

УДК 541(64+24):539.3

## СПЕЦИФИКА ПОВЕДЕНИЯ ПОД НАГРУЗКОЙ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

*Карпова С. Г., Чвалун С. Н., Попов А. А.,  
Зайков Г. Е.*

Показано, что способность к ориентации образцов ПЭ высокой плотности в рассмотренном диапазоне  $\lambda$  зависит от ММ. Для всех слабоориентированных образцов (за исключением образцов с  $M_w=7 \cdot 10^6$ ) характерно увеличение молекулярной подвижности при обратимом растяжении, причем величина таких изменений с ростом ориентации аморфных областей уменьшается. Проведен оценочный расчет средней жесткости  $K$  единичной цепи, держащей нагрузку при деформации. Показано, что величина  $K$  в основном определяет величину эффекта изменения молекулярной подвижности в рассмотренных полимерах.

В работах [1–3] был впервые применен метод зонда для изучения поведения аморфной фазы ориентированных образцов ПЭ и ПП в нагруженном состоянии. Этим методом удалось зафиксировать изменение молекулярной подвижности при растяжении, что, по данным рентгеноструктурного анализа, связано, в основном с изменением плотности аморфной фазы в обратимой зоне деформации [1–3]. Эти исследования представляют несомненный интерес, так как структурные изменения в процессе эксплуатации существенно влияют на стабильность и долговечность данного материала. Оксидательные процессы также затрагивают, в основном, аморфную часть образца.

В работах [1–3] было показано, что предварительная ориентация влияет на характер и величину эффекта изменения молекулярной подвижности при обратимом растяжении. Способность же ориентироваться в процессе одноосной вытяжки, как было показано в работе [3], зависит, в частности, от ширины ММР. Так, для образцов ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с  $M_w/M_n \approx 2$  ориентационная вытяжка сопровождается значительным ростом ориентации цепей в аморфной фазе, что в свою очередь влияет как на характер изменения молекулярной подвижности при растяжении, так и на величину этих изменений. Ориентационная же вытяжка образцов ПЭВП с  $M_w/M_n \approx 10$  не сопровождается резким изменением ориентации, и поведение их под нагрузкой не претерпевает заметных изменений. Цель настоящей работы – изучение влияния ММ как на способность ориентироваться в процессе одноосной вытяжки образцов ПЭВП, так и на их поведение под нагрузкой. Для этого были взяты образцы ПЭВП с различной ММ, но с одинаковой шириной ММР.

В работе использовали неингибированные образцы ПЭВП с молекулярными и структурными параметрами, представленными в табл. 1. Изотропные пленки ПЭ получали прессованием порошков и гранул в прессе с нагреванием при  $150^\circ$  и давлении 15 МПа, после чего пленки охлаждали со скоростью 2 град/мин. Образцы ПЭ ориентировали методом локального нагревания при  $90^\circ$ . Степень растяжения образцов характеризовали кратностью вытяжки  $\lambda$ . Модуль упругости определяли из наклона линейной зависимости  $\varepsilon$  от  $\sigma$ , ошибка измерений составляла  $\pm 4\%$ . Молекулярную подвижность изучали с помощью парамагнитного зонда методом ЭПР. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, который вводили в полимерные пленки из паров до концентрации  $10^{-3}$  моль/л. Время корреляции  $\tau$ , характеризующее вращательную подвижность зонда, рассчитывали согласно известному методу [4]. Полимерные образцы длиной  $(0,7–1) \cdot 10^{-1}$ , шириной  $(5–7) \cdot 10^{-3}$  и толщиной  $5 \cdot 10^{-5}$  м помещали в ЭПР-спектрометр и нагружали

