

УДК 541.64:539.3

**СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ОБРАЗОВАНИЕМ КРЕЙЗОВ  
И ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ  
СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ  
В ЖИДКОЙ СРЕДЕ**

Ефимов А. В., Валиотти Н. Н., Сухов Ф. Ф., Дакин В. И.,  
Бакеев Н. Ф.

Исследовано влияние химической сшивки, инициируемой облучением, на деформацию ПЭВП в жидкой среде. Эффективность действия жидкой среды, оцениваемая по величине снижения предела вынужденной эластичности полимера, уменьшается по мере увеличения дозы облучения. Этот эффект обусловлен уменьшением вклада образования крейзов в деформацию ПЭВП с увеличением плотности сшивки.

Известно, что воздействие жидких сред может вызвать значительное снижение механических характеристик деформируемых полимеров [1–3]. Установлено, что изменение механических свойств полимеров при совместном действии напряжений и жидких сред обусловлено образованием специфических микротрецин — крейзов. Стенки таких микротрецин соединяют тонкие, диаметром 5–50 нм, разобщенные в пространстве тяжи ориентированного полимерного материала. Образование микротрецин предшествует, как правило, процессу разрушения полимерного материала, деформируемого в жидкой среде. Поэтому большое значение приобретает информация о связи процессов зарождения и роста указанных микротреций со структурными параметрами полимера. В настоящей работе исследовано влияние пространственной молекулярной сетки на деформацию кристаллического полимера — ПЭВП в жидкой среде.

Использовали образцы ПЭВП с  $M_w = 1,15 \cdot 10^5$ , толщиной 100 мкм, степень кристалличности по данным ДСК составляет 70%. Сеточная структура ПЭВП была создана облучением образцов в гелии при комнатной температуре на источнике  $^{60}\text{Co}$ . После облучения образцы отжигали в течение 5 ч при  $115^\circ$  в атмосфере гелия. Условия облучения приведены в работе [4]. Количество отрезков цепи между сшивками в  $1 \text{ см}^3$  полимера  $N$  рассчитывали по формуле  $N = EN\lambda\rho/3RT$ , где  $\rho$  — плотность ПЭВП,  $N_A$  — число Авогадро,  $E$  — равновесный модуль упругости полимера, определенный при  $145^\circ$ . При дозах облучения 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 МГр значение  $E$  составляет соответственно 0,165; 0,27; 0,56; 0,96; 1,35 МПа. Величина  $N \cdot 10^{-10}$ , характеризующая степень сшивания полимера, равна 1,2; 2; 4,3; 7,3; 10,2 цепей/ $\text{см}^3$ . Этому отвечает содержание гель-фракции 20, 43, 57, 78, 80%. По данным ДСК степень кристалличности мало изменяется после облучения ПЭВП дозами до 1,0 МГр. Измерения химических свойств образцов ПЭВП на воздухе и в контакте с жидкой средой проводили на испытательной машине «Инстрон» при  $30^\circ$ . Изменение объема полимера при растяжении оценивали по формуле  $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{lS - l_0S_0}{l_0S_0}$ , где  $l_0$  и  $S_0$  — расстояния между метками и площадь поперечного сечения образца до растяжения,  $l$  и  $S$  — соответствующие характеристики образца после растяжения до определенной степени удлинения,  $V_0$  — объем недеформированного образца.

Малоугловые фоторентгенограммы пленок ПЭВП были получены на установке с использованием точечной коллимации пучка. Структуру растянутых в жидкой среде образцов ПЭВП изучали также с помощью камеры КРМ-1 со щелевой коллимацией пучка. Угловое разрешение составляло  $4$  угл. мин. Образцы для структурных исследований готовили следующим образом. Пленки полимера растягивали в жидкой среде до определенной степени удлинения, а затем после релаксации напряжения и удаления жидкой среды помещали в зажимы, которые удерживали полимер при постоянной величине деформации. Образцы, закрепленные в зажимах, использовали для получения фоторентгенограмм и для дифрактометрических исследований.

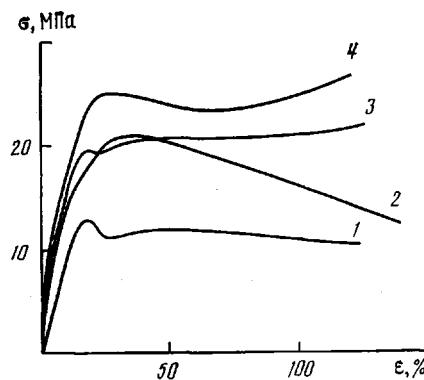


Рис. 1

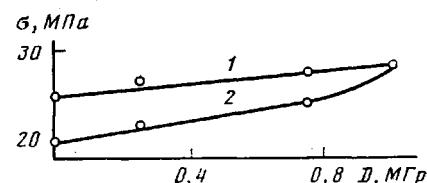


Рис. 2

Рис. 1. Деформационные кривые ПЭВП, необлученного (1, 2) и облученного дозой 1 МГр (3, 4), растягиваемого со скоростью 10 %/мин, в МЭК (1, 3) и на воздухе (2, 4)

