

УДК 541.64:539(2+3)

С. Н. Чвалун, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев

**СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ УПРУГОГО НАГРУЖЕНИЯ
ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ МАТОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ПОЛИЭТИЛЕНА**

Методом большеугловой и малоугловой рентгеновской дифракции изучен процесс упругого нагружения ориентированного линейного высокомолекулярного ПЭ с кратностью вытяжки 20 и 200, полученного растяжением матов монокристаллов. Установлено наличие обратимой и необратимой составляющих деформации кристаллической решетки. Вторая составляющая проявляется в необратимом уменьшении параметра a в первом цикле нагружение – разгрузка. Наблюдаемые изменения параметров кристаллической решетки, размеров кристаллитов и аномальное соотношение между микро- и макродеформацией образцов объясняли неоднородным строением аморфных областей, в частности разной длиной выпрямленных проходных макромолекул в образцах с невысокой кратностью растяжения.

Изучение структурных изменений, происходящих при упругом нагружении ориентированных полимеров, позволяет получить ценную информацию о строении исследуемых образцов и установить корреляцию между механическими свойствами материала и его структурой [1]. Особенно интересным в этой связи представляется исследование обратимых деформаций высокоориентированных образцов, полученных растяжением матов монокристаллов ПЭ, обладающих механическими характеристиками, близкими к теоретическим величинам.

Как показано в работе [2], в таких предельно ориентированных образцах с кратностью растяжения $\lambda=200$ с величиной модуля упругости $E=180$ ГПа и прочностью 3,5–4,5 ГПа микрофибриллы обладают однородным строением с равномерно распределенными в них дефектами типа складок и концов цепей без резкой границы между кристаллическими и аморфными областями. При этом число выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях предельно ориентированного ПЭ, оцененное различными способами [2], достигает 75 %. В то же время образцы с невысокой кратностью растяжения, например $\lambda=20$, характеризуются четким чередованием вдоль фибриллы кристаллических и аморфных областей, о чем свидетельствует интенсивный малоугловой рефлекс штриховой формы. Объемная доля выпрямленных проходных цепей в аморфных областях таких образцов невелика и составляет по оценке из модуля упругости лишь 16 %. Поэтому можно ожидать, что сравнительное изучение обратимой деформации ориентированных образцов ПЭ, полученных растяжением матов монокристаллов, с разными кратностями растяжения и соответственно с различными механическими характеристиками окажется весьма полезным для понимания структуры и природы высоких механических свойств исследуемых образцов.

В настоящей работе методами рентгеновской дифракции под большими и малыми углами исследовали структурные изменения, происходящие при упругом нагружении ориентированного ПЭ с $\lambda=20$ (ПЭ-20) и 200 (ПЭ-200), полученного растяжением матов монокристаллов.

Объектом исследования служили высокоориентированные пленки высокомолекулярного ПЭ ($M_w=10^6$), полученные по методу, изложенному в работе [3]. Большеугловые рентгенографические исследования проводили при комнатной температуре

в условиях постоянной нагрузки, задаваемой с помощью системы блоков, на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, изогнутый кварцевый монохроматор). Площадь поперечного сечения образцов, необходимую для расчета приложенного механического напряжения, определяли взвешиванием. Конструкция используемых зажимов в нагружающем устройстве позволяла достигать напряжений 2 ГПа. За изменением параметров кристаллической решетки при упругом нагружении исследуемых образцов следили по смещению рефлексов 200, 020 и 002. Ошибка при определении параметров a , b и c не превышала $\pm 0,0005$; $\pm 0,0006$ и $\pm 0,00002$ нм соответственно. Из измеренной интегральной полуширины соответствующих рефлексов рассчитывали эффективные продольные и поперечные размеры кристаллитов [4].

Малоугловые фоторентгенограммы исходных и деформированных образцов получали на установке с врачающимся анодом «Elliott GX-13». Малоугловые дифрактометрические измерения проводили на камере КРМ-1, причем образец находился при постоянной деформации ε .

