

УДК 541.64:539.3

## О МЕХАНИЗМЕ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В КОНТАКТЕ С ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ — ГЕПТАНОМ

*Волынский А. Л., Штанчес А. Ш., Бакеев Н. Ф.*

Проведено сравнительное рентгеноструктурное исследование деформации ПЭ высокой плотности на воздухе и в среде пластифицирующей жидкости — гептана. При деформации в гептане не происходит значительной перестройки кристаллической структуры полимера. Предложен механизм деформации ПЭ в жидкой среде, согласно которому удлинение полимера достигается за счет частичной аморфизации кристаллитов с последующим растворением аморфной фазы в пластифицирующей жидкости.

В последние годы большое внимание уделяется изучению холодной вытяжки полимеров в жидких средах. Интерес к этой проблеме связан, с одной стороны, с изучением влияния агрессивных сред на механические свойства твердых тел, в частности полимеров [1, 2]. С другой стороны, полимеры, подвергнутые холодной вытяжке в жидких средах, приобретают весьма своеобразную структуру и физико-механические свойства [3—5]. Необходимо отметить, что холодная вытяжка стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных жидких средах, т. е. в жидкостях, не вызывающих объемного набухания полимера, а лишь смачивающих его, изучена значительно подробнее, чем деформация кристаллических эластомеров в жидкой среде, вызывающей набухание. В данной работе приведены результаты структурного исследования деформации ПЭ высокой плотности (ПЭВП) в набухающей жидкости — гептане.

Объектом исследования служила промышленная пленка экструдированного ПЭВП толщиной 50 мкм. Образцы ПЭВП растягивали до необходимой степени удлинения с помощью ручных подвижных зажимов на воздухе или в среде гептана марки х.ч. или ч.д. Рентгенограммы в больших углах получали на установке УРС-55, а в малых — по методике [6].

Деформация кристаллических эластомеров, т. е. кристаллических полимеров, находящихся при температуре эксперимента выше их  $T_c$ , в набухающих жидких средах имеет определенное сходство с деформацией стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных жидких средах.

Во-первых, деформация кристаллического полимера в набухающей жидкости протекает при меньшем напряжении, чем на воздухе и не сопровождается появлением и развитием макроскопической шейки. Такая деформация не сопровождается поперечной контракцией образца, в результате чего растягиваемый полимер включает в себя значительные количества окружающей жидкости [7].

Во-вторых, так же как и при деформации стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных жидких средах [8, 9], кристаллический полимер, подвергнутый холодной вытяжке в пластифицирующей жидкости, после ее удаления из образца приобретает пористую структуру и становится эффективным адсорбентом [10].

В-третьих, в результате холодной вытяжки в жидкой среде полимер приобретает необычные механические свойства. Как стеклообразные [3], так и кристаллические полимеры [11], вытянутые в жидких средах, обнаруживают большие обратимые деформации ниже их температур стеклования или плавления.

Вместе с тем два упомянутые выше явления имеют и ряд существенных различий. Как было отмечено выше, при деформации кристаллических полимеров можно использовать пластифицирующие жидкости. Такие жидкости вызывают истинное объемное набухание полимера, т. е. проникают в его объем и растворяются в аморфных областях, не затрагивая кристаллиты. Следовательно, еще до начала растяжения в объеме полимера присутствует низкомолекулярная жидкость, что принципиально отличает рассматриваемый случай от деформации стеклообразного полимера в адсорбционно-активной среде. Далее при растяжении кристаллического полимера в пластифицирующей жидкости не наблюдается появления и развития специфических микротрещин, т. е. узких зон, содержащих пластически деформированный материал [3], образец деформируется достаточно однородно.

Рассмотрим подробнее такую деформацию на примере растяжения ПЭВП в среде совместимой с ним жидкости — гептане. На рис. 1 сопоставлены рентгенограммы двух образцов экструдированного ПЭВП, деформированных на воздухе и в гептане. Для сравнения на этом же рисунке представлена рентгенограмма исходного, недеформированного ПЭВП. Позже мы подробнее рассмотрим структуру исходной пленки, а сейчас отметим, что исходный полимер также имеет очень слабую молекулярную ориентацию. Сравнение рентгенограмм, представленных на рис. 1, показывает, что, в то время как деформация на воздухе сопровождается значительной ориентацией полимера, механизм которой в достаточной степени изучен [12], холодная вытяжка полимера в совместимой с ним жидкости не приводит к значительной ориентации ПЭВП. Хорошо видно, что растяжение ПЭВП в гептане вплоть до 400% сопровождается очень слабым изменением основных рефлексов, характеризующих кристаллическую структуру полимера (см. вклейку).

Из этого простого эксперимента следует, что удлинение ПЭВП в присутствии гептана достигается в основном деформацией аморфных областей и не сопровождается существенными структурными перестройками кристаллитов. В процессе такой деформации происходит включение значительных количеств окружающей жидкости в полимер [7]. Очевидно, что эта жидкость включается в аморфные области и не затрагивает кристаллических областей.

