

УДК 541.64:539.3

ЗАВИСИМОСТЬ СТРОЕНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ОТ КРАТНОСТИ ВЫТЯЖКИ

*Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А.,
Мясникова Л. П., Ганн Л. А., Будтов В. П.*

Методами ПМР и рентгеновской дифракции под малыми и большими углами исследовано строение некристаллических (аморфных) областей ПЭВП для образцов, имеющих различную кратность вытяжки. Функции распределения по длинам в аморфной прослойке имеют сложную форму. С увеличением кратности вытяжки максимум распределения смещается в область коротких (наиболее распрямленных) цепей и растет его интенсивность. Увеличением доли таких проходных цепей в аморфных прослойках объясняется прирост прочности полимера по мере вытяжки.

Механические свойства частично-кристаллических гибкоцепных полимеров в значительной степени определяются аморфными прослойками [1], поэтому причину различия физико-механических показателей волокон и пленок одного и того же полимера следует связывать, в первую очередь, с особенностями строения аморфных областей. Такие характеристики некристаллических участков, как плотность или средний косинус угла разориентации связей, являются интегральными, за счет этого в них теряется информация о тонком строении аморфных микроучастков.

В данной работе строение аморфных прослоек описывалось функцией распределения по длинам отрезков макромолекул, заключенных между двумя соседними кристаллитами.

Объектами изучения выбраны пленочные нити ПЭВП с $M_w=105 \cdot 10^3$ и полидисперсиостью $M_w/M_n=5,8$, полученные методом ориентационной вытяжки на опытно-промышленной установке в ОНПО «Пластполимер». Кратность вытяжки λ образцов изменяли от 7 до 28.

Надмолекулярное строение полимера исследовали рентгено-дифракционными методами [2]. Все образцы имели микрофибриллярное строение. Размеры элементов микроструктуры и разрывная прочность полимерных нитей σ_p приведены в таблице.

Прочность измеряли при комнатной температуре и времени нагружения порядка секунды.

Для определения разнодлинности цепей в аморфных участках применен метод ПМР. Предложенная ранее [3–5] методика нахождения функции распределения проходных цепей по длинам основана на наблюдении за изменением микроброуновской подвижности отрезков макромолекул при изменении температуры или же при растяжении ориентированных полимеров в области обратимых деформаций. Звенья цепей, участвующих в микроброуновском движении, вносят вклад в узкую компоненту ПМР-спектра; застеклованные области, как и кристаллические, определяют широкую компоненту. Динамическую гибкость макромолекул будем характеризовать отношением C_m : площади узкой компоненты к полной площади спектра. C_m равно весовой доле звеньев макромолекул, находящихся в высокомеханическом состоянии. Как показано в работах [3, 4], при рассмотрении механического стеклования,

Размеры элементов микроструктуры и разрывная прочность пленочных нитей, вытянутых до различных кратностей вытяжки

λ	T_B, K	σ_p, GPa	L^*, nm	r, nm	λ	T_B, K	σ_p, GPa	L^*, nm	r, nm
7	378	0,2	28	11,0	20	385	0,61	28	7,5
16	378	0,49	28	11,0	28	385	0,77	27	7,5

* L — величина большого периода.

т. е. торможения микроброуновского движения (уменьшение C_m) в результате обратимого растяжения полимера, в первом приближении можно пренебречь взаимодействием цепей в аморфных прослойках. Значительные отрезки макромолекул, соизмеримые с расстоянием между соседними кристаллитами, теряют подвижность при достижении критической степени распрямленности. По мере роста деформации ϵ сначала самые короткие, а затем более длинные цепи аморфных прослоек становятся механически застеклованными, поэтому зависимость $C_m(\epsilon)$ отражает распределение проходных цепей по длинам. Аналогичную информацию о распределении можно получить, не прибегая к растяжению полимера, а изменяя температуру. При повышении температуры (выше T_c) микроброуновское движение начинается прежде всего в самых изогнутых цепях, а затем все более распрямленные цепи проявляют кинетическую гибкость. Это приводит к нарастанию C_m в соответствии с существующей разнодлинностью цепей. Специальная проверка показала, что функция распределения по длинам, найденные этими способами, совпадают [5]. Второй метод предпочтительнее при изучении не полностью ориентированных объектов, так как при растяжении может произойти дополнительная ориентация образцов.