На рис. 1 приведены зависимости параметров кристаллической решетки a , b и c в образцах ПЭ-20 и ПЭ-200 от приложенного напряжения σ . Рассмотрим более подробно зависимость $a(\sigma)$. Увеличение σ сопровождается значительным уменьшением параметра a . Эта зависимость для исследуемых образцов содержит две составляющие — обратимую и необратимую. Необратимая составляющая проявляется при разгрузке после первого нагружения, а обратимая — во втором и последующих циклах нагружение — разгрузка. Существенное необратимое уменьшение параметра a от 0,743 до 0,740 нм можно интерпретировать как уменьшение дефектности кристаллической решетки ПЭ.

Наиболее вероятными дефектами в решетке ПЭ, согласно работе [5], являются кинки, которые нарушают непрерывную последовательность транс-участков полимерной цепи. Под действием механического напряжения происходят конформационные переходы гош — транс, и эти дефекты исчезают, вызывая необратимое уменьшение параметра a (рис. 2). Наблюдали также небольшой рост параметра b при предельных величинах нагрузки в образце ПЭ-200. Тот факт, что параметр b в циклах нагружение — разгрузка изменяется существенно меньше, чем параметр a , указывает на преимущественное расположение кинк-дефектов вдоль оси a в направлении [100], а не в направлении [110], как полагали в работе [5].

Сказанное справедливо как для ПЭ-20, так и для ПЭ-200. Однако в ходе зависимости $a(\sigma)$ для этих образцов имеется существенное различие. Действительно, в то время как параметр a в ПЭ-20 при $\sigma=0,3$ ГПа достигает минимального значения 0,739 нм, в образце ПЭ-200 при этом напряжении он остается практически неизменным. Лишь при $\sigma=1,8$ ГПа в ПЭ-200 параметр a уменьшается до такого же значения. Возникает вопрос, в чем причина различного поведения зависимости $a(\sigma)$ в исследуемых образцах?

Известно, что с ростом λ в ориентированных полимерах увеличивается число выпрямленных проходных цепей в аморфных областях [2], и уменьшается их разнодлинность [6]. Поэтому в образце ПЭ-20, содержащем небольшое количество выпрямленных разнодлинных цепей в аморфных областях, короткие проходные молекулы в первую очередь воспринимают нагрузку и передают ее на их продолжения в кристаллитах. Очевидно, что напряжение на отдельной проходной молекуле будет значительно выше, чем среднее напряжение по сечению образца. Под действием этого напряжения кинки в кристаллитах переходят в транс-участки уже при относительно низких средних напряжениях, и параметр a резко уменьшается.

В ПЭ-200 выпрямленных проходных молекул существенно больше — 75%, разность их длин меньше. Напряжение по сечению образца распределится более равномерно, напряжение на отдельной проходной цепи ближе к среднему значению и существенно ниже, чем в ПЭ-20. Поэтому «затечивание» кинк-дефектов в кристаллитах ПЭ-200 происходит при более высоком механическом напряжении ($>1,8$ ГПа).

О снижении дефектности кристаллической решетки в первом цикле нагружение — разгрузка исследуемых образцов свидетельствует также необратимое увеличение плотности кристаллической фазы, рассчитанной из параметров решетки (рис. 1), и необратимое уменьшение поперечных размеров кристаллитов (рис. 3). Значение плотности кристаллической фазы

