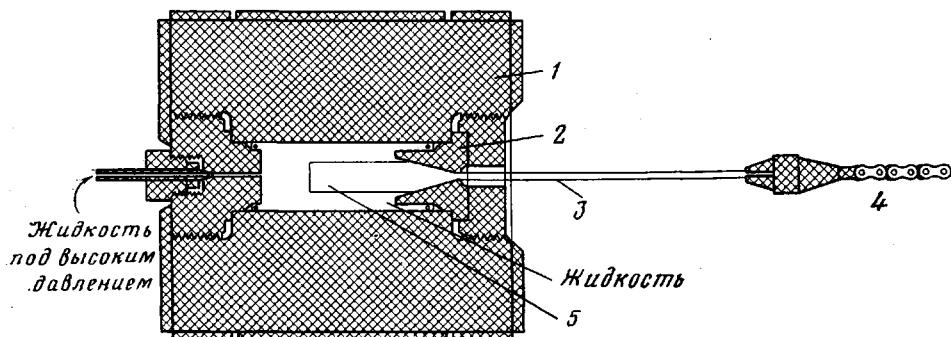


Рис. 6. Установка для проведения гидростатической экструзии для высокопрочных стержней и пластин: 1 – термокамера, 2 – фильтр, 3 – экструдированный стержень, 4 – оттяжное приспособление, 5 – полимерная заготовка

сти деформации и давления. Исследование полимера при вытяжке показало, что зависимость напряжения пластического течения от скорости деформации существенно увеличивается при больших деформациях. Это означает, что гидростатическая экструзия невыгодна по сравнению с вытяжкой. На рис. 9 схематически показаны области изменения скорости

деформации для обоих процессов для случая, когда суммарная степень деформации равна 30. При вытяжке полимера скорость деформации максимальна при средних значениях величины пластической деформации. При экструзии она монотонно возрастает в направлении от входа к выходу

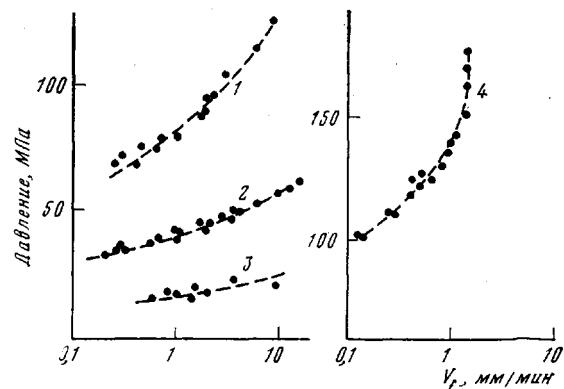


Рис. 7. Зависимость давления от скорости экструзии V_f для различных степеней экструзии R_N : 1 – 15, 2 – 10, 3 – 5, 4 – 20

фильтры, и максимальная скорость деформации соответствует максимальным величинам пластической деформации. Области изменения скорости деформации для конкретной геометрии фильтров рассчитывали, численно интегрируя модифицированное уравнение Хоффмана и Сакса с граничными условиями, соответствующими процессу гидростатической экструзии, используя для определения деформации и зависимости скорости деформации от напряжения пластического течения данные, полученные при исследовании вытяжки. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что быстрое увеличение наклона кривых, построенных в координатах давление – скорость экструзии, при больших скоростях экструзии может быть объяснено как сильной зависимостью скорости деформации при больших пластических деформациях, так и зависимостью напряжения пластического течения от давления.

Структура и свойства ориентированных материалов, полученных гидростатической экструзией, очень похожи на свойства материалов, полученных при вытяжке. Установка для гидростатической экструзии, работающая в Лидском университете, показана на рис. 10.

