

образований  $\sim 200-300 \text{ \AA}$ , которые на некоторых участках группируются в ассоциаты вытянутой формы.

Анализ ИК-спектров полимера показал, что тип мезофазы, в которой проводится полимеризация, не влияет на форму полос и их положение на оси волновых чисел. Однако интенсивность полос поглощения для одной и той же мезофазы и двух взаимно перпендикулярных направлений колебания электрического вектора различаются. Это позволило рассчитать дихроичное отношение  $R$  для двух типов пленок, полученных полимеризацией мономера при  $100$  и  $140^\circ$ . Большие величины  $R_{140}$  (например,  $R_{140}$  и  $R_{100}$  полос  $1620 \text{ см}^{-1}$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$  соответственно равны  $1,22$  и  $0,90$ ;  $1,46$  и  $1,07$ ) можно объяснить тем, что менее вязкий нематик ориентируется легче, чем смектик. Эти данные находятся в соответствии с механическими испытаниями пленок полимера: для пленки, полученной полимеризацией мономера в одной и той же мезофазе, механическая прочность  $\sigma_p^{\parallel}$  в направлении, параллельном ориентации образца, выше, чем  $\sigma_p^{\perp}$  в перпендикулярном направлении, причем оба показателя больше у нематика, чем у смектика. Средние значения  $\sigma_p^{\perp}$  и  $\sigma_p^{\parallel}$  для нематика составили  $14$  и  $17 \text{ МПа}$ , а для смектика соответственно  $10$  и  $16 \text{ МПа}$ .

В заключение отметим, что для получения однородно ориентированного жидкокристаллического мономера, последующая полимеризация которого в мезофазе обеспечила бы формирование шпиготого полимера заданной структуры, необходимо уменьшение вязкости мономера и увеличение эффективности внешних воздействий.

Авторы выражают благодарность В. А. Огареву за обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шибасев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 303.
2. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981, с. 288.
3. Roviello A., Sirigu A. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1976, v. 33, № 1, p. 19.
4. Арсланов В. В., Арсланов Е. В., Николаева В. И., Аграчева Е. Б., Шведгеймер Г. А. В кн.: Тез. докл. Междунар. конф. социалистических стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981.
5. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978, с.368.
6. Арсланов В. В., Арсланов Е. В., Николаева В. И., Аграчева Е. Б., Шведгеймер Г. А. В кн.: Тез. докл. 4-го Всес. симпозиума по жидкокристаллическим полимерам. Черногоровка, 1982, с. 30.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9.III.1993

УДК 541.64:539.3

### ОСОБО ПРОЧНЫЕ И ЖЕСТКИЕ ВОЛОКНА ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА

Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ценке Д.,  
Хирте Р., Вайгель П.

В последние годы было показано, что на основе гибкоцепных полимеров при использовании различных методов [1-3] можно получить материалы с очень высокими прочностными и упругими характеристиками. Особенно высокие значения как прочности ( $\sigma_p=4,75 \text{ ГПа}$ ), так и модуля упругости ( $E=120 \text{ ГПа}$ ) получены в работе [4] при формировании пленочных нитей из слабых растворов высокомолекулярных ПЭ с последующей высокотемпературной вытяжкой. Вместе с тем представляло несом-

ненный интерес попытаться еще более повысить значения  $\sigma_p$  и  $E$  для этих образцов, используя для дополнительного вытягивания контактный нагреватель, примененный ранее в работе [2].

С этой целью в данной работе по методу и в аппаратуре, аналогичной описанной в работе [4], из 0,5%-ного (по весу) раствора ПЭ в ксилоле были получены волокна (фибрилярные кристаллы) длиной в несколько десятков метров. Волокна имели толщину 20–50 мкм и ширину 100–300 мкм. Использовали ПЭ с  $M_w=2 \cdot 10^5$  (ПЭI) и  $10^6$  (ПЭII) (образец той же марки, которую использовали в работе [4]). Из ПЭI образцы были получены при температуре кристаллизации  $T_{кр}=100^\circ$  (ПЭI-100), из ПЭII – при  $T_{кр}=108, 110$  и  $115^\circ$  С (соответственно ПЭII-108, ПЭII-110 и ПЭII-115). Измерения прочности при растяжении  $\sigma_p$  при  $20^\circ$  проводили на образцах длиной 10 мм, начальный модуль  $E$  находили из зависимостей напряжение – деформация при статическом нагружении образцов длиной 120 мм при уровне деформации  $\varepsilon=0,4\%$ . Дополнительную вытяжку осуществляли при кратковременном воздействии высокой температуры [1, 2]. С этой целью образец с подвешенным к нему грузом с помощью электромотора со скоростью 10 мм/с перемещали относительно тонкой нагретой полированной металлической пластинки. Область плотного контакта образца с пластиной (вдоль оси ориентации) составляла доли мм. Это позволяло резко уменьшить время нахождения полимера при высокой температуре и существенно снизить тем самым механодеструкцию макромолекул.

