

УДК 541.64.539.3

## ФОРМИРОВАНИЕ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ВЫСОКИХ СТЕПЕНЯХ РАСТЯЖЕНИЯ

© 1993 г. Г. К. Ельяшевич, Е. А. Карпов, В. К. Лаврентьев, В. И. Поддубный,  
М. А. Генина, Ю. Ф. Забашта

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 10.09.92 г.

С помощью измерения плотности, малоуглового рентгеновского рассеяния и ДТА исследована структура некристаллических областей ориентированных пленочных нитей из ПЭНД в зависимости от способа получения и степени ориентации нити. В случае формирования ориентированной структуры из закристаллизованного материала при кратностях вытяжки  $\lambda > 10$  некристаллические области помимо аморфной фазы содержат пустоты (поры) размером 800 мкм, объемная доля которых возрастает с увеличением  $\lambda$ . Если же образец формируется методом кристаллизации из предварительно ориентированного расплава, то он не содержит разрывов сплошности, и его некристаллические области состоят только из аморфного материала. Плотность аморфной фазы в данном случае не зависит от степени ориентации образца и имеет постоянное значение, характерное для высокоориентированных образцов ПЭ.

В настоящее время можно считать установленным, что при одноосном растяжении закристаллизованного гибкоцепного полимера могут проходить одновременно два конкурирующих процесса: упрочнение, возникающее вследствие расправления и параллельной укладки макромолекул вдоль оси вытяжки, и разрушение, причиной которого является разрыв напряженных проходных цепей и раскол кристаллитов. При малых степенях растяжения (кратности вытяжки  $\lambda$ ) преобладает процесс упрочнения, при больших  $\lambda$  все большую роль начинают играть процессы разрушения, которые лимитируют дальнейшее повышение механических характеристик [1, 2]. Наши исследования показали, что при высоких значениях  $\lambda$ , близких к предельно достижимым, процессы разрушения приводят к необратимым изменениям в образце, существенно влияющим на ход зависимостей механических характеристик (предел прочности и модуль упругости) от  $\lambda$ .

В настоящей работе были изучены изменения, происходящие в некристаллической части образца при получении высокоориентированных пленок и пленочных нитей из ПЭ. Образцы были сформованы из экструдированного расплава при помощи двух методов: 1) кристаллизации, инициированной предварительным растяжением расплава (ориентационная кристаллизация [3, 5]), и 2) одноосной вытяжки закристаллизованной исходной структуры (ориентационная вытяжка [1, 2, 6]).

Измеряли плотность образцов, полученных по обоим методам, и оценивали плотность некристаллических областей в зависимости от степени растяжения. Кроме того, на основе метода рентгеновского рассеяния исследовали распределение

плотности с точки зрения наличия неоднородностей в этих областях. При оценке плотности некристаллических областей степень кристалличности рассчитывали по данным ДТА, с помощью которого измеряли энталпию плавления образцов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали пленки и пленочные нити из коммерческого ПЭНД с  $M_w = 2.35 \times 10^5$  и  $M_w/M_n = 6 - 8$ . При получении пленок по методу ориентационной кристаллизации экструдированный расплав принимался на термостатирующую устройство, где оставался до температуры, близкой к температуре плавления, после чего его растягивали так, что кристаллизация и отверждение материала происходили в зоне растяжения [3 - 6]. При формировании образцов для ориентационной вытяжки экструдированный расплав сразу после выхода из фильеры принимали в закалочную ванну с водой при температуре 10°C, где проходила быстрая кристаллизация. Затем отвержденную таким образом пленку подвергали одноосной вытяжке на термоградиентном "утюжке" при 110°C до заданной кратности вытяжки  $\lambda$ . Для некоторых образцов была проведена вторая стадия вытяжки при 115°C [6]. В обих процессах переход в ориентированное состояние проходил с образованием шейки.

Плотность ориентированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания и рассчитывали по формуле  $\rho = \rho_\infty m / (m - m_\infty)$ , где  $m$  и  $m_\infty$  – массы гирь, уравновешивающих образец соответственно в воздухе и в жидкости,  $\rho_\infty$  – плотность жидкости, в качестве которой использова-

ли водно-спиртовую смесь. Значение  $\rho_x$  определяли ареометром.

Малоугловые рентгеновские измерения проводили с помощью камеры Кратки. Использовали  $CuK_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni-фильтром. Для съемки общей кривой рассеяния использовали входную щель 100 и выходную 250 мкм. Съемку начального участка кривой рассеяния для определения радиуса Гинье производили со щелями 10 и 20 мкм.

Удельную энталпию плавления  $\Delta H$  определяли по кривым ДТА, полученным на дериватографе Паулик-Эрдеи  $Q = 1500$  (Венгрия).

По данным ДТА рассчитывали массовую степень кристалличности  $\alpha_m$  по соотношению

$$\alpha_m = \Delta H / \Delta H_0, \quad (1)$$

в котором  $\Delta H_0$  – удельная теплота плавления идеального кристалла, которую принимали для ПЭ равной 293 Дж/г [7].

### РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

Плотность некристаллических областей  $\rho'$  была рассчитана, исходя из следующих соображений. Объем образца  $V$  представлялся как сумма объемов кристаллической  $V_k$  и некристаллической  $V'$  областей:  $V = V_k + V'$ . Тогда получим

$$\frac{M}{\rho} = \frac{M_k}{\rho_k} + \frac{M'}{\rho'},$$

где  $M$  – масса образца,  $M'$  – масса некристаллической части образца,  $\rho_k$  – плотность кристаллических областей (принимали равной 1000 кг/м<sup>3</sup>) [8].