Определенную информацию о механизме структурных перестроек ПЭВП при его растяжении в пластифицирующей жидкой среде можно получить с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния. На рис. 2, а представлена рентгенограмма исходного ПЭВП. Видно, что этот материал состоит из регулярно расположенных кристаллических ламелей, ориентированных перпендикулярно оси экструзии. Такая морфология характерна для пленок на основе кристаллических полимеров, получаемых экструзией из расплава с последующим раздувом [13]. Пленку ПЭВП в гептане растягивали в направлении оси экструзии. Рентгенограмма образца ПЭВП, растянутого таким образом в гептане, представлена на рис. 2, б (см. вклейку). Меридиональный рефлекс, характеризующий большой период исходной ламелярной структуры, в результате такой деформации размывается и стягивается к центру. Это свидетельствует о том, что расстояния между ламелями возрастают и становятся нерегулярными. При этом не наблюдается заметного рассеяния рентгеновых лучей в экваториальной области рентгенограмм, где обычно наблюдаются диффузные рефлексы от фибриллярных агрегатов макромолекул, возникающих при деформации стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах [14]. Полученный результат позволяет предложить схему структурных перестроек кристаллического полимера при его деформации в совместимой с ним жидкости, представленную на рис. 3.

При растяжении исходной ламелярной структуры в набухающей жидкости происходит значительная деформация пластифицированных набухших аморфных областей. В результате этого наблюдается взаимное удаление кристаллических ламелей (рис. 2, б). По мере растяжения напряженные проходные цепи «вырываются» из кристаллитов, следователь-

но, аморфизуются и немедленно растворяются в окружающей совместимой жидкости. В результате этого процесса непрерывно возрастает количество жидкости, растворяющейся в увеличивающемся объеме аморфной фазы полимера. Набуханию способствует также и то обстоятельство, что аморфная фаза не является изотропной, а подвергается деформации растяжения. Согласно теории Флори [15], степень равновесного набухания полимера растет с увеличением деформации растяжения прямо пропорционально степени растяжения. Этот вывод был полностью подтвержден экспериментально в работе [16]. Таким образом, растянутый в пластифицирующей жидкости кристаллический полимер представляет собой систему кристаллитов, соединенных проходными цепями, которые фактически растворены в окружающей совместимой жидкости, т. е. образуют набухшую каучуковую фазу или гель. Следовательно, хотя между стеклообразным полимером, деформированным в адсорбционно-активной среде, и рассмотренным выше случаем имеется определенное сходство, существует и принципиальное различие. Сходство заключается в том, что в обоих случаях в результате деформации образуется материал, построенный из жестких элементов (недеформированные участки блочного материала для случая деформации стеклообразного полимера в адсорбционно-активной среде и кристаллиты в случае кристаллического полимера), соединенных гибкими элементами (фибриллы коллоидных размеров в первом случае и растворенные макромолекулы — во втором). Приняв такую модель, легко объяснить большие обратимые деформации материалов, получающиеся при деформации полимеров в жидкых средах для обоих случаев. В первом случае при деформации стеклообразного полимера в адсорбционно-активной среде обратимая деформация обусловлена коагуляцией высокодисперсной коллоидной системы, построенной из фибриллярных образований, имеющих коллоидные размеры. Подробнее этот механизм неэнтропийной упругости рассмотрен в работе [3]. Естественно, что такой «коагуляционный» механизм обратимости деформации является по сути поверхностным явлением, в связи с чем величина усадки сильно зависит от величины межфазной поверхностной энергии, т. е. от природы окружающей жидкости [17].

При растяжении кристаллического полимера в пластифицирующей жидкости происходит «вырывание» отдельных макромолекул из кристаллитов. В связи с этим гибкими элементами, соединяющими кристаллические области, являются отдельные растянутые макромолекулы, обладаю-

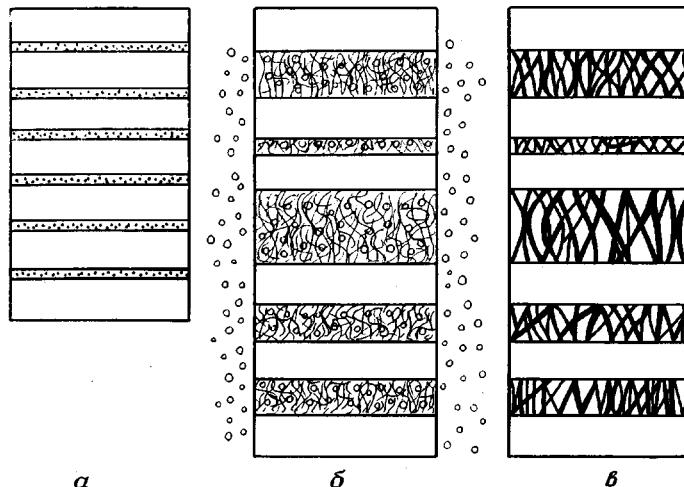


Рис. 3. Схематическое изображение структурных перестроек в экструдированном ПЭВП (a), происходящих в результате растяжения полимера в совместимой с ним жидкости (b) и после удаления жидкости из растянутого образца (в)

щие истинной высокоэластической энтропийной упругостью. Поэтому такая деформация не зависит заметным образом от природы окружающей жидкости и является практически обратимой как в самой жидкости, так и при удалении ее из образца [11].

