

УДК 541.64:539(2+3)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ В ПРЕДЕЛЬНО ВЫТАЯНУТОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П.

Исследовали причины прекращения ориентационной вытяжки ПЭВП при достижении предельных степеней удлинения. В процессе вытяжки при приближении к предельной степени удлинения образец мутнел, в нем образовывались полосы сброса, подобные наблюдаемым при растяжении низкомолекулярных твердых тел. Вблизи предельной степени удлинения при действии ориентирующей силы методом ПМР зарегистрировано практически полное подавление сегментальной подвижности цепей в аморфных областях. Это механическое стеклование трактуется как основная причина прекращения вытяжки и перехода к «твердотельному» механизму разрушения. Даны количественные оценки локальных нарушений сплошности, связанных с возникновением полос сброса.

Стремление добиться максимальных степеней удлинения гибкоцепных полимеров при ориентационной вытяжке с целью получения ультравысокопрочных и ультравысокомодульных пленок и волокон обусловливает практический интерес к причинам, ограничивающим предельно достижимую кратность вытяжки на определенном уровне, поскольку, как разрывная прочность, так и модуль упругости увеличиваются с ростом кратности вытяжки λ . Предельная кратность λ_p зависит от типа полимера, исходной надмолекулярной структуры и условий (в том числе температуры и скорости) вытяжки.

Высказываются разные предположения, объясняющие разрушение полимеров при ориентационной вытяжке при достижении λ_p . Во всех предположениях в явной или неявной форме звучит утверждение, что при вытяжке наряду с улучшением параллельной укладки длинноцепных молекул, приводящим к упрочнению материала, происходит разрушение ориентируемого полимера, особенно интенсивное на последних этапах вытяжки, приводящее к его разрыву [1]. Однако существуют разногласия по поводу того, как начинается процесс разрушения, где он локализован и какие элементы структуры затрагивает.

Так, в работе [2] на основании рентгенодифракционных оценок изменения геометрических параметров структуры сделан вывод о том, что растяжение сопровождается ростом дисперсии больших периодов (в основном вследствие возрастания дисперсии межкристаллитных аморфных прослоек), в результате чего одни аморфные прослойки оказываются нагруженными больше, чем другие, и начинают рваться при достижении определенного уровня ориентирующего напряжения. Автор работы [3] считает, что прекращение ориентационной вытяжки обусловлено накоплением в образце микротрещин, в первую очередь возникающих на концах микрофибрилл, поскольку концы микрофибрилл связаны между собой минимальным количеством проходных цепей и могут рассматриваться как точечные дефекты. В работе [4] сделан вывод о том, что возникновение субмикроскопических разрывов сплошности происходит при достижении таких степеней удлинения, когда исчерпаны возможности пластической деформации микрофибрillярной структуры, обусловленной проскальзыванием микрофибрилл друг относительно друга. Препятствием

для такого скольжения считают натянутые проходные межфибрillлярные молекулы.

Используя метод ПМР широких линий для изучения молекулярной подвижности в полимере, подвергаемом ориентационной вытяжке, авторы работы [5] также пришли к заключению, что разрыв ориентируемого образца происходит из-за потери способности к дальнейшей пластической деформации. Уменьшение податливости образца вызвано механическим стеклованием микроучастков, находящихся под действием ориентирующего напряжения. Было показано, что при достижении предельных степеней удлинения ориентирующее усилие возрастает настолько, что сегментальное движение практически полностью подавляется даже вблизи температуры плавления кристаллов. Таким образом, полимер переходит в стеклообразное состояние, и дальнейшая молекулярная перестройка в нем становится невозможной.

Цель настоящей работы — дальнейшее развитие и уточнение этих представлений и изучение локализации процессов разрушения при сопоставлении молекулярной подвижности с результатами исследования особенностей структуры предельно ориентированных полимеров.

«Твердотельный» характер деформации полимеров вблизи $\lambda_{\text{п}}$ наблюдался недавно экспериментально на предельно ориентированных пленках ПЭВП при использовании метода сканирующей электронной микроскопии [6]. Было показано, что хорошо известное явление побеления прозрачных пленок ПЭВП на предразрывной стадии вытяжки есть не что иное, как проявление характерной для любых твердых веществ моды пластической деформации — образования полос сброса.