Значения  $\sigma_p$  исходных образцов приведены в таблице. Видно, что для ПЭII  $\sigma_p=3$  ГПа, причем разброс значений составляет 10%. При этом среди испытанных 45 образцов у 14% образцов  $\sigma_p$  составляла от 363 до 3,9 ГПа. Значения  $\sigma_p$  испытанных образцов мало зависят от  $T_{кр}$ , тогда как прочность образцов, полученных в работе [4], заметно возрастала с повышением  $T_{кр}$  в том же интервале значений  $T_{кр}$  ( $108-115^\circ$ ). Для ПЭI характерны существенно более низкие значения прочности, составляющие всего  $\sigma_p=0,47$  ГПа.

Механические характеристики исследованных волокон

Образец	$\lambda$	$\sigma_p$ , ГПа	$\varepsilon_p$ , %	$E$ , ГПа	$\varepsilon$ , при которой измерена $E$ , %
ПЭI-100	1	0,47±0,01	21	3,2	0,4
ПЭII-108	1	3,03±0,39	13	22	0,1
ПЭII-110	1	3,06±0,29	10	22 17,5	0,1 0,4
	1,8	4,2±0,54	13	80	0,5
	2,0	4,63±2,17	49	92	0,5
	2,8	4,45±0,67	15	116	0,5
	4,4	4,21±0,75	18	128	0,5
ПЭII-115	1	2,84±0,30	11	44 24	0,1 0,4
	1,7	5,55±0,96	17	74	0,5
	2,4	4,24±1,19	28	96	0,5
	2,6	4,04±0,52	13	88	0,5

На рис. 1 приведена зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$ , типичная для исходных образцов ПЭII. Видно, что в области  $\varepsilon=0,1-0,15$  наблюдается излом, свидетельствующий о развитии пластической деформации, т. е. о нестабильности структуры этих образцов при механическом нагружении. Значения  $E$ , вычисленные из зависимостей  $\sigma=f(\varepsilon)$  на этих двух участках, существенно отличаются друг от друга (таблица). Вместе с тем можно отметить, что значения  $E$  весьма велики и достигают величины 44 ГПа. Наблюдается также зависимость значений  $E=f(T_{кр})$ , что находится в соответствии с данными работы [4]. Приведенные выше значения модуля  $E$  для наших образцов в  $\sim 1,75$  раза ниже, чем полученные в работе [4] для тех же  $T_{кр}$ , что, по нашему мнению, можно объяснить

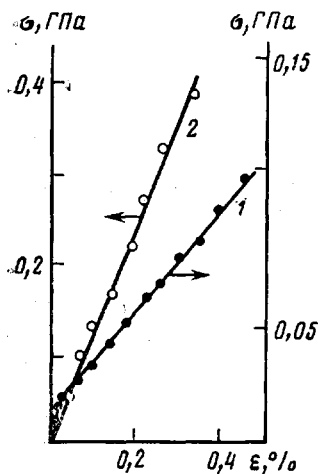


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость деформации  $\varepsilon$  от приложенного напряжения  $\sigma$  для волокна, полученного при кристаллизации ПЭИ-115 (1) и для волокна, подвергнутого дополнительной ориентации ПЭИ-110  $\lambda=4,4$  (2)

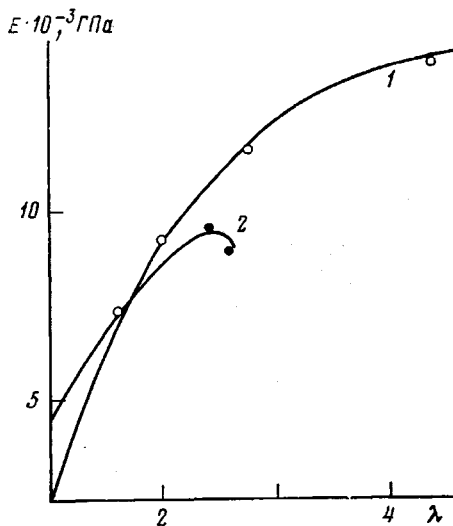


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начального модуля от степени дополнительной вытяжки для ПЭИ-110 (1) и ПЭИ-115 (2)

интенсивным развитием процессов сборообразования в наших образцах. Для ПЭИ модуль составляет всего 3,3 ГПа, что связано, по-видимому, с очень малой долей (или даже полным отсутствием) кристаллитов с выпрямленными цепями в данных образцах.