Рассмотрим систему идентичных аморфных участков. Пусть расстояние между концами (точками закрепления в кристаллитах) цепей, образующих эти участки, равно длине участка r , а контурная длина отдельной цепи — l . Тогда степень распрямленности данной цепи $\beta = r/l$. Наша цель — найти функцию распределения проходных цепей по длинам $W(l)$, такую, что $W(l)dl$ — есть доля цепей, длина которых лежит в интервале $l-l+dl$ при неизменной величине r . Непосредственно из ПМР-данных можно определить $W(l/r)$. Привязка к абсолютным размерам проходных цепей осуществляется при известных размерах аморфных прослоек и степени кристалличности образцов.

Функция распределения целей по длинам находится из уравнения [4]

$$C_m(T) = A \int_{l_{kp}}^{\infty} l W(l) dl, \quad (1)$$

где A — нормирующий множитель. Критическая длина цепи l_{kp} определяется соотношением

$$l_{kp}(T) = r/K(T) \quad (2)$$

Цепь теряет кинетическую гибкость при условии $\beta \geq K(T)$, где $K(T)$ — критическая степень распрямленности, зависящая от температуры T . Зависимость $K(T)$ рассчитана в ланжевеновском приближении [5]. Энергию активации микроброуновского движения, знание которой необходимо для расчета $K(T)$, находили из ПМР-данных по методу Хендрикsona и Брея [6]. Она равна 42 кДж/моль.

После дифференцирования уравнения (1) по температуре, являющейся параметром нижнего предела интеграла, получим

$$W(l) \Big|_{l=l_{kp}} = \frac{K^3(T)}{Ar^2} \left(\frac{dK}{dT} \right)^{-1} \frac{dC_m}{dT} \quad (3)$$

Использование формулы (3), возможно лишь при условии, что первоначальная структура образца при нагревании осталась прежней. Совпадение спектров ПМР, полученных до и после нагревания до наибольшей температуры опыта служит критерием того, что структура существенно не изменилась.

Экспериментальные зависимости $C_m(T)$ для всех изученных образцов приведены на рис. 1, а функция $K(T)$, полученная в результате расчета, изображена на рис. 2. Для нахождения $W(l)$ производные зависимостей $C_m(T)$ по температуре подставляли в уравнение (3) для разных температур, а, следовательно (согласно формуле (2)), для $l=l_{kp}$. На рис. 3, а представлены нормированные на единицу функции распределения проходных цепей по длинам для исследованных образцов. Ранее [5] были получены функции распределения для поликапроамида, имеющие вид трапеции, что теоретически объяснено в работе [7].

Определенные функции распределения для ПЭ отличаются от аналогичных функций для поликапроамида. В этом, вероятно, проявляется спе-