Рис. 2. Зависимость  $\sigma_{\text{вэ}}$  ПЭВП, деформируемого со скоростью 100 %/мин на воздухе (1) и в МЭК (2) от дозы облучения  $D$

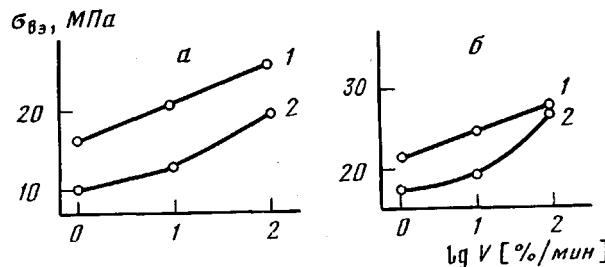


Рис. 3. Зависимость  $\sigma_{\text{вэ}}$  от скорости растяжения на воздухе (1) и в МЭК (2) образцов ПЭВП, необлученных (а) и облученных дозой 1,0 МГр (б)

На рис. 1 представлены деформационные кривые необлученных и спищих образцов ПЭВП, растягиваемых на воздухе и в метилэтилкетоне (МЭК). При растяжении в жидкой среде снижаются предел вынужденной эластичности  $\sigma_{\text{вэ}}$  и уровень напряжений, при котором происходит дальнейшее развитие деформации полимера. Ранее было показано, что данный эффект обусловлен зарождением и прорастанием через поперечное сечение образца ПЭВП, растягиваемого в жидкой среде, системы микротрещин — крейзов [5, 6]. Создание пространственной сетки приводит к заметному увеличению  $\sigma_{\text{вэ}}$  ПЭВП, деформируемого на воздухе и в жидкой среде. При этом эффективность действия жидкой среды, оцениваемая по величине относительного уменьшения  $\sigma_{\text{вэ}}$ , снижается по мере увеличения дозы облучения ПЭВП, т. е. с увеличением концентрации узлов сетки (рис. 1, 2).

На рис. 3 представлены зависимости  $\sigma_{\text{вэ}}$  исходного образца ПЭВП и полимера, облученного дозой 1,0 МГр, растянутых на воздухе и в МЭК, от скорости деформирования. Видно, что уменьшение эффективности действия жидкой среды наиболее заметно при высоких скоростях деформирования ПЭВП. Например, для образца ПЭВП, облученного дозой 1,0 МГр, при скорости деформирования 100 %/мин значения  $\sigma_{\text{вэ}}$  на воздухе и в МЭК практически совпадают (рис. 3, б).

Для выяснения причин наблюдаемого эффекта были сопоставлены закономерности развития деформации неспищих и спищих образцов ПЭВП. Исходные образцы ПЭВП, а также образцы, облученные дозами менее 0,5 МГр, при скоростях растяжения 10–100 %/мин деформируются на воздухе с образованием шейки. Деформация на воздухе образцов ПЭВП, облученных дозами 0,75 и 1,00 МГр, происходит более однородно и не сопровождается локальным сужением рабочей части растягиваемого об-

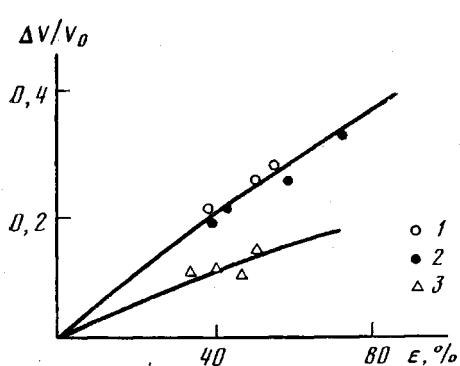


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость приращения объема от величины относительной деформации для образцов ПЭВП, необлученных (1) и облученных дозами 0,25 (2) или 1,0 МГр (3), растягиваемых в МЭК со скоростью 10 %/мин

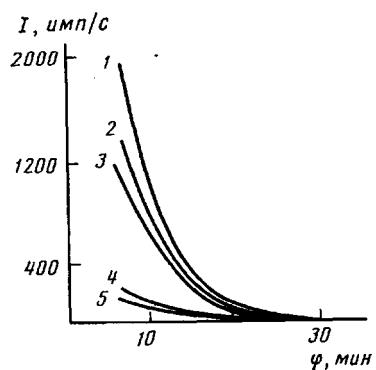


Рис. 5

Рис. 5. Меридиональное распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для образцов ПЭВП, необлученных (1) и облученных дозами 0,25 (2); 0,50 (3); 0,75 (4) и 1,00 МГр (5), растянутых в МЭК на 60%

разца. При растяжении на воздухе как исходного, так и спицтого ПЭВП не происходит значительного изменения объема полимера. В то же время при растяжении ПЭВП в жидкой среде образуются крейзы.