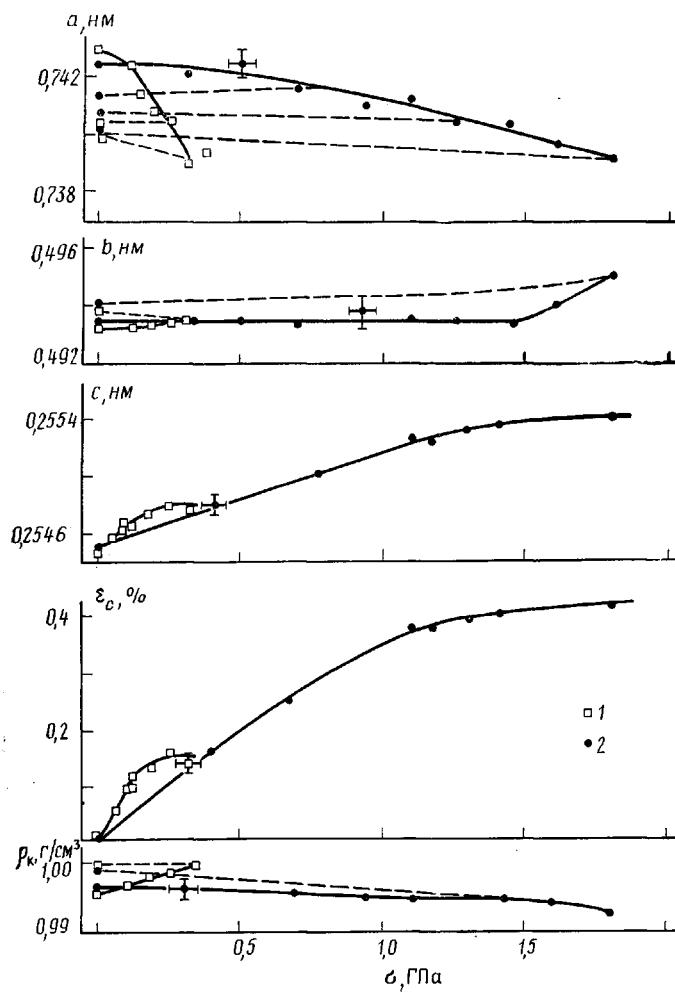


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллической решетки a , b и c , относительной деформации периода идентичности ε_c и плотности кристаллической фазы ρ_k от величины приложенного напряжения σ для ориентированных матов монокристаллов, ПЭ-20 (1) и ПЭ-200 (2). Штриховые линии – цикл разгрузки, повторные циклы нагружение – разгрузка

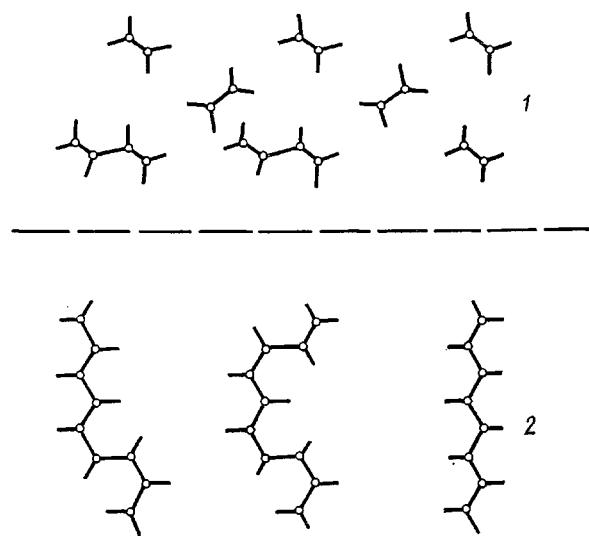


Рис. 2. Схематическое изображение кинк-дефектов в кристаллической решетке ПЭ. Показаны проекции на плоскости a - b (1) и a - c (2)

