

УДК 541.64:539.3

**ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА
СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕН — ПОЛИСТИРОЛ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ УСЛОВИЙ ИХ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ**

Красникова Н. П., Котова Е. В., Кечекьян А. С., Борисенкова Е. К.,
Антипов Е. М., Купцов С. А., Пельцбаэр З., Древаль В. Е.

Изучено влияние ориентационной вытяжки на структуру и деформационно-прочностные свойства волокнистого, самоармированного материала, полученного продавливанием через капилляр расплава смеси 30 вес.% линейного ПЭ с ПС. Установлено, что вытяжка в интервале температур T_c ПС — $T_{\text{пл}}$ ПЭ приводит к увеличению прочности материала в твердом состоянии, при этом максимальная прочность достигается в результате 13-кратной вытяжки при 120°. Проведены рентгеноструктурные исследования композиций, подвергнутых температурной обработке.

В последнее время значительное внимание уделяется изучению смесей несовместимых полимеров, способных к самоармированию в процессе деформирования [1—4]. Так, при продавливании расплава смеси через узкие капилляры полимер, являющийся дисперсной фазой, образует на выходе из капилляра ультратонкие волокна, ориентированные вдоль оси капилляра. После экструзии материал обычно подвергают дополнительной ориентационной вытяжке для улучшения его механических свойств. Цель настоящей работы — исследование особенностей структуры и деформационно-прочностных свойств сформированных таким образом экструдатов несовместимых полимеров на примере модельной смеси ПЭ — ПС и изучение влияния на эти характеристики материала условий дополнительной ориентационной вытяжки и изометрического отжига.

Изучали смесь полученного эмульсионной полимеризацией ПС ($M=4,5 \cdot 10^5$) с 30 вес.% линейного ПЭ ($M=2,9 \cdot 10^4$). Смесь готовили путем смешения порошков ПС и ПЭ в этаноле с последующим его испарением. Характеристики полимеров, методика приготовления образцов на капиллярном вискозиметре КВПД-2 приведены в работе [3]. Продавливание проводили при напряжении сдвига $2,5 \cdot 10^4$ Па при 180° с использованием капилляра диаметром $3,0 \cdot 10^{-3}$ м и длиной $9,6 \cdot 10^{-2}$ м, т. е. формование образцов осуществляли в области развитого волокнообразования ПЭ в матрице ПС [3]. Ориентационную вытяжку экструдатов проводили на вискозиметре растяжения ВРПС [5] при постоянной скорости деформации $2,0 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ в глицериновой ванне при 110—155°. После достижения заданной величины деформации образец мгновенно фиксировали в специальных зажимах, быстро (за 1—2 с) извлекали из ванны и охлаждали водой. Деформационно-прочностные свойства определяли на разрывной машине FPZ-10 (ГДР) при комнатной температуре и скорости растяжения 10 мм/мин.

Структурные исследования проводили с помощью рентгеновского анализа в больших углах дифрактометрическим и фотометодом. Исходную и конечную структуру образцов, прошедших соответствующую обработку, регистрировали по рентгенограммам, полученным на установке ИРИС-3,0 при комнатной температуре (СuK α , никелевый фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы в больших углах в широком температурном интервале получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0 (излучение СuK α). Монокроматизацию характеристического излучения осуществляли с помощью изогнутого моноокристалла кварца [6]. В случае изометрической съемки длину ориентированных образцов фиксировали с помощью металлической рамки с зажимами. Для проведения температурных исследований использовали специальную термоприставку [7], обеспечивающую точность поддержания температуры $\pm 0,5^\circ$. Морфологию образцов изучали путем фотографирования срезов, а также отмытых от ПС растворителем образцов в оптическом микроскопе «Opton» и в сканирующем микроскопе JSM-35.