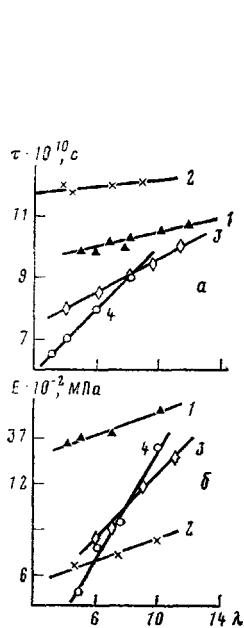


Рис. 1

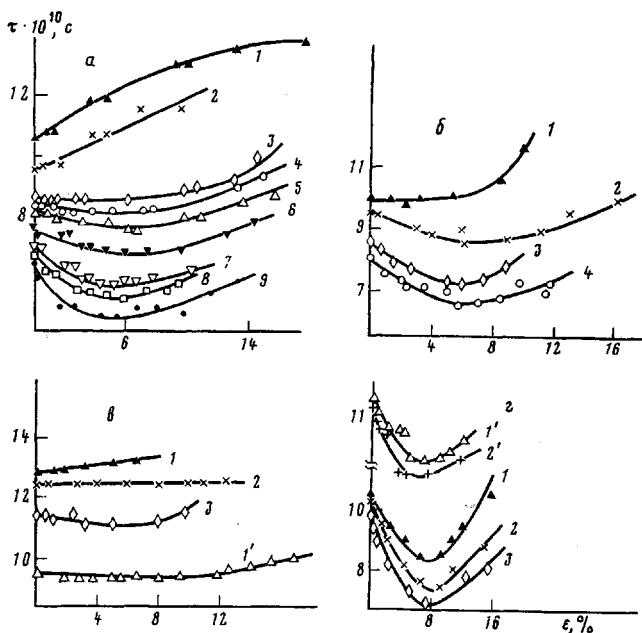


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\tau$  (а) и модуля упругости  $E$  (б) от степени вытяжки  $\lambda$  для ПЭ-6 (1), ПЭ-4 (2), ПЭ-2 (3), ПЭ-1 (4)

Рис. 2. Зависимость  $\tau$  от  $\varepsilon$  для ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б), ПЭ-4, ПЭ-5 (в), ПЭ-6 (1-3) и ПЭ-3 (1, 2) (г). Значения  $\lambda$ : а: 1 - 11,0; 2 - 10,5; 3 - 8,2; 4 - 7,5; 5 - 7,0; 6 - 6,0; 7 - 5,0; 8 - 4,0; 9 - 3,0; б: 1 - 11,5; 2 - 9,5; 3 - 6,0; 4 - 4,5; в: 1 - 7,0; 2 - 6,0; 3 - 3,3; г: 1' - ПЭ-5 с  $\lambda=4,0$ ; г: 1 - 10,0; 2 - 8,0; 3 - 5,0; 1' - 15,0; 2' - 10,0

в режиме  $\varepsilon=\text{const}$ . Одновременно с записью спектра ЭПР автоматически регистрировали величину деформации образца  $\varepsilon$ , ошибка измерения которой составляла  $\pm 0,5\%$ . Основные структурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 и на малоугловом рентгеновской установке КРМ-1 на  $\text{Cu} K_{\alpha}$ -излучение ( $\lambda=1,542 \cdot 10^{-8}$  см). В настоящей работе для определения изменения плотности аморфной области  $\rho_a$  при обратимой деформации образцов ПЭ использовали метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния [5, 6].

На рис. 1 представлена зависимость времени корреляции  $\tau$ , характеризующего молекулярную подвижность, и модуля упругости  $E$  от вытяжки  $\lambda$ . Для образцов ПЭ-1 и ПЭ-2 характерны более резкие изменения  $\tau$  и  $E$  с ростом  $\lambda$  по сравнению с образцами ПЭ-4 и ПЭ-6. Из данных по средней плотности аморфной фазы табл. 2 следует, что одноосная вытяжка образцов ПЭ-1 и ПЭ-2 приводит к заметным изменениям  $\rho_a$ , в то время как  $\rho_a$  для ПЭ-4, ПЭ-6 меняется слабо. Следовательно, можно заключить, что способность к ориентации сильнее выражена у образцов ПЭ-1 и ПЭ-2 по сравнению с ПЭ-4 с большой  $M_w \approx 10^6$ , а также с ПЭ-6 с низкой  $M_w \approx 0,42 \cdot 10^5$ . Следует отметить, что образцы ПЭ-5 с самой большой  $M_w \approx 70 \cdot 10^5$  слабо поддаются одноосной вытяжке. Таким образом, ПЭ-2 по своим структурным параметрам сходен с ПЭ-1, поэтому можно ожидать, что изменения молекулярной подвижности под нагрузкой у этих полиме-

Таблица 1

## Характеристики исходных образцов ПЭ

Образец	$\lambda$	$\text{CH}_3/1000 \text{ C}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_w/M_n$	Образец	$\lambda$	$\text{CH}_3/1000 \text{ C}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_w/M_n$
ПЭ-1	5-11	0,5	1,47	2	ПЭ-4	4,5-10	0,5	10,0	3
ПЭ-2	5-11	1	2,5	3	ПЭ-5	4-5	1	70,0	2,5
ПЭ-3	6, 10, 15	1	3,0	2	ПЭ-6	4-10	1	0,42	3