Для исходного и спицтых образцов ПЭВП, растягиваемых в жидкой среде, был определен вклад деформации крейзообразования в общую деформацию полимера. Ранее было показано, что неупругая деформация  $\varepsilon$  ПЭВП в жидкой среде является суммой двух составляющих — деформации крейзообразования  $\varepsilon_k$  и деформации сдвига  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_c$ . Соотношение между вкладами двух механизмов может быть определено по зависимости приращения объема образца полимера  $\Delta V/V_0$  от относительной деформации путем оценки тангенса угла наклона графика этой функции [6]. Деформация крейзообразования не сопровождается поперечной контракцией полимерного образца, так что  $\varepsilon_k = \Delta V/V_0$  и вклад крейзообразования в общую деформацию полимера определяется из соотношения  $\frac{d\varepsilon_k}{d\varepsilon} = \frac{d(\Delta V)}{V_0 d\varepsilon}$ .

На рис. 4 представлены зависимости приращения объема исходного и спицтых образцов ПЭВП, растягиваемых в МЭК, от величины относительной деформации. Видно, что данная зависимость для необлученного образца ПЭВП, растягиваемого в жидкости, в области  $\varepsilon = 0 - 60\%$  линейна и тангенс угла наклона  $\sim 0,5$ . Это означает, что процесс крейзообразования ответствен за 50% деформации необлученного полимера в жидкой среде. Оказалось, что для облученных образцов ПЭВП, концентрация узлов пространственной сетки в которых не превышает  $4 \cdot 10^{19}$  цепей/ $\text{см}^3$  (доза облучения менее 0,5 МГр), соотношение двух механизмов деформации мало изменяется по сравнению с исходным полимером. Однако для образцов ПЭВП, характеризующихся более высокой плотностью узлов пространственной сетки, наблюдается уменьшение вклада крейзообразования в общую деформацию. Например, для образцов ПЭВП, облученных дозой 1,0 МГр, растягиваемых в МЭК, тангенс угла наклона графика функции  $\Delta V/V_0$  от  $\varepsilon$  (рис. 4, кривая 3) уменьшается до 0,2–0,25, т. е. вклад крейзообразования в общую деформацию для таких образцов составляет 20–25%.

Эти результаты согласуются с данными, полученными при исследовании растянутых в жидкости спицтых образцов ПЭВП методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Образование микротрещин при растяжении ПЭВП в жидкой среде существенно увеличивает интенсивность малоуглового рассеяния по сравнению с недеформированным полимером. Малоугловые рентгенограммы исходного и спицтых образцов ПЭВП, пред-

варительно растянутых в жидкой среде, качественно сходны между собой и характеризуются интенсивным меридиональным рефлексом, а также штриховым рефлексом, вытянутое в экваториальном направлении [7]. Рассеяние в виде «штриха», вытянутое в экваториальном направлении, обусловлено системой разобщенных в пространстве фибрill, соединяющих стенки микротреции. Интенсивность экваториального рассеяния при прочих равных условиях пропорциональна количеству фибрillизованного полимерного материала, заполняющего микротреции [7, 8]. Меридиональное рассеяние вызвано микротрециями, расположеннымими преимущественно перпендикулярно направлению растяжения; полагают, что его интенсивность пропорциональна общей поверхности стенок микротреций, приходящейся на единицу объема полимерного образца [9, 10].

Для образцов ПЭВП, облученных дозами 0,75 и 1,0 МГр, растянутых в жидкой среде, интенсивность как меридионального, так и экваториального рассеяния существенно ниже по сравнению с растянутыми в жидкости необлученным ПЭВП, а также образцами полимера, облученными дозами <0,5 МГр. На рис. 5 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами при съемке в меридиональном направлении для несшитых и сшитых образцов ПЭВП, растянутых в МЭК на 60%. Это различие отражает существенно меньший вклад крейзообразования в общую деформацию при растяжении в жидкой среде образцов ПЭВП, облученных дозами >0,5 МГр по сравнению с необлученными образцами и образцами полимера, характеризующимися более низкой концентрацией узлов сетки.

