

УДК 541.64:539.3

**ВЫСОКОМОДУЛЬНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН, ПОЛУЧЕННЫЙ  
РАСТЯЖЕНИЕМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАБУХШИХ  
ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК**

Селихова В. И., Зубов Ю. А., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф.

Пленки линейного ПЭ, кратковременно обработанные растворителями до стадии набухания, дают пористые пленки с ламелярной структурой, обладающие повышенной деформируемостью. Ориентированные образцы, полученные растяжением сжатых до прозрачного состояния высушенных пористых пленок, показывают кратность вытяжки до 50, что значительно превышает кратность вытяжки исходных монолитных пленок. Модуль упругости образцов с кратностью вытяжки 40–50 составляет 100–150 ГПа, а прочность 1,0–1,5 ГПа.

Известно, что механические свойства ориентированного ПЭ, такие как начальный модуль упругости  $E_0$  и предел прочности  $\sigma_p$ , возрастают с увеличением кратности растяжения  $\lambda$  [1]. Особенно высоких значений  $\lambda$  удается достичь при одноосном растяжении матов монокристаллов ПЭ, осажденных из разбавленных растворов ( $\lambda \sim 250$ ) [2], и при растяжении гелей, образующихся при охлаждении растворов ( $\lambda = 50–130$ ) [3]. Такие высокоориентированные образцы обладают очень высокими значениями механических характеристик. Так для монокристаллов достигнуты значения  $E_0$  до 220 ГПа, близкие к теоретическому значению [4], и  $\sigma_p$  до 7 ГПа [5]. Достижение больших значений  $\lambda$  и, как следствие, резкое возрастание механических характеристик ориентированных образцов ПЭ связывают с меньшим количеством зацеплений в материалах, полученных из растворов, по сравнению с полимерами, закристаллизованными из расплавов [6, 7].

В работах [8, 9] было показано, что после кратковременного набухания пленок кристаллических полимеров, в этом числе и ПЭ, и их последующей кристаллизации получается пористая пленка с многослойной ламелярной структурой. Поскольку ламели являются вырожденной формой монокристаллов, можно было ожидать, что полимер с такой структурой будет обладать повышенной деформационной способностью, а высокоориентированные образцы должны иметь высокие механические характеристики.

В связи с изложенным цель настоящей работы — изучение влияния условий кратковременного набухания пленок ПЭ и их последующей кристаллизации на деформационную способность полимера и на структуру и механические свойства конечных ориентированных образцов.

Исследование проводили на двух партиях линейного ПЭ, первая с  $M_v = 3 \cdot 10^5$  и  $M_w/M_n \sim 3,5$  и вторая с  $M_v = 1,5 \cdot 10^6$  при очень широком ММР ( $\sim 10$ ). Монолитные неориентированные пленки толщиной 0,1–1,0 мм получали прессованием порошкообразного ПЭ при  $160^\circ$  и давлении 17 МПа с последующей закалкой расплава в воде со льдом. Пленки, укрепленные в стальных зажимах с прокладками из ПТФЭ, обрабатывали в подвешенном состоянии различными растворителями при повышенных температурах до стадии набухания. Растворителями служили *транс*-декалин, о-ксиол, декан, *o*-хлорнафталин, керосин, соляровое и вазелиновое масла. Температуру растворителя изменяли от 110 до  $150^\circ$ , продолжительность выдержки пленок в растворителе варьировали от 0,5 до 30 мин в зависимости от температуры, толщины пленки,  $M_v$  полимера и растворяющей способности жидкости. Набухшую (степень набухания  $\sim 200\%$ ) пленку достаточно быстро (за 1–3 с) переносили в осадительную ванну. В качестве осадительной среды для набухших пленок использовали ацетон, этиловый спирт, гептан, гексан, декан, декалин в интервале температур от –60 до  $80^\circ$ . После фиксации пленку промывали несколько раз в ацетоне или экстрагировали растворитель парами ацетона в приборе Сокслета и подвергали сушке.