ров также будут близки. Действительно (рис. 2, б), обратимая деформация слабоориентированных образцов ПЭ-2 так же, как и образцов ПЭ-1 (рис. 2, а), сопровождается увеличением молекулярной подвижности, причем величины этих изменений близки. Так же как у ПЭ-1, с ростом ориентации эффект увеличения подвижности при обратимом растяжении уменьшается, и уже для высокоориентированных образцов наблюдается незначительное уменьшение подвижности. Однако, если у ПЭ-1 не наблюдается изменения подвижности в обратимой зоне деформации при  $\lambda=8,2$ , то у ПЭ-2 таких изменений не наблюдается только при  $\lambda \approx 11,0$ . Такой экспериментальный результат можно объяснить тем, что ориентация образцов ПЭ-2 с увеличением  $\lambda$  растет медленнее, чем у ПЭ-1 (рис. 1), и ориентация аморфной фазы в ПЭ-1 при  $\lambda=8,2$  близка ориентации в ПЭ-2 только при  $\lambda \approx 11,0$ .

Ранее мы показали [1], что изменения молекулярной подвижности при обратимом растяжении обусловлены главным образом изменением плотности аморфной фазы образцов. Данные, полученные для ПЭ-1 (рис. 3), также подтверждают высказанное ранее утверждение. Обратимая деформация слабоориентированных образцов ПЭ-1 сопровождается разрыхлением структуры аморфной фазы, с ростом ориентации величина этих изменений уменьшается. Для ПЭ-4 и ПЭ-6, как видно из рис. 1, изменения  $\tau$  и  $E$  выражены слабее, чем у ПЭ-1 и ПЭ-2, соответственно и тенденция к вырождению эффекта увеличения подвижности при растяжении с ростом  $\lambda$  проявляется слабее (рис. 2, в, г). Отметим, что величина такого эффекта у низкомолекулярных образцов ПЭ-6 значительно превышает изменения во всех изучаемых образцах, в то время как для высокомолекулярных образцов характерны незначительные изменения  $\tau$  при растяжении. Деформация же образцов ПЭ-5 вообще не обнаруживает заметных изменений  $\tau$  (рис. 2, в, кривая 1).

Чем же определяется сама величина эффекта изменения молекулярной подвижности в обратимой зоне нагружения, вызванного в основном изменением плотности аморфной фазы образцов? Вкратце изложим механизм разрыхления аморфной фазы, приведенный в работе [3].

Мы полагаем, что основная причина, обуславливающая разуплотнение, – существование в аморфных областях наряду со свернутыми цепями, петлями, концами молекул  $N_2$ , значительно выпрямленных макромолекул  $N_1$ , которые и препятствуют поперечному сжатию  $\varepsilon_{\perp}$  в процессе продольной деформации  $\varepsilon_{\parallel}$  образца. В результате нескоррелированных изменений  $\varepsilon_{\perp}$  и  $\varepsilon_{\parallel}$  продольная деформация сопровождается увеличением объема аморфных областей  $\Delta V$ . Причем, как было показано в работе [3], такие изменения проявляются в большей степени у образцов, для которых характерно широкое распределение по длинам проходных цепей по сравнению с образцами более узкого распределения. Таким образом, нагрузку у слабоориентированных полимеров несет меньшее число цепей, чем у высокоориентированных; следовательно, у первых образцов на такую единичную цепь действует большая растягивающая сила, которая в свою очередь обуславливает и большую жесткость такой цепи. Если ввести параметр  $K$  (средняя эффективная жесткость единичной цепи, несущей нагрузку при деформации), который определяется как  $E/N_1$  ( $E$  – общий модуль упругости образца,  $N_1$  – число цепей, несущих основную нагрузку), то его величина и будет, главным образом, определять изменение объема  $\Delta V$  при обратимом нагружении. Чем больше средняя эффективная жесткость единичной цепи, тем больше сопротивление поперечному сжатию  $\varepsilon_{\perp}$ , поэтому, в большей степени нарушается корреляция между  $\varepsilon_{\perp}$  и  $\varepsilon_{\parallel}$ ,  $\Delta V$  увеличивается, и, как следствие, эффект увеличения молекулярной подвижности растет. Таким образом, можно записать

$$\frac{\Delta \tau}{\Delta \varepsilon} \sim \frac{\Delta V}{\Delta \varepsilon} \sim \frac{E}{N_1} = K$$

Долю выпрямленных проходных цепей в аморфных областях можно оценить на основании значений  $\rho_a$ . Для этого предположим, что аморфные области построены из сегментов цепей с двумя типами упаковки:

Таблица 2

## Параметры образцов

Образец, №	$M_p \cdot 10^3$	$\lambda$	$\bar{\rho}_a$ , г/см <sup>3</sup>	$N_1$	$E$	$(E/N_1) \cdot 10^{-3}$	$(\Delta\tau/\Delta\varepsilon) \cdot 10^{10}$	$\tau \cdot 10^{10}$ , с
						МПа		
ПЭ-1	1,47	5	0,880	0,143	500	3,5	0,30	7,3
		6	0,901	0,293	800	2,7	0,20	7,9
		7,5	0,905	0,471	950	2,0	0,08	8,8
		10	0,914	0,570	1450	2,5	-0,05	10,5
ПЭ-2	2,5	6	0,910	0,357	850	2,4	0,25	8,4
		11	0,944	0,630	1400	2,2	-0,02	9,9
ПЭ-3	3,0	10	0,889	0,210	3000	14,3	-	11,6
		15	0,896	0,257	3200	12,45	0,40	11,79
ПЭ-4	10	4,5	0,905	0,320	700	2,2	0,08	11,5
		10	0,908	0,343	800	2,2	-0,05	11,8
ПЭ-5	70	4	0,857	0	1000	-	-	9,5
		5	0,857	0	1000	-	-	9,5
ПЭ-6	0,42	5	0,862	0,014	3700	264,3	0,70	9,9
		10	0,863	0,021	3900	186	0,52	10,6

долю  $N_1$  от всего объема аморфных областей занимают квазикристаллические зоны с плотностью упаковки  $\bar{\rho} \approx 1,0$  г/см<sup>3</sup>, образованные выпрямленными проходными макромолекулами (тяжи), остальную долю ( $1-N_1$ ) составляют петли, концы цепей и невыпрямленные проходные макромолекулы с плотностью 0,86 г/см<sup>3</sup>, как в неориентированном образце, тогда

$$\bar{\rho}_a = 1,0 \cdot N_1 + 0,86(1-N_1)$$

$$N_1 = \frac{\bar{\rho}_a - 0,86}{1 - 0,86}$$

Вычисленные значения  $N_1$  приведены в табл. 2. Заметим, что для образцов ПЭ-1, ПЭ-2 и ПЭ-3 рост  $N_1$  с  $\lambda$  более значителен, чем у образцов ПЭ-4 и ПЭ-6, что также подтверждает вывод о большей способности ориентироваться первых по сравнению с последними.

Правомерность изложенных выше оценок подтверждается данными, полученными для исследуемых в настоящей работе образцов ПЭ-1, ПЭ-2, ПЭ-3, ПЭ-4, ПЭ-5 и ПЭ-6 (табл. 2). Из табличных данных, характеризующих эффект изменения молекулярной подвижности  $\Delta\tau/\Delta\varepsilon$  и среднюю жесткость единичной цепи  $K=E/N_1$  (рис. 4), видно, что увеличение  $K$  приводит к росту величин  $\Delta\tau/\Delta\varepsilon$ . Сопоставление данных для величин  $K$  и  $\Delta\tau/\Delta\varepsilon$  у образцов одного полимера, например ПЭ-1, с различной исходной ориентацией, указывает на то, что с ростом ориентации средняя жесткость цепи уменьшается. Это обусловлено тем, что растягивающая нагрузка на каждую держащую цепь уменьшается из-за увеличения числа таких цепей с ростом ориентации, в результате величина  $K$  падает. В свою очередь уменьшается и эффект увеличения подвижности, что также подтверждает правильность изложенных выше оценок. Отметим, что подобные изменения наблюдаются и у других изучаемых полимеров.

Если же сравнить величины  $K=2,7 \cdot 10^2$  у ПЭ-1 с  $\lambda=6,0$  и  $K=2,4 \cdot 10^2$  у ПЭ-2 с  $\lambda=6,0$ , то видно, что они близки, близки также и величины  $\Delta\tau/\Delta\varepsilon$  ( $0,2 \cdot 10^{10}$  и  $0,25 \cdot 10^{10}$  соответственно). Образцы ПЭ-3, хотя и имеют близкое к ПЭ-1 число  $N_1$ , характеризуются значительно большим модулем  $E$ , чем образцы ПЭ-1, поэтому и средняя жесткость цепи у первых больше, что и обуславливает больший эффект изменения молекулярной подвижности (рис. 2, г, кривые 1' и 2'). Образцы же ПЭ-6 характеризуются малым числом  $N_1$ , однако модуль упругости их велик ( $E \approx 3700$  МПа), средняя величина  $K$  цепи почти в  $10^2$  превышает рассчитанные для других образцов величины  $K$ . Именно для данного полимера наблюдается мак-