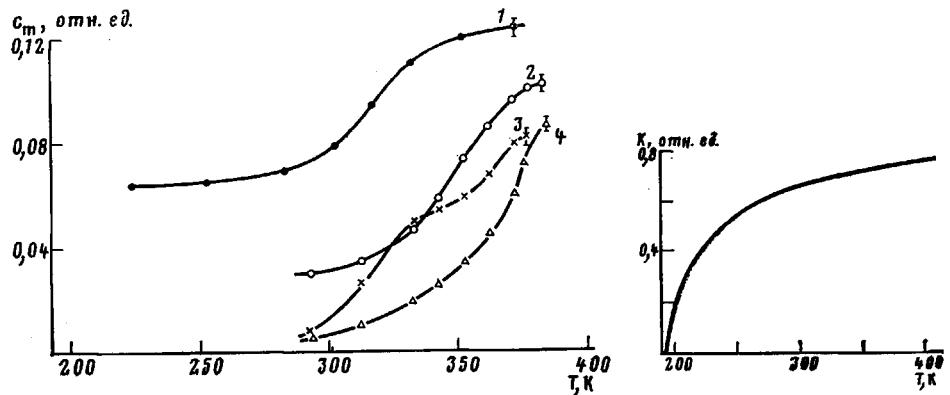


Рис. 1

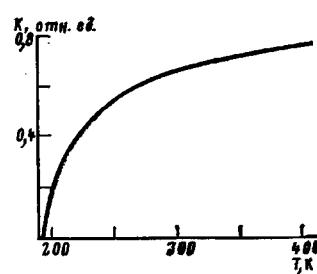


Рис. 2

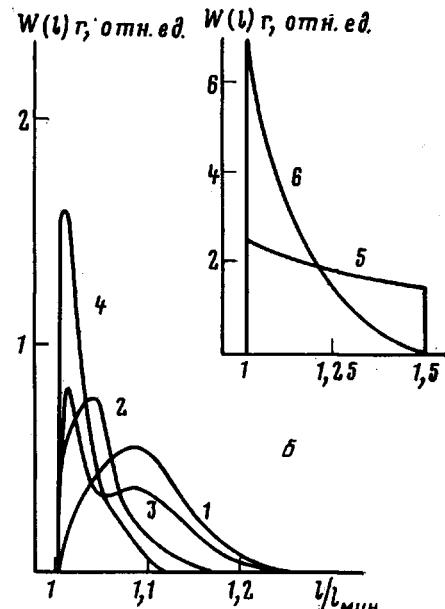
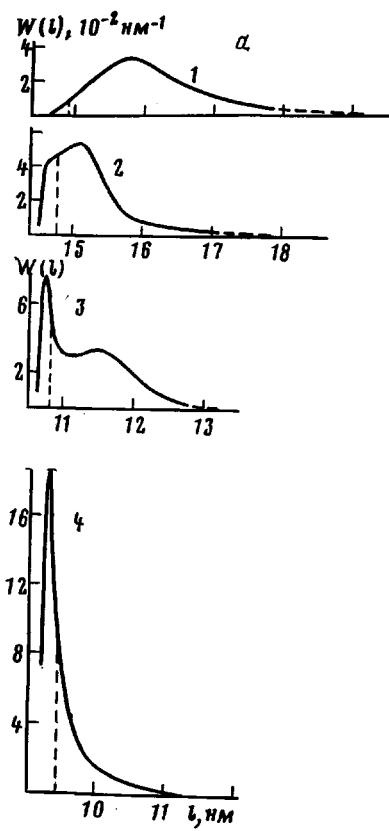


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость подвижной фракции от температуры для образцов ПЭ. Здесь и на рис. 3, а цифры у кривых 1–4 соответствуют разным образцам

Рис. 2. Изменение критической степени распрямленности с температурой для ПЭ
Рис. 3. Распределение макромолекул по длинам в аморфных прослойках ПЭ для разных образцов ПЭ (а) и изменение приведенной функции распределения $W(l)/l_{\min}$ от l/l_{\min} (б); 1–4 – экспериментальные данные при $\lambda=7$ (1), 16 (2), 20 (3) и 28 (4); 5, 6 – теоретические данные при $B=1$ и 4 соответственно

цифика указанных полимеров. Сопоставление $W(l)$ при разных λ показывает, что наблюдается закономерное изменение формы $W(l)$ для ПЭ с ростом λ . При этом число коротких цепей увеличивается, а число длинных – уменьшается. При $\lambda=20$ наблюдается слабо выраженная бимодальность распределения.

Качественно подобные изменения формы функции распределения сле-

дуют из простейшей теории [7, 8]. Учитывая изменение вероятности ориентации сегмента Δp (вперед — назад, $\Delta p \sim \lambda$) вдоль механического поля, $W(l)$ можно выразить

$$W(l) = \frac{Be^{-B(l-r)}}{1-e^{-B(l^*-r)}} \quad r \leq l \leq l^*, \quad (4)$$

где $B = \left(\frac{a}{m^2} + \frac{\Delta p}{2} \right) \frac{m}{r}$, a — численный коэффициент теории, m — длина

аморфной прослойки в сегментах, l^* — максимальная длина проходной цепи в аморфной прослойке.

На рис. 3, б в относительных единицах по оси абсцисс приведены расчетные и экспериментальные функции $W(l)$. Видно, что с увеличением λ $W(l)$ обогащается в области коротких и обедняется в области длинных

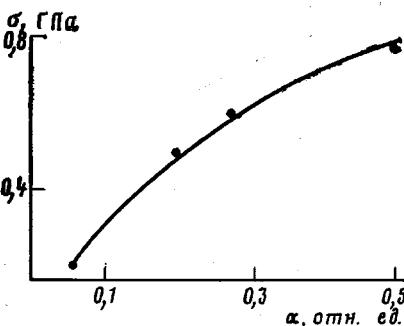
цепей. В то же время теоретические и экспериментальные кривые не совпадают. Это требует дальнейшего изучения обсуждаемых эффектов.