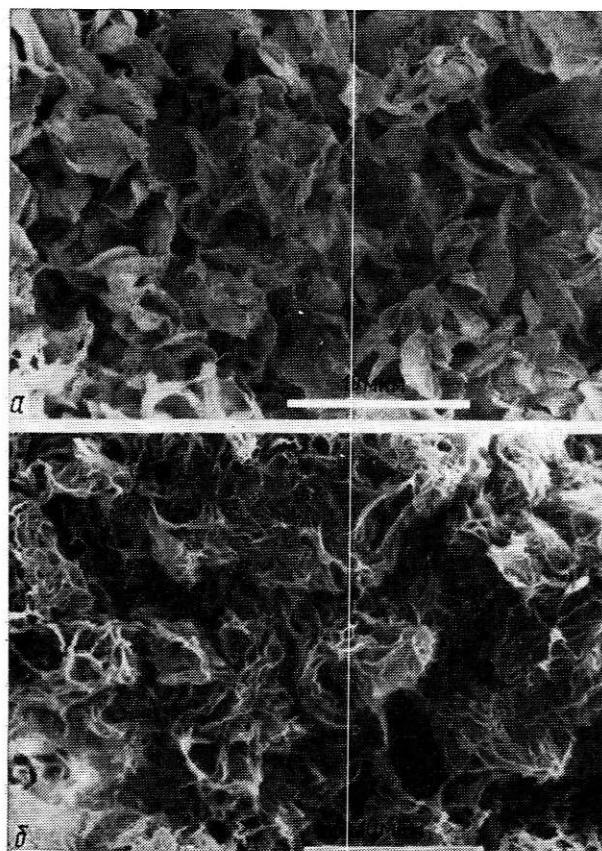


Рис. 1. Микрофотографии пористой пленки ПЭ с  $\bar{M}_v=3 \cdot 10^5$  (а) и  $1.5 \cdot 10^6$  (б). Растворитель декалин при  $135^\circ$ , осадитель декалин при  $70^\circ$  (метка 10 мкм)

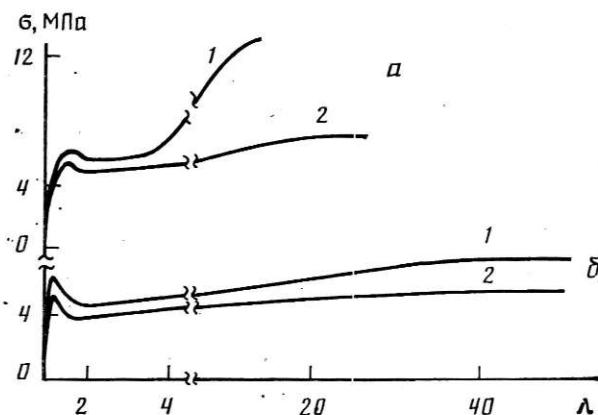


Рис. 2. Зависимость напряжения от кратности вытяжки для монолитных (а) и сдавленных пористых пленок ПЭ (б) с  $\bar{M}_v=1.5 \cdot 10^6$  (1) и  $3 \cdot 10^5$  (2)

на воздухе при  $20\text{--}60^\circ$ . Способ получения пористых пленок ПЭ, ПП и ПА путем обработки монолитных пленок растворителями описан ранее [8, 9]. Там же приведены результаты изучения структуры и характеристики пористости полученных систем.

Вследствие макропористости образцы обладали низкой способностью к деформации. С целью повышения деформируемости пористые пленки подвергали одноосному сжатию до прозрачного состояния при  $20\text{--}120^\circ$  и 150 МПа. При этом степень деформации сжатия составляла 60–80%. Из полученных прозрачных пленок вырубали лопатки, которые растягивали одноосно в разрывной машине Инстрон. Подбор температуры и режима растяжения показал, что наибольшей деформационной способ-

костью обладают образцы, вытянутые при  $100\text{--}110^\circ$ . Изменение скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$  от  $0,1$  до  $1,0 \text{ мин}^{-1}$  существенно не влияло на  $\lambda$ .

При рентгенографическом изучении структуры образцов под большими и малыми углами дифракции использовали описанные ранее методики [10, 11]. Изучение морфологической структуры пленок проводили на сканирующем микроскопе JSM-35 CF при увеличении от  $300$  до  $10^4$ . Исследовали сколы, перпендикулярные поверхности пленки, полученные в жидким азоте, после напыления на них слоя золота или серебра. Температуру плавления  $T_{\text{пл}}$ , теплоту плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$  и степень кристалличности образцов  $K_{\Delta H}$  определяли по термограммам плавления согласно методике [12]. Точность определения  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$  составляла  $\pm 1^\circ$  и  $\pm 8 \text{ Дж/г}$  соответственно. Плотность образцов  $\rho$  измеряли в градиентных трубах толуол – хлорбензол при  $25^\circ$  с точностью  $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ . Механические испытания ориентированных образцов проводили при  $20^\circ$  в разрывной машине «Инстрон» при  $\dot{\epsilon}=0,05 \text{ мин}^{-1}$ . Для определения  $E_0$  использовали линейную область на кривой нагрузка – удлинение (при  $\varepsilon \leq 0,5\%$ ). Площадь поперечного сечения измеряли по весу, длине и плотности образца.