Объектом исследования служили пленки ПЭВП с $M_w=9,86 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n=5-7$, толщиной ~ 50 мкм, спрессованные из порошка при 439 К и давлении 150 атм, а затем закаленные при 178 К. Пленки растягивали при 378 К в несколько стадий со скоростью 5 см/мин на лабораторной установке с локальным нагревом; на каждой стадии увеличивали ориентирующую нагрузку на образец. Так были получены образцы с различными λ . Максимальная вытяжка, которую удалось достигнуть, составляла $\lambda_{\text{п}}=30-32$. На предельных стадиях вытяжки образцы теряли прозрачность. Тонкую структуру ориентированных пленок изучали при помощи метода сканирующей электронной микроскопии, а молекулярную подвижность методом ПМР в интервале 170–378 К — на ненагруженных образцах. Кроме того, при 378 К (температура вытяжки) регистрировали спектры ПМР образцов, находящихся под напряжением, равным напряжению, прикладываемому на конечном этапе ориентационной вытяжки. Нагрузка вызывала уменьшение промежуточной компоненты в спектрах в 2,5–3 раза. При записи спектров ПМР ось ориентации образцов была перпендикулярна магнитному полю спектрометра.

Микрофотографии двух ориентированных пленок ПЭВП — прозрачной, вытянутой в 24 раза (образец I) и предельно вытянутой и побелевшей с $\lambda_{\text{п}}=30$ (образец II), приведены на рис. 1. Образцы I и II имели четко выраженную фибрillлярную структуру. Однако их структура, видная на микрофотографиях, оказывается существенно различной: образец II весь испещрен полосами сброса, пересекающими его в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки, и отстоящими друг от друга на $\sim 1,5$ мкм. Анализ микрофотографий, полученных при различной ориентации пленок по отношению к электронному зонду сканирующего микроскопа, а также микрофотографии расщепленных образцов позволили заключить, что процесс сбросообразования захватывает не только поверхность, но и весь объем полимера. По границам полос сброса в местах резкого перегиба микрофибрill видны образовавшиеся микротреции, объединяющиеся в некоторых местах в макротреции. В образце I полосы сброса не обнаруживаются и признаки разрушения на микрофотографиях не выявляются. Очевидно, интенсивный процесс разрушения начинается лишь при $\lambda > 24$ (при выбранных температуре и режиме вытяжки). Полосы сброса являются крупномасштабными дефектами и determinируют процесс разрушения образца при дальнейшей вытяжке.

На рис. 2 в качестве примера представлены спектры ПМР образцов I и II, снятые при разных температурах без нагрузки; они дают представление о том, как меняется молекулярная подвижность ПЭ во всем

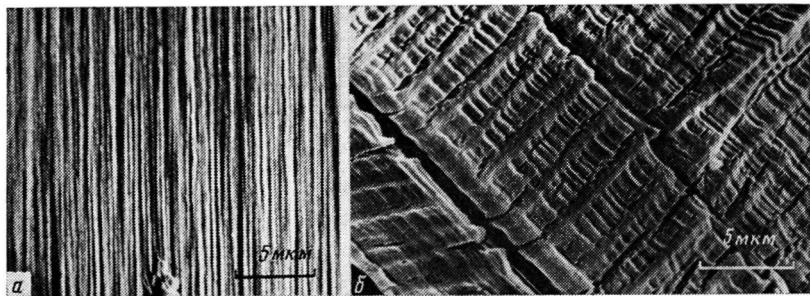


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленки ПЭ, вытянутой в 24 (а) и в 30 раз, побелевшей при вытяжке (б)

температурном интервале. Как сами спектры образца I, так и характер их изменения с температурой практически не отличаются от приводимых ранее в литературе [7] для ориентированного ПЭ: с повышением температуры спектры сужаются и в них увеличивается доля промежуточной компоненты, связанной с сегментальным движением цепей в аморфных областях. Характерной особенностью спектров образца II является, во-первых, гораздо меньшая доля промежуточной компоненты при всех температурах, во-вторых (что было неожиданно), присутствие в спектре интенсивной, очень узкой компоненты шириной $<10^{-5}$ Тл. Наличие узкой компоненты свидетельствует либо о появлении в образце низкомолекулярной жидкости, либо об очень резком усилении подвижности отдельных сегментов макромолекул на последнем этапе вытяжки. Концентрация протонов c_y , участвующих в таком жидкокаподобном движении, составляет $2,3 \pm 0,3\%$ от общего числа протонов в образце. Нагрузка не влияет на узкую компоненту.

Слабую узкую компоненту наблюдали ранее в спектрах ориентированного ПЭ при температурах не ниже комнатной [7, 8], с повышением температуры она нарастала. В наименее плотно упакованных неориентированных ПЭ узкую компоненту наблюдали при более низких температурах, но не ниже 253 К [9].

Для образца II поведение узкой компоненты существенно отличается: она появляется при 190 К, нарастает при повышении температуры до 270 К, а далее остается неизменной. Таким образом, на последних стадиях ориентационной вытяжки в ПЭ возникают молекулярные фрагменты, подвижность которых принципиально отличается от подвижности макромолекул ПЭ, не находившегося в предразрывном состоянии. Как оказалось, чем гуще сеть полос сброса в образце, тем интенсивнее узкая компонента в его спектре. Логично допустить, что узкая компонента связана именно с появлением полос сброса; поэтому выяснение ее природы небезинтересно с точки зрения исследования процесса, приводящего к прекращению ориентационной вытяжки и разрушению.