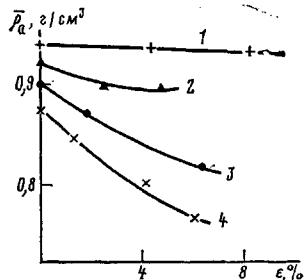


Рис. 3

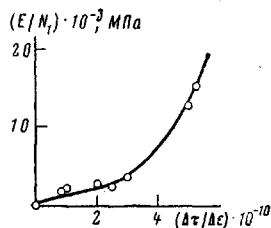


Рис. 4

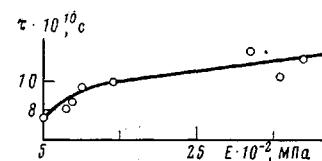


Рис. 5

Рис. 3. Изменение средней плотности аморфной фазы  $\bar{\rho}_a$  от  $\epsilon$  для ПЭ-1 с  $\lambda=10,0$  (1), 7,5 (2), 6,0 (3) и 5,0 (4)

Рис. 4. Зависимость  $K=E/N_1$  от  $\Delta\tau/\Delta\epsilon$

Рис. 5. Зависимость  $\tau$  от модуля упругости  $E$

симальный эффект увеличения подвижности при обратимом растяжении. ПЭ-4 характеризуется относительно большим числом  $N_1$ , но величина  $E$  невелика, что обуславливает сравнительно небольшую жесткость единичной цепи  $K$ . Для этих образцов наблюдается и минимальный эффект изменения подвижности по сравнению с другими полимерами. Оценочный же расчет числа  $N_1$  для высокомолекулярных образцов ПЭ-5 показал, что число напряженных цепей мало, вероятно, из-за большой длины макромолекул. Но жесткость единичной цепи  $K$  невелика, так как она, видимо, находится в свернутой конформации. Это обуславливает отсутствие эффекта (рис. 2, в, кривые  $I'$  и  $2'$ ). В заключение отметим, что для всех приведенных образцов (за исключением ПЭ-4) наблюдается симбатное изменение модуля упругости  $E$  и времени корреляции  $\tau$  (рис. 5). Поэтому можно сделать вывод о том, что изменение  $\tau$  определяют именнодерживающие нагрузку цепи  $N_1$ , подвижность же недержащих цепей с изменением  $E$  меняется слабо.

Таким образом, результаты исследования образцов с различной ММ показали значительные различия в поведении их под нагрузкой. Характерная черта для всех полимеров (за исключением высокомолекулярного с  $M_v = 70 \cdot 10^5$ ) – это увеличение молекулярной подвижности при обратимом растяжении слабоориентированных образцов. Причем этот эффект выражается с ростом  $\lambda$  у образцов ПЭ-1 и ПЭ-2, для которых при вытяжке наблюдается значительное изменение ориентации. У образцов же ПЭ-5, ПЭ-6 и ПЭ-4 в пределах рассматриваемых  $\lambda$  изменение ориентации проявляется слабее и характер поведения под нагрузкой с ростом  $\lambda$  также не претерпевает заметных изменений. Был сделан оценочный расчет средней жесткости  $K$  единичных цепей  $N_1$ , воспринимающих основную нагрузку при растяжении. Сопоставление параметра  $K$  и величины эффекта изменения молекулярной подвижности подтвердило высказанное ранее предположение об определяющей роли параметра  $K$  при обратимой деформации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Годовский Ю. К., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2435.
- Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. Р., Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 868; А, 1982, т. 24, № 11, с. 2401.
- Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2446.
- Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 408.
- Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1061.
- Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2128.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
1.VII.1983

**SPECIFICS OF BEHAVIOUR UNDER LOAD OF ORIENTED HIGH  
DENSITY POLYETHYLENE SAMPLES OF VARIOUS  
MOLECULAR MASS**

*Karpova S. G., Chvalun S. N., Popov A. A., Zaikov G. Ye.*

**S u m m a r y**

The capacity to orientation of HDPE samples in the wide  $\lambda$  range is shown to depend on MM. For all slightly oriented samples (excluding samples with  $M_v=7 \cdot 10^6$ ) an increase of molecular mobility during reversible stretching is observed. An increase of orientation of amorphous regions is accompanied by decrease on the value of these changes. The average rigidity  $K$  of a single chain resisting the load under strain is estimated. The  $K$  value is shown to affect the change of molecular mobility in the polymers under study.