Изучение структуры высущенных пористых пленок показало, что пленки состоят из многослойных пластинчатых образований типа сферолитов или аксиалитов (рис. 1). Между ними имеются пустоты, достигающие несколько микрон. Для ПЭ с  $M_v=3 \cdot 10^5$  наблюдаются чаще всего многослойные аксиалиты или сростки пластин. Для ПЭ с  $M_v=1,5 \cdot 10^6$  обычно видны пластинчатые сферолиты. Размеры сферолитов и пластин изменились в зависимости от качества растворителя, температуры осадительной среды и от времени переноса набухшей пленки из растворителя в осадитель.

Высущенные пористые пленки обладали низкой способностью к деформации, растяжение их проходило крайне неоднородно, а предел прочности составлял  $\sim 2 \text{ МПа}$ . Пленки, содержащие растворитель, также не давали сколько-нибудь значительного удлинения. Однако высущенные пористые пленки, сдавленные по прозрачному состоянию, обладали повышенной деформационной способностью по сравнению с исходными монолитными пленками (рис. 2). Предельная степень вытяжки образцов составляла 50, что значительно превышало  $\lambda$  исходных пленок.

Установлено, что максимальной  $\lambda$  обладали образцы, полученные при набухании в декалине и в керосине в интервале  $125\text{--}135^\circ$ , т. е. значительно выше температуры растворения [13], когда растворитель достаточно быстро проникал по всей толщине пленки, а растворение с поверхности было незначительным, особенно для ПЭ с  $M_v=1,5 \cdot 10^6$ . Существенного раз-

#### Теплофизические характеристики и плотности исходных монолитных, пористых и сдавленных при $20^\circ$ до прозрачного состояния пористых пленок ПЭ

Пленка	Условия получения пленки	$M_v \cdot 10^{-5}$	$T_{\text{пл}}^\circ$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$	$K_{\Delta H}, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$
Монолитная	Закалка расплава	3	128	149,2	50,9	0,943
	То же	15	126	104,9	35,8	0,933
Пористая	Растворитель декалин при $135^\circ$ , осадитель декалин при $70^\circ$	3	129	184,8	63,1	0,966
Пористая сдавленная	То же	–	129	194,3	66,3	0,970
Пористая	Растворитель декалин при $120^\circ$ , осадитель ацетон при $20^\circ$	3	129	182,2	62,2	0,960
Пористая сдавленная	То же	–	129	188,1	64,2	0,959
Пористая	Растворитель декалин при $135^\circ$ , осадитель ацетон при $20^\circ$	15	130	177,2	60,5	0,958
Пористая сдавленная	То же	–	131	194,8	66,5	0,962
Пористая	Растворитель декалин при $135^\circ$ , осадитель гексан при $20^\circ$	15	128	170,1	58,1	0,958
Пористая сдавленная	То же	–	128	179,3	61,2	0,958

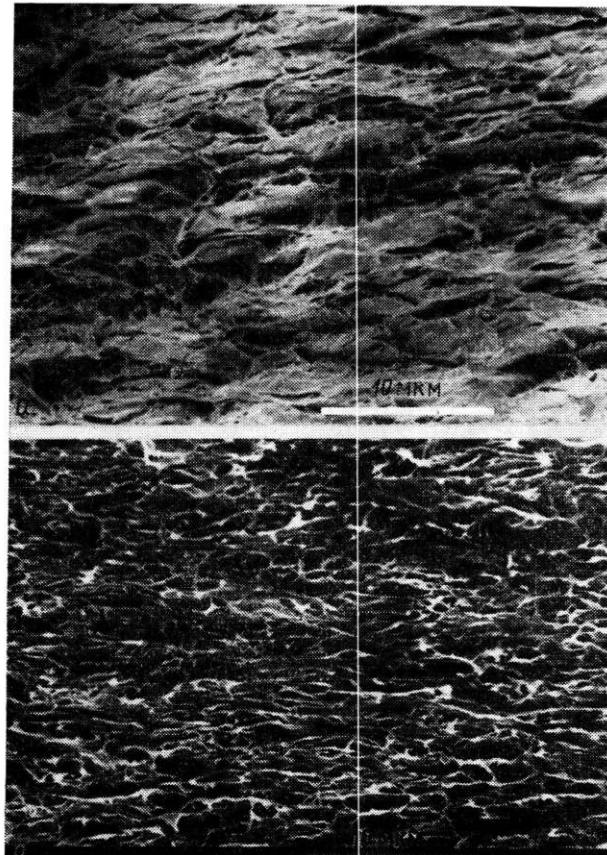


Рис. 3. Микрофотографии сдавленных при  $20^\circ$  пористых пленок ПЭ с  $\bar{M}_v=1,5 \cdot 10^6$ . Растворитель декалин при  $135^\circ$ , осадитель декалин при  $70^\circ$  (a) или ацетон при  $20^\circ$  (b). Плоскость пленки расположена горизонтально