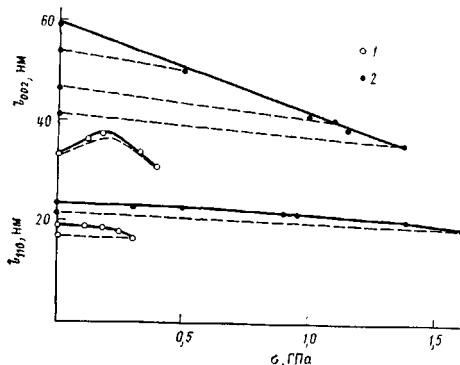


Рис. 3

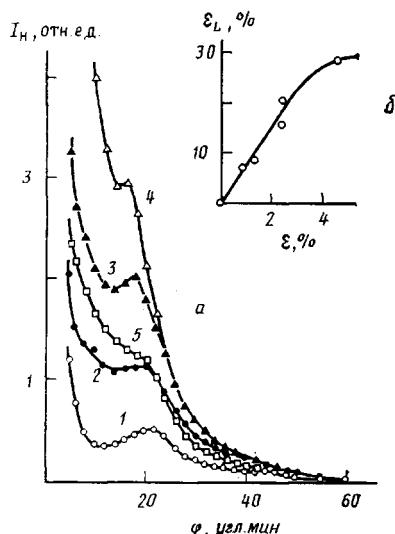


Рис. 4

Рис. 3. Изменение продольных l_{002} и поперечных l_{110} размеров кристаллитов при обратимой деформации образцов ПЭ-20 (1) и ПЭ-200 (2) в зависимости от механического напряжения σ

Рис. 4. Изменение меридионального распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния при деформации образца ПЭ-20 (а) и зависимость деформации большого периода ε_L от макродеформации образца ε (б). а: $\varepsilon=0$ (1); 1,3 (2); 2,4 (3) и 4,6% (4); 5 – образец разгружен

достигает $1,002 \text{ г}/\text{см}^3$ для ПЭ-20 и $0,999 \text{ г}/\text{см}^3$ для ПЭ-200, что близко к равновесному значению [7].

Во втором и последующих циклах наблюдали небольшое обратимое уменьшение параметра a , связанное с поперечным сжатием решетки при нагружении. Коэффициент Пуассона в обратимых циклах нагрузки, рассчитанный из отношения деформации параметров a и b к деформации периода c , составил для ПЭ-20 0,25 и 0,5 при $\sigma=0,2$ и $0,3 \text{ ГПа}$ соответственно, а для ПЭ-200 0,03 при $\sigma=1,0 \text{ ГПа}$.

Как видно на рис. 1, период идентичности макромолекулы сначала линейно растет с σ , при более высоких напряжениях зависимость $c(\sigma)$ становится более пологой. Тенденция к достижению предела зависимости $c(\sigma)$ была обнаружена также в работах [8, 9]. В отличие от параметров a изменения периода c в пределах точности измерений несут обратимый характер, начиная с первого цикла нагружение – разгрузка. Отсутствие необратимой составляющей изменения c при нагружении и разгрузке, по нашему мнению, связано с тем, что при переходах кинков в транс-изомеры период идентичности c не должен заметно изменяться (рис. 2), так как проекция гош-изомеров на ось макромолекулы равна нулю. Обратимое изменение периода c обусловлено прежде всего упругой деформацией валентного угла связи С–С.

По начальному участку зависимости $c(\sigma)$ можно вычислить модуль упругости решетки E_c в направлении оси макромолекул. Наличие разнодлинных цепей во внутрифибриллярных аморфных областях должно приводить к кажущемуся уменьшению E_c . Как уже отмечали, в этом случае напряжение на коротких проходных цепях существенно выше среднего напряжения по сечению образца. Повышенное механическое напряжение на продолжениях этих макромолекул в кристаллитах будет передаваться за счет межмолекулярного взаимодействия на соседние цепи, приводя к высоким величинам деформации решетки ε_c . Как видно на рис. 1, в образце ПЭ-20, где различие длин проходных цепей должно быть выражено сильнее, наблюдается более резкое возрастание периода c с нагрузкой по сравнению с ПЭ-200. Расчет модуля упругости кристаллической решетки дал соответственно 90–110 ГПа для ПЭ-20 и 200–260 ГПа для ПЭ-200.