Дополнительная вытяжка была проведена на образцах ПЭИ-110 и ПЭИ-115. Ориентирование осуществлялось на воздухе в три этапа поочередно при 130, 140 и 150°. ПЭИ-110 удалось дополнительно вытянуть в  $\lambda=4,4$  раза, тогда как ПЭИ-115 всего в 2,2 раза. На рис. 1 приведена зависимость  $\sigma=f(\varepsilon)$ , типичная для всех образцов после вытяжки. Характерно, что в отличие от исходных образцов в этом случае отсутствует перегиб на зависимости  $\sigma=f(\varepsilon)$  во всем диапазоне  $\varepsilon \leq 0,5\%$ , что свидетельствует об образовании более устойчивой структуры в ориентированных образцах. На рис. 2 представлены зависимости  $E=f(\lambda)$  для образцов ПЭИ. Можно отметить существенное (от 2,2 до 5,8 раз) увеличение модуля упругости образцов. Предельные значения  $E$  достигали величины 128 ГПа, что несколько превышает значения  $E$ , приведенные в работе [4]. Причем это наиболее низкие значения модуля, так как измерения осуществляли при статическом нагружении. Любые динамические (в том числе ультразвуковые) измерения дадут заметно более высокие цифры. Из рис. 2 следует, что более высокие значения  $E$  наблюдаются у образцов, полученных при вытяжке исходного полимера, сформованного при более низкой температуре. Эффективность увеличения модуля с ростом  $\lambda$  для них также больше: наклон зависимости  $E=f(\lambda)$  на начальном участке в 1,6 раза выше для образца ПЭИ-110, чем для образца ПЭИ-115. Характерно, однако, что с ростом  $\lambda$  зависимость  $E=f(\lambda)$  выходит на плато (рис. 2). Это связано, по-видимому, с интенсивным развитием процесса разрыва макромолекул, что всегда наблюдается при вытяжке образцов, закристаллизованных из расплава обычными методами [5].

Из таблицы видно, что значения прочности вытянутых образцов также заметно возросли по сравнению с исходными, причем  $\sigma_p=4,65$  ГПа (образец ПЭИ-110) соответствует максимальным значениям ( $\sigma_p=$

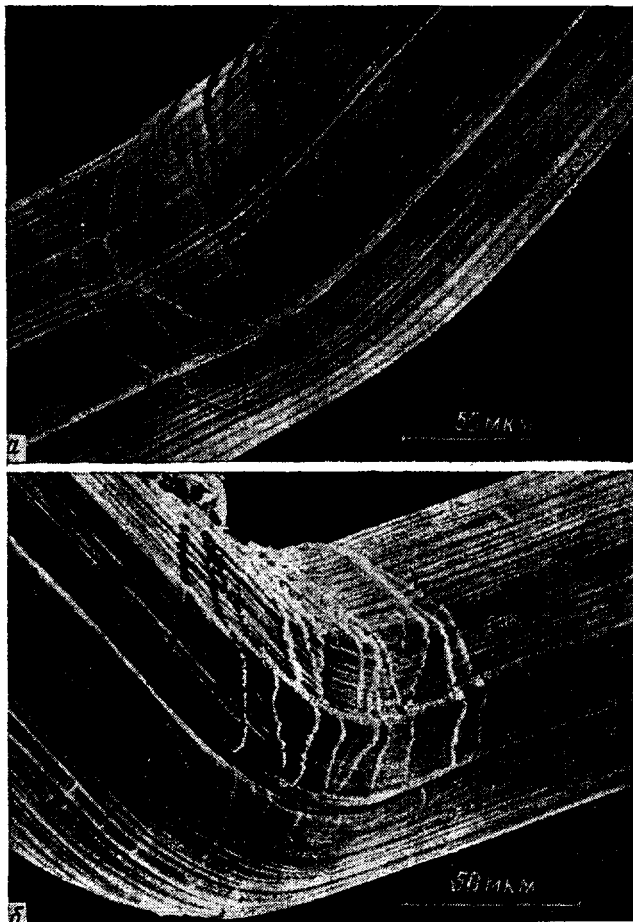


Рис. 3. Возникновение полос сброса при слабом (а) и сильным (б) изгибе высокоориентированных волокон