Связывать узкую компоненту с продуктами термодеструкции бессмысленно, концентрация этих продуктов на много порядков ниже, чем c_y [10]. Можно допустить, что узкая компонента обусловлена одной из двух причин: либо сорбией поверхностью разрушения влаги из воздуха, либо значительным возрастанием подвижности полимерных цепей, оказавшимся, подобно «гресничкам», на поверхности разрушения. Первое предположение не является абсурдным: разорванные цепи могут иметь на концах кислородсодержащие группы, что определяет гидрофильность поверхности разрушения, а температура плавления мелких кластеров льда может понижаться на многие десятки градусов [11]. Тот факт, что неполярный полимер может стать гидрофильным после разрушения, был доказан экспериментально для фторзамещенного аналога ПЭ — для ПТФЭ. После механодеструкции (осуществляемой сверлением образцов в жидком азоте) в спектре ПТФЭ наблюдалась узкая линия, соответствующая ЯМР-поглощению протонов. Линия сохранялась узкой при низких темпе-

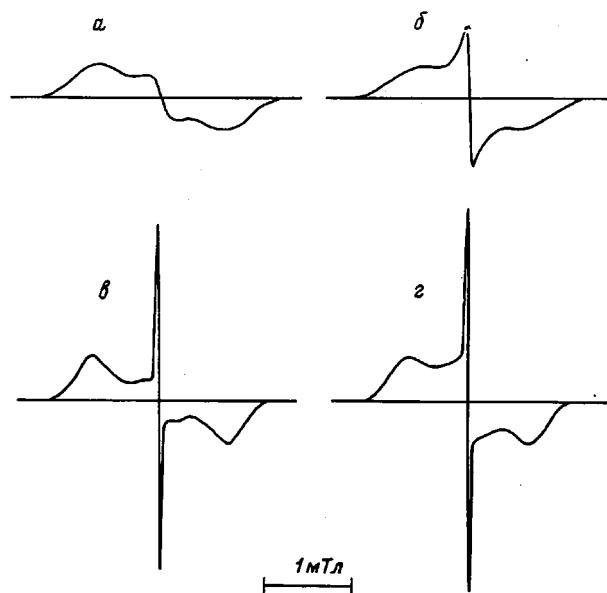


Рис. 2. Спектры ПМР образцов I (а, б) и II (в, г) при комнатной температуре (а, в) и при 378 К (б, г). Масштаб развертки указан в единицах магнитной индукции

ратурах. Исходный ПТФЭ протонов не содержал, протоны в стружке могли появиться только в результате контакта с влагой воздуха.

Наличие воды в образце II подтверждают прямые измерения: в ИК-спектре образца II обнаружена линия 3350 см^{-1} , характерная для воды, в спектре прозрачных образцов эта линия отсутствовала¹. Однако, согласно ИК-данным, концентрация молекул воды в образце II была $<8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т. е. протоны воды составляли $<0,2\%$ от общего числа протонов в образце, что на порядок меньше экспериментально замеренного значения c_y . Следовательно, узкая компонента в основном связана не с низкомолекулярными примесями, а с оборванными цепями — «ресничками» на поверхности внутренних трещин. Большая подвижность «ресничек» по сравнению с провисающими цепями в объеме полимера обусловлена, по-видимому, большим свободным объемом, незакрепленностью одного конца цепи и, возможно, пластифицирующим действием сорбированной влаги.

При сопоставлении электронно-микроскопических и ПМР-данных можно оценить степень нарушения сплошности полимера при сбросообразовании. Будем относить «реснички» только к поверхностям разрушения, тогда по величине c_y нетрудно оценить суммарную площадь S образовавшихся новых поверхностей. Примем, что разрушение происходит по аморфным прослойкам, средняя длина проходной цепи l равна (с учетом провисания) 50 группам CH_2 , эффективное сечение цепи ПЭ $s=2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, тогда S , отнесенная к 1 г полимера, составит

$$S = \frac{2c_y s N_A}{lm} \simeq 8 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г} = 8 \cdot 10^{12} \text{ мкм}^2/\text{г},$$

где N_A — число Авогадро, m — ММ группы CH_2 , а число разрывов цепей, усредненное по образцу

$$n = \frac{c_y N_A}{lm} = 2 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$$

¹ Авторы благодарят А. Е. Чмеля за снятие ИК-спектров.