личия в качественном влиянии типа осадителя на деформационную способность пленок не обнаружено. Оптимальные температуры осадительной ванны  $20-70^\circ$ . В тех же пределах находились и оптимальные температуры сжатия пористых пленок.

Рентгенографическое исследование структуры пористых пленок после их сжатия до прозрачного состояния показало, что в них появляется плоскостная текстура. Плоскость (100) элементарной ячейки расположена в плоскости пленки, т. е. перпендикулярно направлению сжатия. Большой период направлен перпендикулярно плоскости пленки. Величина большого периода  $L$  сдавленной пористой пленки составляет  $150-200$  Å и близка к значениям  $L$  соответствующих пористых образцов до сдавливания. Следует отметить, что в исходной монолитной пленке  $L=270-300$  Å.

Теплофизические характеристики и плотности монолитных, пористых и сдавленных при  $20^\circ$  пористых пленок ПЭ, представлены в таблице. Видно, что  $\rho$ ,  $\Delta H_{\text{пл}}$  и  $K_{\text{дн}}$  пористых образцов существенно возрастают по сравнению с исходными монолитными пленками. В то же время в сдавленных пленках эти величины мало отличаются от аналогичных характеристик соответствующих им пористых образцов.

Электронно-микроскопическое исследование поверхностей сколов показало, что в пористых пленках после их сжатия до прозрачного состояния видны пластины, расположенные перпендикулярно направлению сдавливания (рис. 3). Размеры пластин зависят от температуры осадителя. По-видимому, пластины сферолитных или аксиалитных структур, существовавших в пористой пленке, в процессе сдавливания не разрушаются,

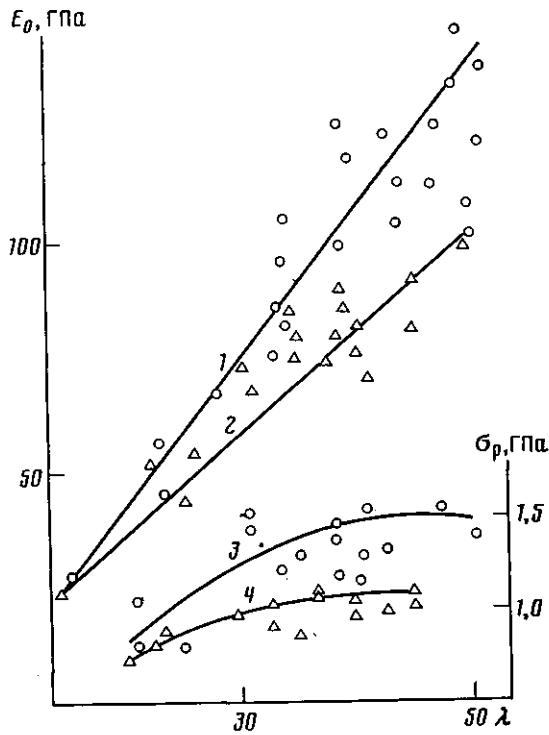


Рис. 4. Зависимости  $E_0$  (1, 2) и  $\sigma_p$  (3, 4) от  $\lambda$  для ПЭ с  $\bar{M}_v = 1,5 \cdot 10^6$  (1, 3) и  $3 \cdot 10^5$  (2, 4)

а более плотно упаковываются, обусловливая высокую деформационную способность образцов.

Изменение интенсивности малоуглового рефлекса, величины большого периода, продольных и поперечных размеров кристаллитов с кратностью одноосной вытяжки сдавленных пористых пленок аналогично изменению этих параметров в блочных [11] и монокристалльных образцах [14] при сопоставимых значениях  $\lambda$ . Так, поперечный размер кристаллита с увеличением  $\lambda$  до 50 остается неизменным и составляет 175–185 Å. Продольный размер кристаллита при вытяжке возрастает и при  $\lambda=50$  составляет 410 Å. Малоугловой рефлекс при  $\lambda=40$ –50 исчезает. Это свидетельствует об относительно однородном строении микрофибрилл и о высокой плотности внутрифибрillлярных аморфных областей в образцах с большими  $\lambda$ . Резкое уменьшение интенсивности аморфного гало на рентгенограммах в больших углах высокоориентированных образцов по сравнению с менее вытянутыми пленками указывает прежде всего на высокую ориентацию молекулярных цепей в аморфных областях.