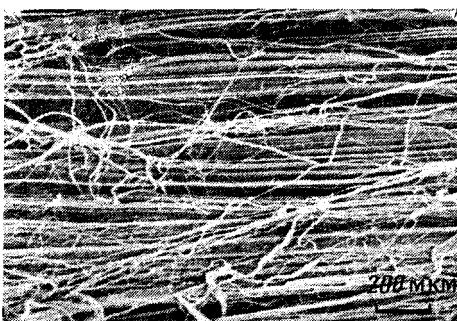


Рис. 1

Рис. 1. Микрофотография отмытых от ПС волокон ПЭ

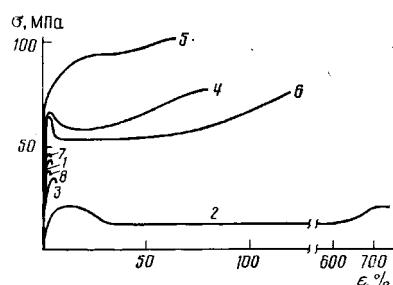


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость напряжения, рассчитанного на начальное сечение образца, от деформации при 23° для невытянутых индивидуальных ПС (1), ПЭ (2) и смеси ПЭ – ПС (3), а также для вытянутых ($\lambda=7$) смесей при 110 (4), 120 (5), 126 (6), 135 (7) и 155° (8)

На рис. 1 представлена типичная микрофотография экструдата смеси ПЭ – ПС после отмычки матрицы ПС. ПЭ образует волокна диаметром 1–10 мкм (средний диаметр 6,8 мкм при доверительной вероятности 0,95).

Экструдат индивидуального ПС при механических испытаниях разрушается хрупко, а ПЭ вытягивается с образованием шейки до 700% (рис. 2). Экструдат смеси, не подвергнутый ориентационной вытяжке, разрушается хрупко при деформации, составляющей несколько процентов, подобно образцу индивидуального ПС, а его прочность (35 МПа) даже несколько ниже прочности ПС (45 МПа). Таким образом, наличие волокон ПЭ в матрице ПС само по себе не приводит к изменению механических свойств ПС. Ориентационная вытяжка экструдатов смесей может изменять их деформационно-прочностные характеристики в зависимости от температуры и кратности вытяжки $\lambda=l/l_0$, где l_0 – начальная, а l – конечная длина образца. При вытяжке выше $T_{\text{пл}}$ исследуемого ПЭ (128°) механические свойства материала близки к свойствам невытянутого экструдата смеси ПЭ – ПС. Вытяжка в интервале температур $T_{\text{с пс}} - T_{\text{пл}}$ приводит к образованию материала, способного к большим деформациям (120%), что сопровождается и увеличением его прочности. Подобное поведение в случае ориентированной смеси ПП – ПС, содержащей волокна ПП, наблюдали авторы работы [8].

В процессе одноосного деформирования экструдатов смеси наблюдали упрочнение материала, наиболее значительное при 110 и 120°. По данным рентгеноструктурного анализа наибольшая ориентация кристаллитов ПЭ достигается в результате вытяжки при 120°. Поскольку эти образцы обладают и наибольшей прочностью при последующих механических испытаниях (рис. 2), для изучения влияния λ на свойства полученного материала была выбрана $T=120^\circ$. Кроме того, как известно [9], в области температур предплавления ПЭ получаются наиболее прочные и высокомодульные материалы. Исследуемый ПЭ удалось вытянуть при 120° лишь в 7–8 раз, вероятно, вследствие значительной дефектности образца. При последующих механических испытаниях (рис. 3) такой образец обладает высокой прочностью ($\sigma_p=200$ МПа) и разрушается как жесткий ориентированный материал при деформации $\varepsilon=20\%$. Вытянутый при тех же условиях ПС сохраняет хрупкость, но приобретает повышенную прочность $\sigma_p=80$ МПа, характерную для высокоориентированного ПС, которая не превышает 80–90 МПа [10]. Что касается смеси, то она могла быть вытянута при 120° до $\lambda=13$ –14. Такой образец при механических испытаниях разрушается подобно образцу ПЭ, вытянутому до $\lambda=7$. Его прочность близка к прочности ориентированного ПЭ, а разрывная деформация несколько меньше деформации ориентированного ПЭ, но больше, чем