Структурные характеристики вытянутого полиэтилена. Наши представления о структуре вытянутых полимеров основываются на работе Петерлина, Келлера и др., описавших превращение исходной сферолитной структуры в фибрillлярную. В этой работе предполагается, что на молекулярном уровне деформация очень неоднородна, рассматривается возможность

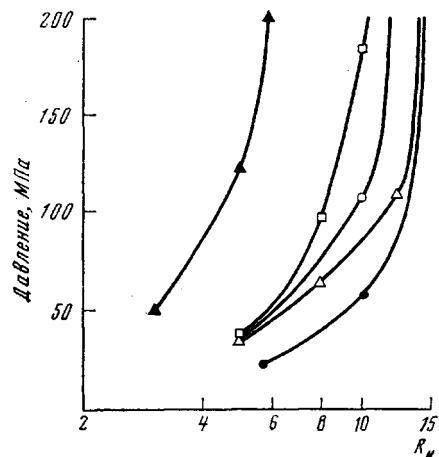


Рис. 8. Зависимость давления экструзии от степени экструзии R_N при постоянной скорости экструдата (1 см/мин)

образования микрошвейк, что приводит к разворачиванию и ориентации молекул при вытяжке. В некоторых отношениях между сверхвысокомодульным ПЭ и полимером с малой степенью вытяжки существует явное сходство. Данные сканирующей электронной микроскопии указывают на фибриллярное строение, причем с увеличением степени вытяжки фибрилы становятся тоньше. Количественные широкоугловые рентгеновские измерения свидетельствуют о том, что при степени вытяжки 10 достигается почти идеальная ориентация кристаллических областей. При той же степени вытяжки на рентгенограмме явно видны два точечных малоугловых

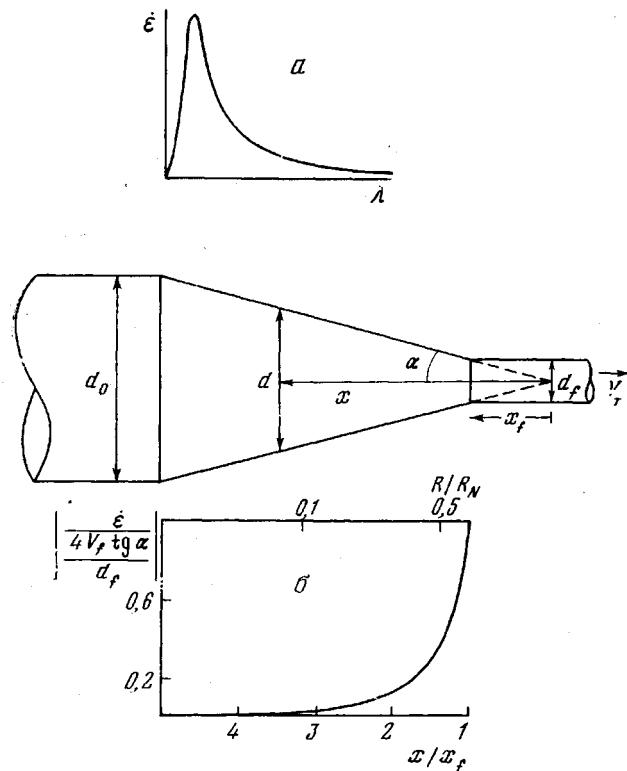


Рис. 9. Изменение скорости деформации $\dot{\epsilon}$ при изменении степени деформации λ или x/x_f : а — вытяжка, б — гидростатическая экструзия через коническую головку

рефлекса, соответствующие большому периоду около 200 Å, который зависит от температуры вытяжки таким же образом, как это показано в предыдущих работах. Наблюдаемый большой период не зависит от степени вытяжки, однако интенсивность малоугловых рефлексов заметно уменьшается при ее увеличении, хотя и остается в пределах чувствительности даже при самых высоких значениях степени вытяжки (рис. 11). Это уменьшение интенсивности согласуется с двумя другими результатами. Во-первых, вид широкополосного ЯМР-спектра сверхвысокомодульных полимеров указывает на высокую степень ориентации молекул некристаллического материала (рис. 12). Во-вторых, средние продольные размеры кристаллических областей (кажущаяся толщина кристаллита вдоль с-оси) возрастают при увеличении степени вытяжки от величины, сравнимой со значением большого периода до ~ 500 Å для сильновытянутого образца (рис. 13).