Рассмотрим изменения продольных размеров кристаллитов при упругом нагружении исследуемых образцов (рис. 3). При нагружении ПЭ-20 до 0,2 ГПа происходит рост продольного размера кристаллита l_{002} , что, согласно работе [10], соответствует увеличению количества протяженных линейных систем, включающих в себя цепи в кристаллитах и выпрямленные транс-участки в аморфных областях. При дальнейшем увеличении нагрузки наблюдали уменьшение l_{002} , что, вероятно, связано с возникновением локальных искажений по цепи в перенапряженных участках линейных систем. При разгрузке образца l_{002} сначала увеличивался из-за уменьшения искажений в линейных системах, а затем уменьшался. Уменьшение продольного размера кристаллитов при разгрузке связано с появлением конформационных дефектов в линейных системах, обусловленных тепловым движением в аморфных областях.

В ПЭ-200, содержащем значительно большее количество выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях, уже при малых нагрузках возникали локальные искажения в расстоянии С—С по цепи, и вследствие этого наблюдалось монотонное падение l_{002} с ростом σ . При разгрузке ПЭ-200 продольный размер кристаллита увеличивался, однако он никогда не достигал значений l_{002} в исходном ненагруженном образце. Такое необратимое изменение размера кристаллита после разгрузки предельно ориентированного ПЭ-200 связано с возникновением конформационных дефектов в аморфных областях под действием теплового движения сегментов макромолекул, которые и приводят к уменьшению продольного размера линейных систем.

Важно отметить, что инверсия зависимости $l_{002}(\sigma)$ и отклонение зависимости $c(\sigma)$ от линейности для ПЭ-20 происходит при одном и том же значении σ . Это, вероятно, свидетельствует о единой природе наблюдаемых зависимостей, которые обусловлены возникновением в макромолекулярных цепях локальных искажений. При относительно малых нагрузках вследствие межмолекулярного взаимодействия между цепями в кристаллатах период c изменяется прямо пропорционально σ . При достижении определенного уровня механического напряжения цепи в кристаллатах, являющиеся продолжением натянутых макромолекул в аморфных областях, подвергаются дальнейшей деформации. При этом уменьшается их сечение, что вызывает ослабление межмолекулярного взаимодействия в кристаллатах. В результате уменьшения межмолекулярного взаимодействия напряжение на проходных молекулах уже не передается в полной мере на соседние цепи. По этой причине остальные цепи в кристаллатах деформируются в меньшей степени, что приводит к различному изменению периода c в цепях кристаллитов, увеличению полуширины рефлекса 002 и достижению предела зависимости $\varepsilon_c(\sigma)$. Так как в предельно ориентированном ПЭ-200 содержится больше выпрямленных проходных макромолекул, уровень локальных напряжений на цепях в нем близок к среднему напряжению по образцу, и отклонение зависимости $\varepsilon_c(\sigma)$ от линейности происходит при больших нагрузках на образец, чем в ПЭ-20.

Возникновение локальных искажений в молекулах, несущих нагрузку, позволяет также объяснить наблюдаемые изменения интенсивности рефлекса 002 при упругом нагружении исследуемых образцов. Обратимая деформация ПЭ-200 сопровождалась резким уменьшением как интегральной интенсивности рефлекса 002, так и его интенсивности в максимуме. При $\sigma=1,8$ ГПа интегральная интенсивность рефлекса составляла лишь 0,4 от интенсивности в исходном ненагруженном ПЭ-200. При нагружении ПЭ-20 интегральная интенсивность рефлекса сначала не изменялась, а затем падала. Интенсивность же рефлекса в максимуме при малых нагрузках увеличивалась, достигала максимального значения и затем уменьшалась. Эта зависимость аналогична зависимости $l_{002}(\sigma)$, что подтверждает взаимосвязь между изменениями l_{002} и c с ростом σ . В работе [9] из изменения интенсивности рефлекса 002 при нагружении высокоориентированного ПЭ, используя модель искажений первого рода, была оценена доля сильно натянутых цепей в сечении кристаллита, которая составила 0,20–0,25. Используя предложенный метод, оценили долю макромолекул, несу-

щих нагрузку, в образце ПЭ-200 при $\sigma=1,8$ ГПа. Она составила 0,74, что согласуется с оценками других методов, приведенными выше.