$=4,75$  ГПа), приведенным в работе [4], тогда как для образца ПЭИ-115 значения  $\sigma_p = 5,55$  ГПа заметно превосходят эту величину. В исследованном случае наиболее высокие значения  $\sigma_p$  наблюдали при сравнительно небольших степенях вытяжки ( $\lambda = 1,72-2$ ), а далее имеется тенденция к уменьшению  $\sigma_p$ , хотя значения модуля (рис. 2) при этом существенно возрастают. При этом более высокие значения  $\sigma_p$  удается получить для образца ПЭИ-115, тогда как модуль этих образцов ниже по сравнению с  $E$  образцов ПЭИ-110. Из данных таблицы следует, что для вытянутых образцов заметно возрос разброс значений по прочности (вплоть до 50%). Анализ этих данных показал, что из 70 измерений для ~13% образцов были получены очень высокие значения прочности, равные  $\sigma_p = 9,90, 8,42, 7,2, 6,3, 6,0, 5,8, 5,72$  и  $5,7$  ГПа. Максимальные полученные значения  $\sigma_p$  очень высоки и приближаются к теоретическим оценкам прочности макромолекул. Они являются одними из наиболее высоких, приводимых в литературе для гибкоцепных полимеров. Следует обратить внимание и на достаточно высокую вероятность их наблюдения (13%). Приведенные выше данные показывают, что дополнительная ступенчатая вытяжка образцов, полученных по методу, предлагаемому в работе [4], позволяет получать образцы с особо высокими значениями прочности и начального модуля.

Вместе с тем при испытаниях было обнаружено, что достаточно часто (~30% от всех измерений) встречаются значения  $\sigma_p$ , не превышающие

разброс значений  $\sigma_r$  (таблица). Одной из основных причин, приводящих к этому эффекту, мы считаем развитие в высокоориентированных образцах явлений сбросообразования [6]. Результаты детальных структурных исследований данных образцов будут опубликованы в следующей работе. Однако уже сейчас на основании предварительных исследований можно утверждать, что в объеме полимера наряду с некоторым количеством кристаллов с частично или полностью выпрямленными цепями, входящими в состав центральных нитей исходной шпш-кебабной структуры, существуют микрофибриллярные образования, формирующиеся в процессе дополнительной высокотемпературной ориентационной вытяжки в результате рекристаллизации шпш-кебабных ламелей под действием ориентирующей силы. Вследствие высокой ориентации макромолекул в неупорядоченных (аморфных) областях подобных материалов они приобретают свойства сильно анизотропных кристаллических веществ. В таких материалах при сжатии, изгибе, растяжении и других видах деформации развивается специфическая мода деформации — полосы сброса.

На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки многочисленных полос сброса, возникших в одном из наших образцов при изгибе. В работе [6] было показано, что при сбросообразовании возникает большое число трещин микронных размеров, что неизбежно приводит к существенному снижению прочностных и деформационных характеристик высокоориентированных материалов. Поскольку мы не располагали этими данными во время получения исходных образцов при кристаллизации по методу, предложенному в работе [4], то не обращали нужного внимания на предотвращение опасных изгибов при приемке волокон из аппаратуры и их дальнейшей укладке. По этой причине все исследованные исходные волокна имели многочисленные дефекты, что, по нашему мнению, могло существенно сказаться на механических характеристиках как исходных, так (что самое главное) и дополнительно вытянутых образцов. В настоящее время начаты опыты по получению образцов с минимально возможным числом дефектов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
2. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Тухвагуллина М. П. Механика полимеров, 1972, № 6, с. 963.
3. Bigg D. M. Polymer Engng and Sci., 1976, v. 16, № 11, p. 725.
4. Smook I., Torts I. C., Van Hutten P. F., Pennings A. J. Polymer Bull., 1980, v. 2, № 2, p. 293.
5. Марихин В. А., Мясникова Л. П. В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 154.
6. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбауэр Э. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2108.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Институт химии полимеров  
АН ГДР, г. Тельтов

Поступила в редакцию  
12.III.1983