Мы считаем, что модель структуры сверхвысокомодульного ПЭ, соглашающаяся с этими результатами, а также с другими свойствами, которые будут рассмотрены ниже, должна включать образование все большего

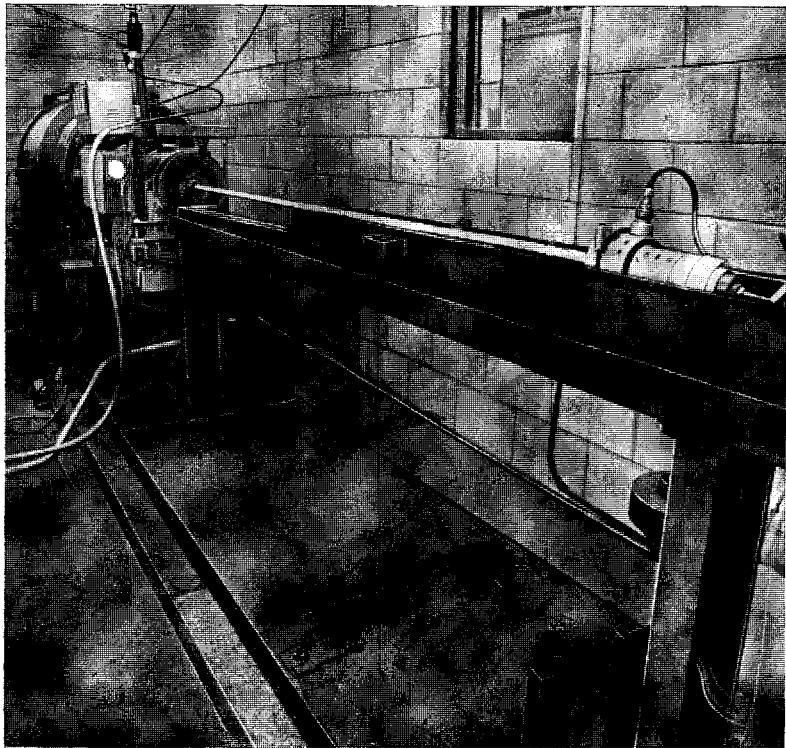


Рис. 10. Оборудование для гидростатической экструзии в Лидском университете

числа межкристаллитных мостиков между пачками ламелей при увеличении степени вытяжки (рис. 14). Для того чтобы установить количественную зависимость между структурой и свойствами, предположили, что межкристаллитные мостики случайно распределены по поверхности кристаллических областей. Тогда вероятность P_n того, что данная кристаллическая область связана с некоторым числом n пачек ламелей может быть определена через простой параметр $p = P_n = (1-p)^n$. Параметр p представляет собой вероятность пересечения этой областью неупорядоченной зоны для того, чтобы соединиться с двумя соседними ламеллями. Такой подход формально идентичен выводу формулы молекулярно-массового распределения для ступенчатой реакции конденсации. Параметр p можно оценить из интегральной ширины рефлекса (002). Как показывает статистическая модель, даже при самых больших значениях степени кристалличности ($p \sim 0,4$) основная часть межкристаллитных мостиков связывает только соседние ламелли. Это согласуется с тем фактом, что многие образцы сверхвысокомодульного вытянутого линейного ПЭ имеют температуру плавления 138–139°C, т. е. ниже, чем кристаллический образец, состоящий из вытянутых цепей (получен под давлением), для которого толщина кристаллов не меньше 1000 Å. Эти результаты также противоположны результатам, наблюдаемым для высокоориентированного линейного ПЭ, полученного из раствора или расплава, для которого характерно наличие нескольких пиков плавления, причем температура плавления одного из компонентов равна 145°C.

При очень высоких степенях вытяжки модель случайных межкристаллитных мостиков предполагает наличие структуры, которая может быть представлена в виде непрерывного кристалла, содержащего периодические аморфные области. Это согласуется с очень низкой газопроницаемостью