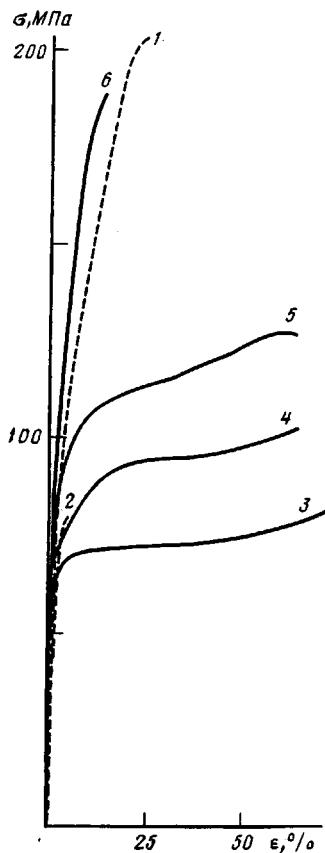


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость σ - ϵ для индивидуальных ПЭ (1), ПС (2) и смесей ПЭ-ПС (3-6), ориентированных при 120° до $\lambda=7$ (1, 2, 4), 5 (3), 9 (5) и 13 (6)

Рис. 4. Зависимость σ_p (1) и ε_p (2) от λ для смесей ПЭ-ПС. Температура вытяжки 120°

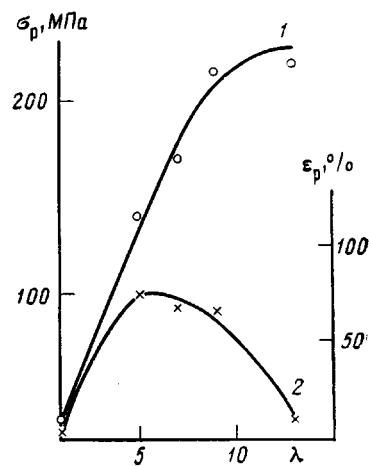


Рис. 4

для ориентированного ПС. В целом высказанное свидетельствует о возможности получения на основе смесей ПЭ-ПС материала с повышенными по сравнению с ПС прочностью и деформируемостью.

На рис. 4 показана зависимость прочности композиции, рассчитанной на сечение образца в момент его разрушения, а также ее разрывной деформации от кратности вытяжки при 120° . Характерно, что прочность линейно возрастает с увеличением λ до 7–8, т. е. до значений, отвечающих разрывной деформации ПЭ при 120° .

Заметим, что вязкость ПС в процессе вытяжки при 120° , оцененная по данным работ [3, 4] с использованием уравнения Вильямса – Ланде-ла – Ферри [11] для малых кратностей вытяжки, равна $\sim 3 \cdot 10^{11}$ Па·с, т. е. близка к вязкости веществ при T_c . В этих условиях ПС должен деформироваться практически полностью обратимо.

При $\lambda > 7$ зависимость прочности от кратности вытяжки заметно ослабевает. При этом деформация композиции при 120° становится обратимой лишь частично, хотя вклад необратимой компоненты в общую величину деформации оказывается гораздо меньше вклада высокоэластической деформации. Сравнение прочности композиции ПЭ-ПС при $\lambda = 13$ (рис. 4) с прочностью σ_k , рассчитанной по известной для однонаправленных композитов формуле $\sigma_k = \sigma_m\varphi + \sigma_v(1-\varphi)$, где σ_m и σ_v – прочности матрицы и волокна соответственно, а φ – объемная доля матрицы [12], в предположении, что наибольшая прочность исследуемого ПЭ достигается для образца с $\lambda = 7$, а прочность ПС при вытяжке не превышает 80–90 МПа, показывает, что экспериментально определенная прочность в ~ 2 раза превышает расчетную. Таким образом, в исследуемой композиции наблюдается эффект синергизма во взаимном влиянии ПС и ПЭ на ее прочность. Если же полагать, что в процессе вытяжки смеси до $\lambda = 13$ происходит дополнительное деформирование и упрочнение волокон ПЭ