Следовательно, принципиальное различие заключается в том, что в первом случае в объеме развитой микротрещины присутствует своеобразный коллоидный раствор фибрillлярных агрегатов цепей макромолекул, стабилизированный поверхностью-активной, но не растворяющей жидкостью, а во втором — между кристаллитами располагается своеобразный истинный раствор или набухший гель, образованный аморфизованными соединяющими кристаллиты макромолекулами в совместимой с ними растворяющей среде.

В этом легко убедиться, заменив окружение пластифицирующей жидкости образца, рентгенограмма которого представлена на рис. 2, б, на несовместимую с ним жидкость. С этой целью образец ПЭВП, растянутый на 100% в гептане, переносили с фиксированными размерами в *n*-пропанол, а затем в муравьиную кислоту, являющуюся нерастворителем для ПЭВП. В результате описанной процедуры, видимо, удается последовательно заместить набухающий в ПЭВП гептан на несовместимую с ним муравьиную кислоту. Малоугловая рентгенограмма такого образца представлена на рис. 2, в. Как и следовало ожидать, в результате описанной выше замены происходит высаждение аморфизованного ПЭВП из его раствора в гептане, в результате чего образуются новые поверхности раздела, дающие интенсивное диффузное рассеяние также и на экваторе рентгенограммы. Поскольку растворенный аморфный компонент не является свободным, а соединяет соседние кристаллиты, его высаждение из раствора возможно только с образованием фибрillлярной структуры в межкристаллитных областях таким образом, как это представлено схематически на рис. 3, в. Такой образец можно исследовать рентгенографически и с помощью электронной микроскопии после удаления из него жидкости [10]. Поскольку под действием несовместимой с полимером и несмачивающей его жидкости высаждение аморфизованного материала в межкристаллитных областях произошло, полученные данные не должны существенно зависеть от высушивания полимера. На рис. 2, г представлена малоугловая рентгенограмма образца ПЭВП, представленного на рис. 2, в, после его высушивания. Хорошо видно, что малоугловая рентгенограмма не претерпела существенных изменений. Это подтверждает предположение о том, что при высушивании полимера не произошло существенных структурных перестроек.

Увеличение интенсивности рассеяния связано, очевидно, с заменой жидкости, заполнившей пустоты в полимере, на воздух, что, естественно, увеличило разность электронных плотностей фаз и, следовательно, контраст рентгенограммы. Данные сканирующей электронной микроскопии, опубликованные в работе [18], свидетельствуют о возникновении в полимере структуры, близкой по морфологии к структуре, схематически представленной на рис. 3, в.

Таким образом, деформация кристаллического полимера в совместимой с ним жидкости происходит путем аморфизации кристаллических областей полимера и их растворения в окружающей совместимой жидкости с образованием каучукоподобного геля, спитого системой кристаллитов.

Авторы выражают искреннюю признательность А. В. Ефимову за полезные дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тынны А. П. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев: Наукова думка, 1975.
2. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стройность полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
4. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2461.

5. Волынский А. Л., Алескеров А. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1855.
6. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, с. 204.
7. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1690.
8. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2727.
9. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1216.
10. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 882.
11. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 804.
12. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 765.
13. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия 1968, т. 412.
14. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 371.
15. Dusek K., Prins W. Adv. Polymer Sci., 1969, v. 6, p. 1.
16. Трилер Л. Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973, с. 210.
17. Алескеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2121.
18. Лапшин В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М. МГУ, 1982.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
18.VI.1983.

**ON MECHANISM OF NONELASTIC STRAIN OF HIGH DENSITY  
POLYETHYLENE BEING IN THE CONTACT WITH PLASTICIZING  
LIQUID — HEPTANE**

*Volynskii A. L., Shtanchaev A. Sh., Bakeev N. F.*

**S u m m a r y**

Strain of HDPE in air and in the medium of plasticizing liquid — heptane has been comparatively studied by X-ray analysis. The significant rearrangement of crystalline structure of the polymer does not proceed during strain in heptane. The mechanism of deformation of HDPE in a liquid medium is proposed assuming the elongation of the polymer as a result of partial amorphization of crystallites with subsequent dissolution of amorphous phase in plasticizing liquid.