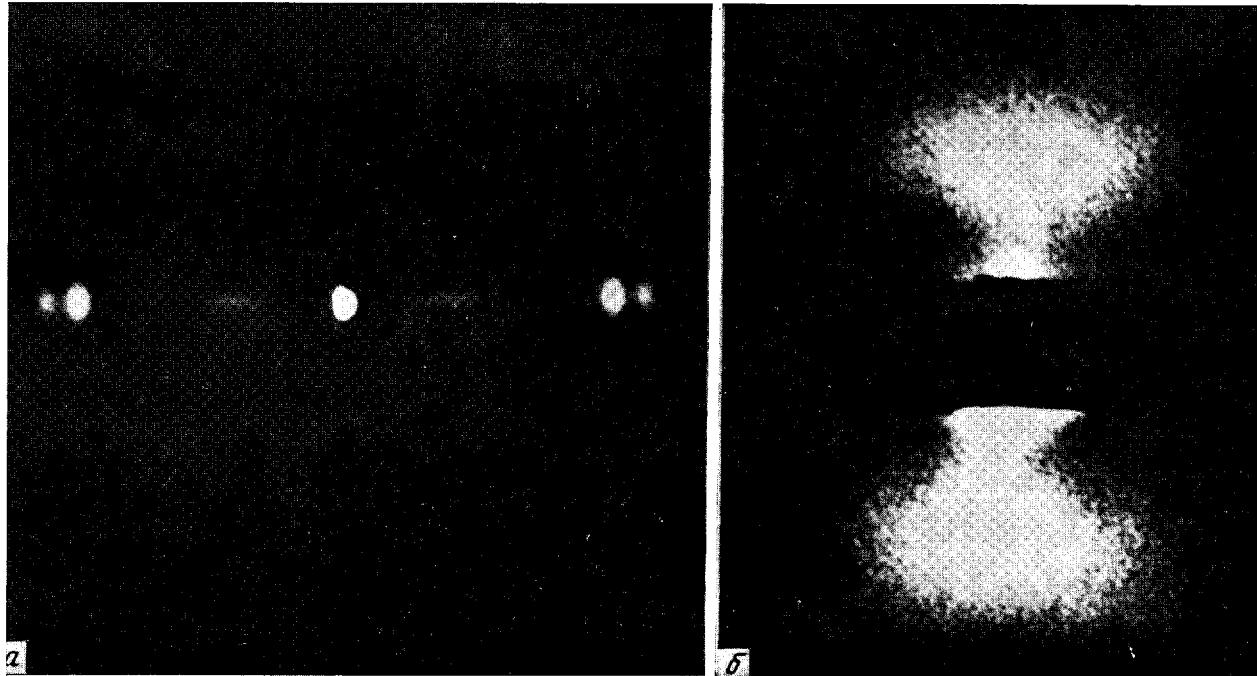


Рис. 11. Широко- (а) и малоугловые рентгенограммы (б) линейного ПЭ «Rigidex 50» после гидростатической экструзии при 400°C , $R_N=20$

такого материала и очень высокой химической устойчивостью по отношению к таким реагентам, как дымящая азотная кислота и ксиол.

Механические свойства. Хотя, как показывают результаты измерения изохронного модуля ползучести при комнатной температуре (рис. 4), вытяжка действительно приводит к увеличению модуля Юнга, количественная оценка может быть получена при измерении динамических механических параметров (рис. 15). При низких температурах динамический модуль упругости достигает значения 160 ГПа, что составляет $\sim 2/3$ от значения, предсказываемого теоретически на основе измерений дефор-

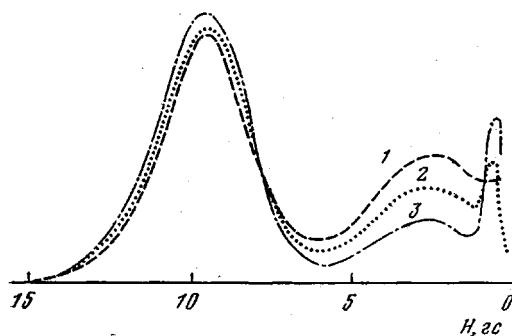


Рис. 12

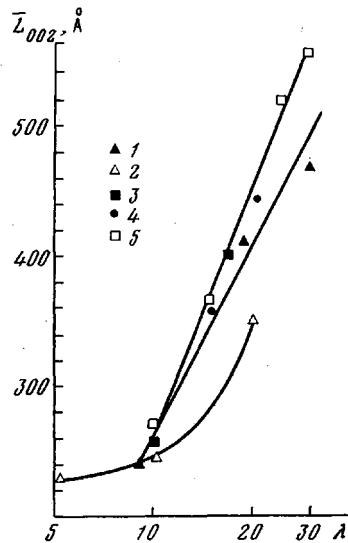


Рис. 13

Рис. 12. Широкополосный ЯМР-спектр (в форме производной) вытянутых лент линейного ПЭ, снятый при температуре 21°C. Образцы ориентированы вытягиванием в направлении, параллельном постоянному магнитному полю. Значения λ : 1 – 11, 2 – 19, 3 – 30