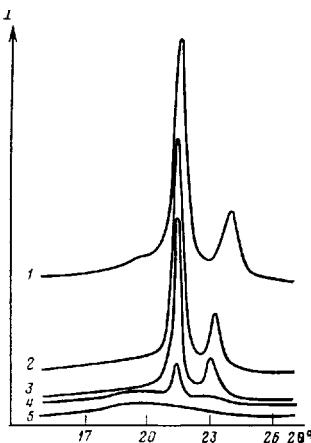


Рис. 5

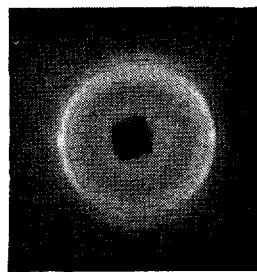


Рис. 6

Рис. 5. Дифрактограммы ориентированной ($\lambda=13$) смеси ПЭ – ПС после часового отжига при 23° (1), 117° (2), 130° (3), $133,5^{\circ}$ (4) и 135° (5)

Рис. 6. Фоторентгенограмма ориентированной ($\lambda=13$) смеси ПЭ – ПС после отжига (137° , 15 мин), полученная при 23°

и что формула пригодна для описания прочности такой композиции, то прочность волокон ПЭ в композиции оказывается равной 550 МПа.

В то же время модуль упругости композиции E , оцениваемый по тангенсу угла наклона начального участка кривых $\sigma - \epsilon$, оказывается слабо зависящим от λ и лежащим в интервале 3–4 ГПа. Эта величина близка к E неориентированного ПС (2,3 ГПа). Модуль упругости ПЭ для невытянутого образца равен 0,55 ГПа, а для семикратно вытянутого – 4,3 ГПа. Разрывная деформация композиции изменяется в зависимости от λ (рис. 4) по кривой с максимумом в области $\lambda \approx 5-8$.

Для понимания приведенных результатов остановимся на данных рентгеноструктурных исследований. Они показывают, что невытянутые экструдаты, а также экструдаты, подвергнутые вытяжке при 135 и 155° ($\lambda=7$) находятся в изотропном состоянии, причем ПС аморфен, а ПЭ закристаллизован на $\sim 70\%$. Одноосная вытяжка экструдата ПЭ – ПС при 120° приводит к образованию типичной фибрillлярной структуры ПЭ (c -осевая текстура). Аморфный ПС также становится ориентированным (наличие соответствующих сгущений интенсивности на экваторе и меридалине рентгенограммы). По мере увеличения λ степень ориентации обоих компонентов возрастает и достигает наибольшего значения при $\lambda=13$ (рефлексы ПЭ стремятся сгуститься из дуг в точки).

Процесс испытаний на разрывной машине ($T=23^{\circ}$) оказывает заметное влияние на ориентацию ПЭ в образцах смеси ПЭ – ПС, растянутых до $\lambda \approx 5-8$, что выражается в заметном уменьшении поперечных размеров кристаллитов ПЭ от 19,7 до 15,4 нм (рефлекс 110). Вид рентгенограмм при этом меняется так же, как при увеличении λ от 5 до 13 ($T=120^{\circ}$) о чем указывалось выше. Таким образом, в этом случае можно говорить о дополнительной ориентационной вытяжке, но уже при комнатной температуре. Для смеси с $\lambda=13$ поперечный размер кристаллитов ПЭ до и после испытаний на разрывной машине остается равным 18 нм. Рентгенограммы смеси в этом случае после испытаний на разрывной машине также остаются практически неизменными. При этом на них имеется рефлекс с угловым положением $2\theta_{\max}=19,5^{\circ}$, отвечающий, согласно [13], возникновению моноклинной модификации части кристаллического ПЭ, тогда как его основная масса (не менее 90%) остается в орторомбической форме. Структурный переход такого типа свидетельствует о наличии в ПЭ в процессе вытяжки больших сдвиговых напряжений, что указывает на разный механизм деформации при малых и больших кратностях предварительной вытяжки образца.