Зная $W(l)$, можно оценить, какую долю α от общего количества цепей в сечении аморфного участка составляют «несущие» цепи, определяющие прочность полимера. Предположим, что несущие цепи незначительно различаются по длинам, настолько, чтобы времена их жизни в соответствии с уравнением Журкова при действии внешней растягивающей силы отличались не более, чем на один-два порядка. Высокому модулю упругости полиэтиленовой цепочки [9] соответствует разница в длине

Рис. 4. Связь прочности ПЭ с количеством «загруженных» цепей

$\sim 2\%$. При таком определении несущими являются цепи, длина которых лежит в интервале от l_{\min} (наименьшая длина в распределении) до $1,02l_{\min}$. Их доля равна площади под функцией $W(l)$, ограниченной справа прямой $l=1,02l_{\min}$ (штриховая линия на рис. 3, а). Связь разрывной прочности полимера с долей несущих цепей в аморфных прослойках изображена графически на рис. 4. Эта зависимость отражает возрастание прочности с увеличением однородности загрузки самых коротких цепей. Исходя из упрощенных представлений, можно ожидать, что σ_p должна быть пропорциональна α . На самом деле наблюдается нелинейная связь между этими величинами. Отклонение от линейности может в какой-то степени явиться результатом произвола в определении несущих нагрузку цепей (разнодлинность 2%), но может также содержать информацию о деталях процесса упрочнения и разрушения полимеров.

Во-первых, при приложении разрывной нагрузки форма функции $W(l)$ в предразрывном состоянии может изменяться. За счет разрыва малого числа наиболее коротких цепей возможно увеличение доли фактически несущих нагрузку цепей [8, 10]. Кроме того, необходимо учесть и эффект «выскальзываивания» цепи из кристаллита, что также приводит к эффективному увеличению несущих цепей [8, 11]. В этом случае учет увеличения фактической величины α в предразрывном состоянии приведет к спрямлению кривой на рис. 4. Во-вторых, реальная надмолекулярная структура полимера может оказаться более сложной, чем модель, принятая при выводе формулы (3). В-третьих, исследованные образцы получены полупромышленным непрерывным методом. Возможно, что в процессе производства вносятся дополнительные дефекты (например, связанные с заметным числом разрывов цепей при ориентации до высоких кратностей вытяжки). Тем более, что аналогичные образцы, полученные в лабораторных условиях, имели более высокую прочность [12]. Наконец, можно ожидать, что физическая природа разрушения сложнее последовательного разрыва наиболее напряженных цепей [13].



Во всех случаях знание функций, описывающих разнодлинность цепей аморфных прослоек, является полезным для количественной характеристики физических и технологических процессов, приводящих к упрочнению полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1964. 560 с.
2. Gunier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-rays. N. Y.—L.: Wiley, 1955. 268 р.
3. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Куксенко В. С. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 144.
4. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 7, с. 2184.
5. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 67.
6. Hendrikson J. R., Bray P. J. J. Magnetic Resonance, 1973, v. 9, p. 341.
7. Будтов В. П., Терентьев Л. М., Виноградова Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 368.
8. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 187.
9. Sakurada J., Kaji K. J. Polymer Sci. C, 1970, № 31, p. 57.
10. Зайцев М. Г. Механика полимеров, 1981, № 6, с. 1104.
11. Будтов В. П., Воробьев В. П., Ганн Л. А., Мясников Г. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 24.
12. Ганн Л. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук, Л.: ОНПО «Пластполимер», 1983.
13. Журков С. Н. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3344.

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

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16.XII.1983

DEPENDENCE OF STRUCTURE OF NONCRYSTALLINE REGIONS OF POLYETHYLENE ON DRAW RATIO

*Yegorov Ye. A., Zhizhenkov V. V., Marikhin V. A.,
Myasnikova L. P., Gann L. A., Budtov V. P.*

Summary

The structure of noncrystalline (amorphous) regions of HDPE for samples having various draw ratio has been studied by PMR and small- and wide-angle X-ray diffraction methods. The functions of length distribution in amorphous part have a complicated form. With increase of multiplicity of draw ratio of distribution is displaced into the region of short (the most straightened) chains and its intensity is increased. An increase of the fraction of such tie molecules in amorphous regions explains the enhancing of strength of a polymer with stretching.