Рис. 13. Средняя продольная толщина кристалла L_{002} как функция степени деформации λ : 1 – «Rigidex 50», 2 – экструдат, 3 – Н020-75, 4 – Н020-95, 5 – Н020-115

мации кристалла. Видно также, что даже при самых больших степенях вытяжки явно проявляются вязкоупругие свойства с ярко выраженнымми как α -, так и γ -релаксационными переходами.

На кривых зависимости динамического модуля упругости от температуры ясно видны плато по обе стороны от γ -релаксационного перехода, где в хорошем приближении полимер можно считать эластичным. Как было обнаружено, можно установить корреляцию между модулем, соответствующим более высокотемпературному плато (-50°C), и степенью кристалличности, рассчитанной из данных широкугловой рентгенографии. Такое поведение легко понять, исходя из механической модели Такаянаги (рис. 16), в которой кристаллические последовательности, связывающие две или больше ламелей, считаются включенными в схему параллельно остальным ламеллям и аморфной части, соединенных между собой последовательно. В соответствии с описанной выше статистической моделью межкристаллитных мостиков объемная доля сплошной кристаллической фазы определяется как $V_c = \chi p(2-p)$, где χ – объемная доля кристаллической части.

В области плато -50°C , выше γ -релаксационного перехода $E_a \ll E_c$, вышеупомянутое уравнение приводится к виду $E = E_c \chi p(2-p)$. Показано, что экспериментальные результаты как для вытянутых образцов, так и для продуктов экструзии, хорошо согласуются с этим уравнением. На рис. 17 показаны результаты для вытянутого образца.

В терминах механической модели увеличение модуля упругости при понижении температуры до температуры γ -релаксационного перехода об-