Температурные съемки образцов смеси с $\lambda=7$ и 13 в изометрических условиях показали, что увеличение температуры и прогревание в течение 1 ч приводит к типично отжиговым явлениям. Последние признаки рефлексов орторомбического ПЭ исчезают при 135° (рис. 5). В некоторых случаях удавалось отжечь образец без разрыва при 137° (15 мин). Как следует из фоторентгенограмм, полученных после охлаждения отожженных образцов смесей до комнатной температуры (рис. 6), отжиг несколько снижает, но не устраняет анизотропию компонентов смеси. Картина дифракции ПЭ помимо изотропной компоненты характеризуется наличием отчетливо выраженной сложной текстурированности. Это, главным образом, a -осевая текстура, при которой ось a орторомбической ячейки ориентирована преимущественно вдоль направления вытяжки образца, а расположение осей b и c обладает цилиндрической симметрией относительно этого направления. Такая текстурированность наблюдается для всех исследованных образцов, однако наиболее отчетливо проявляется в случаях наибольших λ . Ситуация, характеризующаяся расположением макромолекул ПЭ перпендикулярно оси предварительной ориентации (слоевая структура), наблюдалась при отжиге в свободных условиях ориентированного ПЭ вблизи температуры плавления в работе [14], где показано, что a -текстура является промежуточной стадией между высокориентированным (c -текстура) и изотропным состояниями.

Помимо a -текстуры на фоторентгенограмме (рис. 6) отчетливо видны узкие рефлексы ПЭ на экваторе, которые соответствуют c -текстуре. Это, по-видимому, означает, что небольшая доля цепей ПЭ осталась в расплаве ПЭ при 135 – 137° в ориентированном состоянии и при последующем охлаждении основная масса расплава ПЭ частично кристаллизуется на этих вытянутых цепях, как на зародышах. Полученный результат подтверждает вывод работы [15] о частичном сохранении ориентации цепей ПЭ в смесевых композиционных материалах выше точки его плавления. Такие результаты наблюдались нами для всех изученных смесей ПЭ – ПС с $\lambda=7$ – 13 в местах, удаленных от зажимов рамки, применяемой для изометрического отжига. Заметим, что аналогичные результаты были получены ранее для смесей ПЭ – ПП [16] и ПЭ – лавсан [17].

Приведенные данные свидетельствуют о значительном влиянии матрицы ПС на кристаллизацию ПЭ в их смесях. По-видимому, наличие небольшого числа физических «шивок» между компонентами, обусловливающих их адгезию, с одной стороны, обеспечивает ориентацию включений ПЭ при одноосном растяжении образца, с другой – удерживает часть цепей ПЭ в ориентированном состоянии выше $T_{\text{пл}}$.

Вместе с тем если попытаться из данных работ [3, 4] оценить максимальное время релаксации θ_0 ПС с использованием уравнения Вильямса – Ландела – Ферри, то оказывается, что $\theta_0 = \eta_0/G_0$ (η_0 – начальная вязкость образца, а G_0 – начальный модуль высокозластичности) достигает высокого значения, равного $1,5 \cdot 10^5$ с, поэтому за время отжига ($3,6 \cdot 10^3$ с) ПС не успевает отрелаксировать, оставаясь частично ориентированным.