Как видно, разрушение из-за образования полос сброса очень велико; концентрация разрывов, например, близка к той, которую имеет твердый полимер в предразрывном состоянии [12], следовательно, в отдельных местах при достижении λ_p полимер практически превращается в пористое тело, что определяет его дальнейшее механическое поведение. Степень дефектности образца, естественно, должна зависеть от густоты сетки полос сброса; будем характеризовать ее суммарной длиной L всех полос сброса в 1 г полимера. Эту величину легко найти. В двух измерениях полосы отстоят друг от друга на 1,5 мкм, в третьем — пересекают весь образец (рис. 1, б), отсюда с учетом плотности ПЭ $L=4,5 \cdot 10^7$ см/г = $=4,5 \cdot 10^{11}$ мкм/г. Относительное разрушение при сбросообразовании можно характеризовать величинами $S/L=18$ мкм²/мкм или $n/L=4,5 \cdot 10^{11}$ мкм⁻¹. Это означает, что при продвижении полосы сброса на 1 мкм поверхность разрушения увеличивается на 18 мкм², а количество разрывов на $4,5 \cdot 10^{11}$. Таково деструктирующее действие этих специфических линейных дефектов. Возникает основной вопрос: что приводит к сбросообразованию, почему это явление носит пороговый характер — обнаруживается в узком интервале деформаций (зависящем от температуры и скорости растяжения)? Появление полос сброса и связанное с ним растрескивание материала вызвано локальными сжимающими ударными нагрузками, возникающими вследствие высвобождения упругой энергии при разрыве отдельных микрофибрилл [13, 14]. Такая ситуация возможна только в твердом, но не в высокоэластическом теле.

Следовательно, несмотря на высокую температуру необходимым условием и первопричиной лавинообразного квазихрупкого разрушения полимера вблизи λ_p является механическое стеклование под действием ориентирующей силы. Как свидетельствуют данные ПМР, при 378 К в предельно вытянутом ПЭ при действии растягивающей силы микроброуновское движение цепей практически полностью заторможено: доля промежуточной компоненты в спектре не превышает 3%. Очевидно, это тот предел, при достижении которого проявляется твердотельный характер разрушения.

Не вызывает сомнений концепция, высказанная в работах [1, 12], согласно которой λ_p определяется конкуренцией двух процессов — упрочнением полимера по мере вытяжки и накапливанием дефектов в соответствии с кинетической теорией прочности [15]. Но и здесь необходимо учитывать, что вблизи λ_p полимер переходит в качественно новое состояние — стеклообразное, и напряжение на нем возрастает при заданной скорости вытяжки гораздо более резко по сравнению с незастеклованным материалом. Отсюда создается впечатление порогового характера процесса разрушения при достижении λ_p . Очевидно, что явление механического стеклования необходимо принимать во внимание при разработке технологических процессов упрочнения гибкоцепных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 1. С. 137.
2. Slutsker L. I., Utevskij L. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 5. P. 805.
3. Peterlin A. // Internat. J. Fracture. 1975. V. 11. № 5. P. 761.
4. Marichin V. A., Mjasnikova L. P. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. № 58. P. 97.
5. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Петрухина Т. М. // Механика полимеров. 1973. № 1. С. 387.
6. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбаэр З. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2107.
7. Olf N. G., Peterlin A. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 11. P. 3108.
8. Hyndman D., Origlio G. F. // J. Polymer Sci. 1959. V. 39. № 135. P. 556.
9. Nakafuku C., Taki S., Takemura T. // Polymer. 1973. V. 14. № 11. P. 589.
10. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. 328 с.
11. Вензель Б. И., Егоров Е. А., Жиженков В. В., Клейнер В. Д. Инж.-физ. журн. 1985. Т. 48. № 3. С. 461.
12. Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Карбоцепные полимеры // Под ред. Платэ Н. А., Козлова П. В. М., 1977. С. 154.

13. *Перцев Н. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбайэр Э.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1438.
14. *Kausch H. H.* Polymer Fracture. N. Y., 1978. 332 p.
15. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.

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

Поступила в редакцию
8.VIII.1985

**MOLECULAR MOBILITY AND FRACTURE PROCESSES IN MAXIMALLY
STRETCHED HIGH DENSITY POLYETHYLENE**

Yegorov Ye. A., Zhizhenkov V. V., Marikhin V. A., Mysnikova L. P.

S u m m a r y

The reasons of stopping of orientational stretching of HDPE after attaining the maximal elongation degrees have been studied. In the process of stretching with approximation to the maximal elongation degree a sample becomes turbid and the distinct kink bands are formed alike those observed during stretching of low-molecular solids. In the vicinity of the maximal elongation degree under the action of the orientating force practically total depression of the segmental mobility of chains in amorphous regions is registered by PMR method. This mechanical glass transition is interpreted as the main reason of cessation of elongation and transition to «solid» fraction mechanism. The quantitative evaluations of local disturbances of continuity related with appearance of kink bands are given.