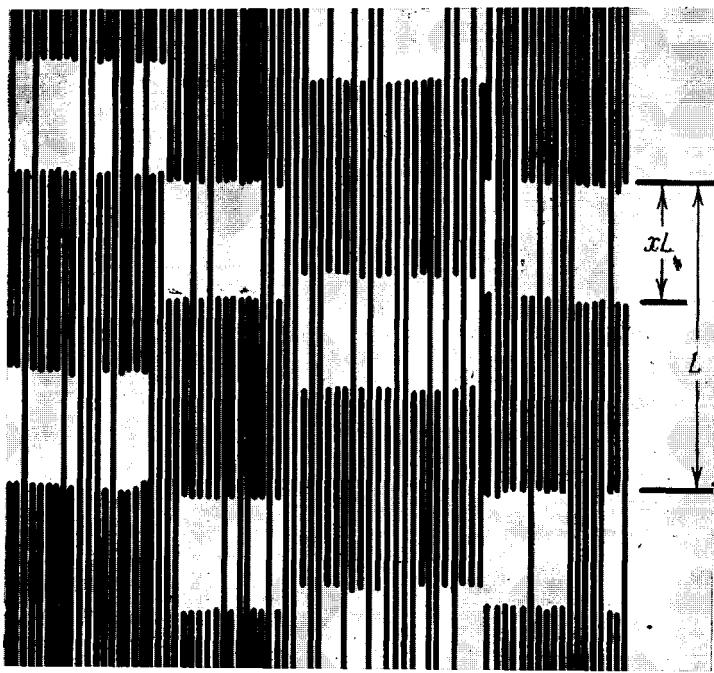


Рис. 14. Структурная модель сверхвысокомодульного ПЭ

условлено увеличением жесткости аморфной составляющей. Увеличение модуля упругости этих материалов, как было показано, велико, что согласуется со значительной степенью молекулярной ориентации в аморфной области. Хотя падение модуля упругости при высокой температуре может быть представлено на модели как релаксационный процесс в кристалле, влияющий на величину E_c , физически более наглядно считать, что релаксационный процесс затрагивает перераспределение напряжения между ламеллями через межкристаллические мостики. Такая ситуация формально аналогична поведению композиционного материала, состоящего из ориентированных коротких волокон — здесь волокнами являются кристаллические последовательности, связывающие две или больше ламелли, а в роли матрицы выступает смесь ламеллярных кристаллитов и аморфной части. Для того чтобы выразить потерю жесткости при α -релаксационном переходе, мы введем зависящий от средней температуры фактор запаздывания сдвига Φ' . Для объяснения механического поведения таких образцов Берхэм и Эрридж также применили феноменологию модели волокнистого композита. Однако они дают несколько иную физическую интерпретацию модели. Они предлагают считать, что сверхориентированный полимер состоит из иглообразных кристаллитов, входящих в матрицу из остального материала. Эти кристаллиты сохраняют идентичность при вытяжке, а увеличение жесткости обусловлено их изменением по отношению к степени вытяжки, рост которой приводит к увеличению фактора сдвигового запаздывания. В предложенной модели доля «волокнистой фазы» меняется в процессе деформации, и фактор сдвигового запаздывания вводится для объяснения падения модуля упругости при высоких температурах. В пользу такой интерпретации механической жесткости свидетельствуют рентгеновские данные по определению средней деформации кристалла как функции температуры для образцов с различной степенью вытяжки и разной молекулярной массой.

Другие физические свойства. Определяющим фактором повышения жесткости является увеличение степени кристалличности. На это прямо

указывают данные, полученные для коэффициента продольного расширения сверхвытянутого ПЭ, который совпадает со значением, полученным для кристалла в диапазоне температур $-180^{\circ} - +100^{\circ}$ С. Для продуктов экструзии измеряли также теплопроводность в направлениях, параллельном (K_{\parallel}) и перпендикулярном (K_{\perp}) направлению экструзии (рис. 18). При -173° С K_{\parallel} имеет величину, сравнимую с соответствующим значением для нержавеющей стали, и оказывается связанным линейной зависимостью с модулем упругости, соответствующим плато при -50° С. Поэтому неудивительно, что данные по теплопроводности лучше всего интерпретируются

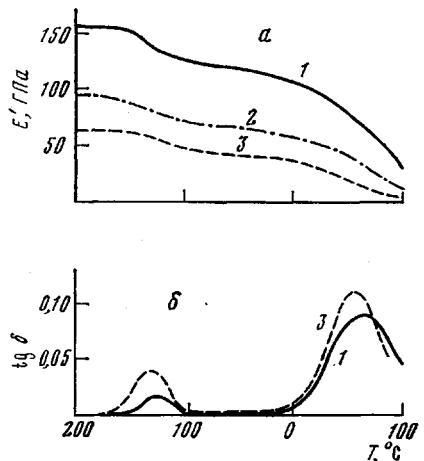


Рис. 15

Рис. 15. Зависимость динамического модуля E' (а) и $\operatorname{tg} \delta$ (б) от температуры для вытянутого линейного ПЭ при фиксированной степени вытяжки λ . Значения λ : 1 – 30, 2 – 19, 3 – 11

Рис. 16. Модель Такаянаги для сверхвысокомодульного ПЭ

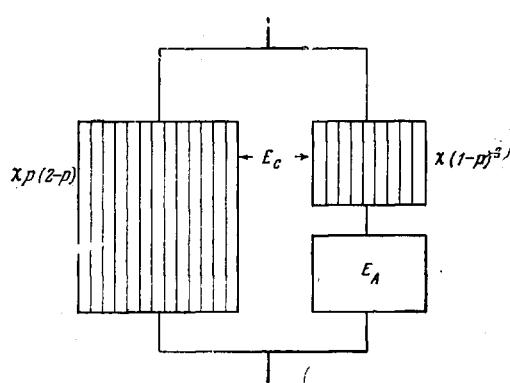


Рис. 16

в терминах термоаналога модели Такаянаги. При высоких температурах значение K_{\parallel} остается высоким, но при уменьшении среднего пути свободного пробега фотона происходит значительное рассеивание тепла, так как длинных кристаллических последовательностей относительно мало.