Степень кристалличности образцов с  $\lambda=40$ –50, измеренная по теплоте плавления, возрастает до 87%, что может быть связано с вкладом в теплоту плавления ориентированной аморфной фазы.

Полученные структурные характеристики хорошо согласуются с моделью, в соответствии с которой по мере возрастания  $\lambda$  увеличивается число выпрямленных проходных равнодлинных цепей в транс-конформации во внутрифибрillлярных аморфных областях растянутого полимера [11, 15, 16].

Для высокоориентированных пленок ПЭ, полученных через стадию предварительного набухания, характерны высокие значения  $E_0$ . Максимальные значения  $E_0$  составляют  $\sim 150$  ГПа для ПЭ с  $\bar{M}_v = 1,5 \cdot 10^6$  и  $\sim 100$  ГПа с  $\bar{M}_v = 3 \cdot 10^5$  (рис. 4). Видно, что во всем интервале  $\lambda$  имеет место линейная зависимость  $E_0$  от  $\lambda$ . Предел прочности достигает  $\sim 1,5$  ГПа для образцов с  $\bar{M}_v = 1,5 \cdot 10^6$  и  $\sim 1,0$  ГПа с  $\bar{M}_v = 3 \cdot 10^5$ . Из данных механических испытаний можно заключить, что увеличение  $\lambda$  от 30 до 50 при-

водит к двукратному возрастанию модуля образцов и что максимальные значения  $E_0$  и  $\sigma_0$  получены для пленок ПЭ со сверхвысокой ММ.

Анализ всей совокупности полученных результатов показывает, что высокая деформируемость пористых образцов, подвергнутых сдавливанию, вызвана их ламеллярной структурой, аналогичной структуре складчатых монокристаллов, содержащей меньшее количество зацеплений по сравнению с монолитными пленками, полученными кристаллизацией расплавов. Такая структура обусловливает повышенную деформируемость пленок и высокие механические свойства ориентированных образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сверхвысокомодульные полимеры // Под ред. Чиферри А., Уорда И. Л., 1983. С. 271.
2. Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K., Takeda M., Porter R. S. // Polymer J. 1983. V. 15. № 4. P. 327.
3. Smith P., Lemstra P. J., Pijpers J. P. L., Kiel A. M. // Colloid and Polymer Sci. 1981. V. 259. № 11. P. 1070.
4. Frank F. C. // Proc. Roy. Soc. A. 1970. V. 319. № 1536. P. 127.
5. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Шмикк Г. Н., Фролова И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 352.
6. Smith P., Lemstra P. J., Bootj H. C. // J. Polymer Sci. A-2. 1981. V. 19. № 5. P. 877.
7. Furuhata K., Yokokawa T., Miyasaka K. // J. Polymer Sci. A-2. 1984. V. 22. № 1. P. 133.
8. Селихова В. И., Пахомов С. И., Фелин М. Г., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Андрианова Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1808.
9. Пахомов С. И., Андрианова Г. П., Фелин М. Г., Иванчиков В. Н., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 392.
10. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
11. Зубов Ю. А., Чевалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
12. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белоев Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 759.
13. Nakajima A., Hayashi S., Korenaga T., Sumida T. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1968. B. 222. № 2. S. 124.
14. Чевалун С. Н., Константинопольская М. Е., Синевич Е. А., Бессонова Н. П., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Препринты IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1986. С. 97.
15. Чевалун С. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 18.
16. Peterlin A. // Colloid and Polymer Sci. 1975. V. 233. № 10. P. 809.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
10.IX.1987

## HIGH-MODULUS POLYETHYLENE OBTAINED BY STRETCHING OF PRELIMINARY SWELLED POLYMER FILMS

Selikhova V. I., Zubov Yu. A., Sinevich Ye. A., Bakeev N. F.

### Summary

The linear PE films after short-time treatment with solvents up to the swelling stage form the porous films of the lamellar structure having the elevated strain capacity. The oriented samples obtained by stretching of dried porous films compressed up to the transparent state have the stretching degree up to 50 being much higher than that of the initial monolithic films. The modulus of elasticity of the samples having the stretching degree being equal to 40-50 is equal to 100-150 GPa and tensile strength is equal to 1.0-1.5 GPa.