К заключению о различии длин проходных молекул во внутрифибриллярных аморфных областях образца ПЭ-20 можно прийти и из данных малоугловой рентгеновской дифракции. На рис. 4 представлены кривые меридионального распределения интенсивности в исходном и нагруженном образце ПЭ-20. Нагружение образца сопровождается смещением малоуглового рефлекса в меньшие углы и ростом его интенсивности, кроме того, заметно растет интенсивность диффузного рассеяния. На этом же рисунке показано соотношение между макро- и микродеформацией образца, т. е. соотношение между деформацией образца ϵ и деформацией большого периода ϵ_L . Видно, что ϵ_L в несколько раз превосходит макродеформацию образца. При этом форма малоуглового рефлекса не изменялась. При разгрузке образца картина малоуглового рассеяния восстанавливалась, но не полностью. Величина большого периода была несколько выше, чем в исходном состоянии, и интенсивность диффузного рассеяния оставалась высокой.

Обнаруженное аномальное соотношение между микро- и макродеформацией ПЭ-20 также свидетельствует о неоднородном характере деформации внутрифибриллярных аморфных областей. С точки зрения представления о различии длин проходных макромолекул в аморфных областях неоднородный характер деформации в ПЭ-20 можно представить следующим образом. Под действием механического напряжения наиболее короткие проходные макромолекулы продергиваются через кристаллиты, увеличивая тем самым размер межкристаллитной аморфной прослойки, а следовательно, и величину большого периода. Кроме того, непропорциональное увеличение длины межкристаллитной прослойки и длины проходных цепей в них может происходить путем залечивания кинк-дефектов в кристаллитах (рис. 2). Такая интерпретация подтверждается не полностью обратимым изменением картины малоуглового рентгеновского рассеяния.

Таким образом, проведенное сравнительное изучение структурных аспектов обратимой деформации образцов ПЭ с различной кратностью растяжения показало, что их структура качественно одинакова. Образцы ПЭ-20 и ПЭ-200 не содержат больших кристаллитов. Различие состоит лишь в том, что проходные макромолекулы в аморфных областях ПЭ-20 в большей степени различаются по длине. В аморфных областях ПЭ-200 имеется значительное количество выпрямленных проходных молекул в транс-конформации. Это приводит к относительно однородной структуре полимера и, как следствие, к существенному повышению механических характеристик образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. // Кинетическая природа прочности. М., 1974. С. 560.
2. Зубов Ю. А., Чвалун С. И., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Бакеев Н. Ф. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2826.
3. Константинопольская М. Б., Чвалун С. И., Селихова В. И., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
4. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1682.
5. Blasenbrey S., Pechhold W. // Rheol. Acta. 1967. V. 6. № 1. P. 176.
6. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 67.
7. Вундерих Б. // Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 624.
8. Sakurada T., Ito T., Nakatake K. // J. Polymer Sci. C. 1966. V. 15. P. 75.
9. Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Исмонкулов К., Сидорович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 140.
10. Зубов Ю. А., Чвалун С. И., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов В. А., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.

S. N. Chvalun, Yu. A. Zubov, N. F. Bakeev

**STRUCTURAL ASPECTS OF ELASTIC LOADING OF HIGH-ORIENTED
MATS OF POLYETHYLENE MONOCRYSTALS**

S u m m a r y

Elastic loading of oriented linear high-molecular PE having the degree of stretching $\lambda=20$ and 200 obtained by draw of monocrystals mats has been studied by wide- and small-angle X-ray diffraction. Existence of reversible and irreversible components of the crystalline lattice strain is shown. The second component is manifested as an irreversible decrease of the a parameter in the first loading-unloading cycle. Observed changes of parameters of the crystalline lattice, crystallites dimensions and anomalous ratio of micro- and macrostrain of samples are explained by the inhomogeneous structure of amorphous regions, in particular by various length of straightened communicating macromolecules in samples having the low degree of stretching.