Высокая степень кристалличности сказывается также на малой усадке сверхвысокомодульного ПЭ вплоть до температур, близких к точке плавления. При температурах порядка 100° С наблюдаются большие значения усадочного напряжения, что указывает на довольно высокую молекулярную ориентацию аморфных областей и, как уже было отмечено выше, согласуется с другими результатами.

Имея в виду возможность применения сверхвысокомодульного ПЭ для армирования хрупких матриц, его ползучесть и способность к восстановлению исследовали довольно подробно. При увеличении молекулярной массы образцов с близкими степенями вытяжки и близкими значениями модуля Юнга наблюдается заметное уменьшение ползучести и скорости ее изменения. Можно видеть, что ползучесть складывается из двух составляющих — линейной обратимой, которая в хорошем приближении моделируется обычной линейной зависимостью для твердого тела, и нелинейной необратимой компоненты, которая может быть выражена как процесс с термически активированной скоростью и которая сильно зависит от молекулярной массы полимера. В частности, хотя полимеры с низкой молекулярной массой подчиняются уравнению Эйригана вплоть до самых низких уровней напряжения, для высокомолекулярных полимеров существует некоторое пороговое напряжение, ниже которого необратимая ползучесть пренебрежимо мала. Эти результаты имеют большое технологическое зна-

чение, так как они демонстрируют преимущества полимеров с высокой молекулярной массой для некоторых областей применения. Они также представляют интерес в плане установления связи между ползучестью вытянутого полимера и условиями вытяжки. Активационные объемы, полученные для необратимой ползучести, сходны с объемами, полученными из зависимостей напряжение — деформация — скорость деформации в процессе вытяжки. Для полимера «Rigidex 50» было проведено прямое срав-

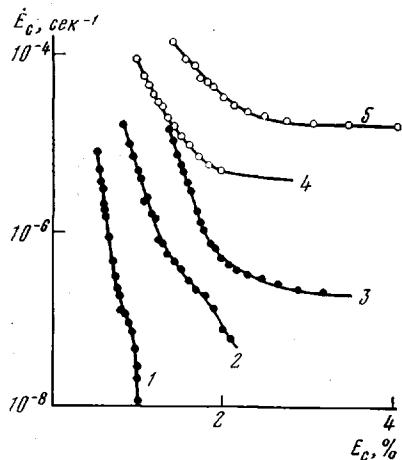


Рис. 17

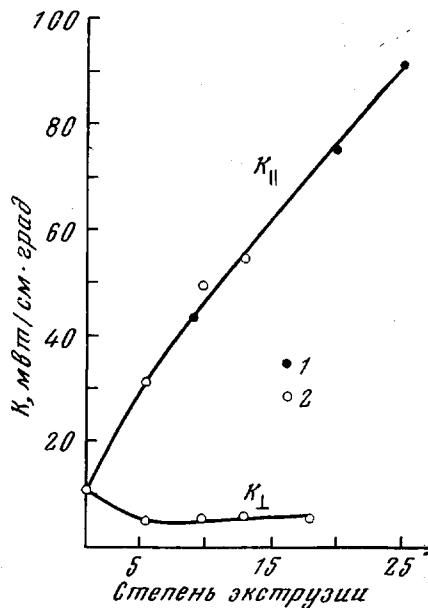


Рис. 18

Рис. 17. \dot{E}_c как функция E_c для «Rigidex 50» (4, 5) и H020-54Р (1–3) при различных значениях σ_0 (степень вытяжки в обоих случаях равна 20): 1 – 0,10, 2, 4 – 0,15, 3, 5 – 0,20 ГПа

Рис. 18. Термопроводность при 100°К как функция степени деформации: 1 – экструдат малого диаметра, 2 – образец, вырезанный из экструдата большого диаметра

нение, и для обоих случаев активационный объем оказался относительно мал ($\sim 50 \text{ \AA}^3$) и может быть сопоставлен с процессом локализованной деформации, таким как разворачивание складки в цепи.