Исходя из приведенных результатов, полагаем, что особенности механического поведения смеси ПЭ – ПС, подвергнутой ориентационной вытяжке при 120° , можно связать с наличием в ней некоторой доли высокориентированных и высокопрочных волокон ПЭ, повышающих прочность материала, и части неориентированных или слабо ориентированных волокон ПЭ. Последние вытягиваются и дополнительно ориентируются при механических испытаниях на разрывной машине, приводя к рассасыванию локальных перенапряжений, вызывающих хрупкое разрушение композиционного материала. Это обусловлено тем, что в образцах, не подвергавшихся ориентационной вытяжке, волокна ПЭ неравноценны: они имеют разные диаметры (1 – 10 мкм), могут неравномерно распределяться по сечению экструдата и т. п. В процессе высокотемпературной вытяжки и механических испытаний образцов такие волокна претерпевают различные изменения, так как на них действуют неодинаковые локальные нагрузки. В невытянутом экструдате модуль упругости ПЭ, равный по нашим дан-

ным 0,55 ГПа, в ~4 раза ниже соответствующей величины для ПС, поэтому при механических испытаниях основную нагрузку в таком композиционном материале воспринимает ПС, и материал ведет себя подобно индивидуальному ПС, разрушаясь при малых деформациях. С увеличением кратности вытяжки возрастает доля высокоориентированных волокон ПЭ в смеси, что повышает прочность и модуль образцов. При этом, вероятно, в случае экструдатов с $\lambda > 7$ в них появляются волокна ПЭ, кратность вытяжки которых выше предельной кратности вытяжки индивидуального ПЭ ($\lambda \approx 7$). Следствием этого является упрочнение материала и неизменность его структуры в процессе механических испытаний. Однако с увеличением кратности $\lambda > 7$ снижается и число волокон ПЭ, способных претерпевать дополнительную деформацию и ориентацию при механических испытаниях на разрывной машине. В связи с этим односторонняя вытяжка до $\lambda > 7$, когда основная часть волокон ПЭ перешла в ориентированное состояние, приводит к увеличению хрупкости композиционного материала при комнатной температуре.

Таким образом, используемая в работе высокотемпературная ориентационная вытяжка смесей несовместимых полимеров позволяет получить композиционный материал, обладающий повышенными прочностными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пол Д. // Полимерные смеси. Т. 2. Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 179.
2. Tsebrenko M. V., Resanova N. M., Vinogradov G. V. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 15. P. 1023.
3. Красникова Н. П., Древаль В. Е., Котова Е. В., Плотникова Е. П., Виноградов Г. В., Белов Г. П., Пельцбауэр З. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1423.
4. Dreval V. E., Vinogradov G. V., Plotnikova E. P., Zabugina M. P., Krasnikova N. P., Kotova E. V., Pelzbaumer Z. // Rheol. Acta. 1983. V. 22. P. 102.
5. Радушкевич Б. Б., Фихман В. Д., Виноградов Г. В. // Успехи реологии полимеров. М., 1970. С. 24.
6. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
7. Антипов Е. М., Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. Н., Маркова Г. С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 1958.
8. Хайнеман П., Власов С. В., Мирошников Ю. П., Кулезнев В. Н. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 5. С. 974.
9. Шеффен Дж. Р., Вэйр Т. И., Беллоу Дж. В., Кволек С. Л., Морган П. В., Панар М., Циммерман Дж. // Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиффри А., Уорда И. Л., 1983. С. 132.
10. Vinogradov G. V., Radushkevich B. V., Napasnikov V. P., Fikhman V. D. // Rheol. Acta. 1978. V. 17. P. 231.
11. Чиффри Дж. Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 535 с.
12. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 309 с.
13. Seto T., Hara T., Tanako K. // J. Appl. Phys. Japan. 1968. V. 7. № 1. P. 31.
14. Gerasimov V. I., Genin Ya. V., Tsvankin D. Ya. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2035.
15. Шилов В. В., Гомза Ю. П., Липатов Ю. С. // Композиционные полимерные материалы. Киев, 1979. № 2. С. 28.
16. Антипов Е. М., Купцов С. А., Ремизова А. А., Попов В. П. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолек. соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 156.
17. Белоусов С. И., Антипов Е. М., Махновский Ю. А., Шитов Н. А. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 75.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчева АН СССР

Поступила в редакцию
7.1.1987

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

Институт макромолекулярной химии
АН ЧССР, Прага