Известно, что вынужденно-эластические деформации кристаллических полимеров на воздухе, происходящие без нарушения сплошности материала, в значительной степени необратимы. В то же время образцы стеклообразных и кристаллических полимеров, растянутые в жидкой среде с образованием микротреций, обладают способностью к восстановлению своих исходных размеров после снятия нагрузки и удаления жидкой среды [2, 11, 12]. Для исходного и сшитых образцов ПЭВП, растянутых до относительной деформации  $\epsilon = 115\%$ , были определены величины усадки  $\frac{\epsilon - \epsilon_{ост}}{\epsilon}$ , где  $\epsilon_{ост}$  — остаточная деформация образца полимера после его

растяжения до величины  $\epsilon$ , последующего снятия нагрузки, удаления жидкой среды и релаксации в свободном состоянии в течение 1 ч. Полученные значения усадки после растяжения со скоростью 10%/мин на воздухе (в числителе) и в МЭК (в знаменателе) при 30° в зависимости от дозы облучения  $D$  приведены ниже.

$D, \text{ МГр}$	0	0,10	0,25	1,0
Усадка, %	50/87	52/90	58/90	61/74

Как видно, усадка необлученных и сшитых образцов ПЭВП, предварительно растянутых на воздухе, не превышает 55–60%. Усадка образцов ПЭВП, растянутых на воздухе, несколько возрастает с увеличением степени сшивки. В то же время исходные образцы ПЭВП, а также образцы полимера, облученные дозой <0,5 МГр, деформация которых в жидкости характеризуется относительно высоким вкладом крейзообразования, практически полностью восстанавливают свои размеры после растяжения в МЭК и последующей усадки. Однако для образцов ПЭВП, облученных более высокими дозами 0,75 и 1,0 МГр, наблюдается уменьшение усадки после деформирования в жидкой среде. Очевидно, это связано с уменьшением вклада крейзообразования, наблюдаемое при растяжении в жидкости образцов ПЭВП, характеризующихся достаточно высокой концентрацией узлов сетки.

Таким образом, увеличение густоты пространственной сетки приводит к уменьшению способности ПЭВП к образованию крейзов при растяжении в жидкой среде. Это в свою очередь обуславливает уменьшение эффективности действия жидкой среды на полимер, оцениваемой по величине уменьшения  $\sigma_{ss}$  и уровня напряжений, при котором происходит дальнейшее развитие деформации полимера.

Уменьшение способности к образованию крейзсов с увеличением густоты шивки ПЭВП можно объяснить следующим образом. Процесс зарождения и роста микротрешин сопровождается высоколокализованной деформацией полимерного материала, приводящей к образованию разобщенных в пространстве фибрилл, диаметром десятки ангстрем. Этот процесс должен приводить к существенной модификации сеточной структуры спитого полимера. Например, следует ожидать разрыва отрезков цепи между шивками при образовании высокоразвитой поверхности фибрилл [3]. При достаточно высокой плотности узлов пространственной сетки ПЭВП энергия разрыва цепей при фибрillизации может вносить значительный вклад в работу образования крейзов. Это приводит к значительному росту напряжения крейзообразования в спитых образцах ПЭВП по сравнению с неспитым полимером. В то же время процессы пластической деформации, происходящей без нарушения сплошности материала, по-видимому, менее чувствительны к наличию пространственной сетки в полимере. Для образцов ПЭВП, характеризующихся достаточно высокой плотностью узлов пространственной сетки, напряжение крейзообразования при растяжении в жидкой среде превышает напряжение развития сдвиговой деформации. При растяжении в жидкой среде таких образцов преобладает сдвиговая деформация, происходящая без нарушения сплошности полимерного материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 190 с.
3. Crazing in Polymer. Advances Polymer Sci. 1983. V. 52/53. P. 1.
4. Егорова З. С., Дакин В. И., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2117.
5. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690.
6. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 642.
7. Ефимов А. В., Валиotti Н. Н., Дакин В. И., Озерин А. Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 963.
8. Parades E., Fischer E. W. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.
9. Tang Ming Ja, Fellers // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 2215.
10. Brown H. R., Kramer E. J. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1981. V. 19. № 3. P. 487.
11. Ефимов А. В., Лапшин В. И., Фаргунин В. И., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 1361.
12. Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Занегин В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1361.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
22.V.1987

#### RELATIONSHIP BETWEEN CRAZES FORMATION AND SHEAR STRAIN UNDER STRETCHING OF CROSSLINKED HIGH DENSITY POLYETHYLENE IN LIQUID MEDIUM

Yefimov A. V., Valiotti N. N., Sukhov F. F., Dakin V. I., Bakeev N. F.

#### Summary

The effect of irradiation-induced chemical crosslinking on HDPE strain in liquid medium has been studied. The efficiency of the liquid medium action evaluated from the value of decrease of the forced rubberlike elasticity limit is decreased with increasing of the irradiation dose. This effect is related with a decrease of the contribution of crazes formation into the HDPE strain with increasing of the crosslinking density.