Лидский университет,
Англия

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Capaccio, I. M. Ward, Nature Phys. Sci., 243, 143, 1973; Брит. пат. 10746/73, 1973; Polymer, 15, 233, 1974; Polymer Engng Sci., 15, 219, 1975.
2. G. Capaccio, I. M. Ward, Polymer, 16, 239, 1975.
3. G. Capaccio, T. A. Crompton, I. M. Ward, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 1641, 1976.
4. G. Capaccio, T. A. Crompton, I. M. Ward, Polymer, 17, 645, 1976.
5. G. Capaccio, T. J. Chapman, I. M. Ward, Polymer, 16, 469, 1975.
6. J. M. Andrews, I. M. Ward, J. Mater. Sci., 5, 411, 1970.
7. D. L. M. Cansfield, G. Capaccio, I. M. Ward, Proceedings of International Conference, York, 1975; Polymer Engng Sci., 16, 721, 1976.
8. E. S. Clarke, L. S. Scott, Polymer Preprints, 15, 153, 1974.
9. B. Brew, I. M. Ward, Polymer, 19, 1337, 1978.
10. A. G. Gibson, I. M. Ward, B. N. Cole, B. Parsons, J. Mater. Sci., 9, 1193, 1974; A. G. Gibson, I. M. Ward, Англ. пат. 30823/73, 1973
11. A. G. Gibson, Ph. D. Thesis, Leeds, 1977.
12. P. D. Coates, Ph. D. thesis, Leeds, 1976.

13. G. Capaccio, I. M. Ward, Yield, Deformation and Fracture of Polymers, Third International Conference, Cambridge, 1976.
14. M. A. Wilding, I. M. Ward, Polymer, 19, 969, 1978.
15. J. B. Smith, C. R. Davies, G. Capaccio, I. M. Ward, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 2331, 1975.
16. R. N. Britton, R. Jakeways, I. M. Ward, J. Mater. Sci., 11, 2057, 1976.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ULTRA-HIGH MODULUS POLYMERS

Ward I. M.

Summary

The first successful preparation of homogeneous continuous high modulus polyethylene was carried out at Leeds University in 1972. Compression moulded sheets of comparatively low molecular weight linear polyethylenes were drawn 30 times to give thin tapes with initial moduli $\sim 70 \text{ GNm}^{-2}$. Although these materials were of high modulus, they showed comparatively poor creep and strength properties. Subsequently, it has proved possible to extend the range of polyethylenes which can be highly drawn, and high modulus products have been obtained with considerably improved properties. Moreover, the guidelines have been established for the development of small scale manufacture of fibres and tapes on a continuous basis. In addition, similar materials can be made in large sections by hydrostatic extrusion.

It has been clearly established that high draw is essential to the preparation of high modulus by solid phase deformation. The preparation of the material is also affected by the initial structure (molecular weight, chemical composition and morphology) as well as by the drawing conditions (temperature, strain rate). Moreover, although the initial modulus depends only on the draw ratio, other properties such as melting behavior, creep and strength depend on the initial structure and drawing conditions. Other interesting properties of these materials include increased melting points, a high thermal conductivity (comparable to stainless steel) high shrinkage force and a very high resistance to chemical attack (associated with very low permeability to gases). A wide range of structural techniques have been applied to examine these materials, including wide angle and small angle X-ray diffraction, laser Raman spectroscopy, broad line nuclear magnetic resonance and nitric acid etching followed by gel permeation chromatographic analysis of the degradation products. The result suggest that although there is still a periodicity in the final structure corresponding to the initial lamellar texture formed in the early stages of drawing, the high deformation ratios are associated with the formation of many intercrystalline bridges. The highly drawn polymer therefore possesses a continuous crystal phase which acts to reinforce the whole structure. The high modulus and thermal conductivity relate to the degree of crystal continuity, which can be estimated from X-ray diffraction measurements.

A particular study has been made of the creep and recovery behavior, as this is of vital importance to the possible application of ultra high modulus polyethylene fibres for reinforcement. It can be shown that the creep consists of a recoverable part and an irrecoverable part which is very well described as an Eyring activated rate process. The link between creep and drawing can be established and leads to a comprehensive view of the plastic deformation processes.

It has also proved possible to achieve high modulus in polypropylene fibres by high draw, although the results are less spectacular because of the much lower theoretical modulus of this material, and the highest modulus values obtained are only $\sim 20 \text{ GNm}^{-2}$.