Перепишем предыдущее соотношение в виде

$$\frac{1}{\rho} = \frac{M_k}{M} \frac{1}{\rho_k} + \frac{M'}{M} \frac{1}{\rho'}.$$

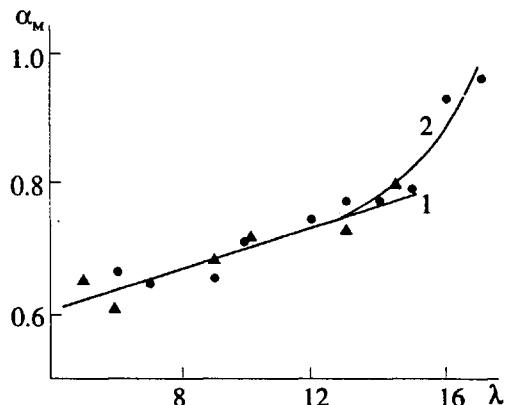


Рис. 1. Зависимости массовой степени кристалличности  $\alpha_m$  от степени растяжения  $\lambda$  для образцов, полученных ориентационной кристаллизацией (1) и ориентационной вытяжкой (2).

Поскольку  $M_k/M = \alpha_m$  и  $M'/M = 1 - \alpha_m$ , выражим плотность некристаллических областей  $\rho'$

$$\rho' = \frac{(1 - \alpha_m) \rho \rho_k}{\rho_k - \alpha_m \rho}. \quad (2)$$

Таким образом, определив экспериментально  $\rho$  и  $\Delta H$  для образца с данным значением  $\lambda$  и рассчитав для него значение  $\alpha_m$  по соотношению (1) и  $\rho'$  по формуле (2), можно получить зависимости  $\alpha_m$ ,  $\rho$  и  $\rho'$  от  $\lambda$  для образцов, сформованных по обоим указанным методам.

Если образец является аморфно-кристаллическим и не содержит пустот, то  $\rho'$  должна равняться плотности аморфной части  $\rho_a$ . В противном случае, т.е. при наличии пустот в образце, эти величины будут отличаться друг от друга.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плотности образцов  $\rho$  и их массовые степени кристалличности  $\alpha_m$  были получены как функции степени ориентации  $\lambda$ , которую определяли как степень растяжения расплава перед его кристаллизацией в методе 1 и как кратность вытяжки, которой подвергается закристаллизованный образец, в методе 2. Экспериментальные зависимости показывают, что как массовая степень кристалличности  $\alpha_m$  (рис. 1), так и плотность  $\rho$  (рис. 2) увеличиваются с ростом  $\lambda$  для образцов, полученных обоими методами, но эти зависимости имеют разный вид: для образцов второго типа наблюдается ускоренный по сравнению с начальным, линейный, рост  $\alpha_m$  с повышением  $\lambda$  при  $\lambda \geq 10$ . Для всех образцов были измерены их механические характеристики – предел прочности  $\sigma$  и модуль упругости  $E$ , которые также возрастают с  $\lambda$  (рис. 3) [6]. Однако зависимости плотности некристаллических областей  $\rho'$  от  $\lambda$  различны для образцов, полученных по методам 1 и 2 (рис. 4). В ориентационно закристаллизованном материале  $\rho'$  остается неизменной во всем интервале изменений  $\lambda$  и имеет величину, характерную для плотности аморфной фазы ориентированных образцов ПЭ [7, 8]. Для одноосно вытянутых образцов  $\rho'$  имеет такое же значение, как и для образцов первого типа, при  $\lambda \leq 10$ , а затем начинает уменьшаться с ростом  $\lambda$  и достигает при этом величин, меньших, чем даже плотность аморфной фазы неориентированного ПЭ, которая составляет ~850 кг/м<sup>3</sup> [7, 8].

Для объяснения этого неожиданного результата были проведены рентгеновские исследования образцов, полученных с помощью методов одно- и двухстадийной вытяжки. Для образцов, вытянутых до небольших  $\lambda$  ( $\lambda < 10$ ), на малоугловой дифрактограмме наблюдается один пик, соответствующий большому периоду  $L_1 = 240$  Å (рис. 5, кривая 1) и характеризующий структуры, содержащие складчатые кристаллы. При  $\lambda = 10$  на левой ветви этого пика появляется плечо

(рис. 5, кривая 2), соответствующее пику рассеяния от структуры с большим периодом  $L_2 = 300 \text{ \AA}$ . Интенсивность этого пика в 6 - 10 раз ниже интенсивности первого пика, однако она возрастает с увеличением  $\lambda$  на первой стадии вытяжки, а интенсивность первого пика убывает (рис. 5, кривая 3). Такие изменения на дифрактограмме, сопровождающиеся значительным повышением прочности  $\sigma$  и модуля упругости  $E$  образцов (рис. 3), связаны с образованием и ростом в процессе вытяжки фибрillлярных структур, содержащих развернутые цепи. Разность плотностей кристаллических и аморфных участков в этих фибрillах значительно меньше, чем в структурах, содержащих складчатые кристаллы, вследствие уплотнения аморфного материала при вытяжке, чем и объясняется более низкая интенсивность рассеяния от них.

Исчезновение плеча на второй стадии вытяжки, которая происходит при более высокой температуре, чем первая стадия, связано, по-видимому, с увеличением доли распрямленных и вытянутых цепей в аморфной части фибрill. Это приводит к выравниванию плотностей кристаллической и аморфной части и вследствие этого к исчезновению дискретного рассеяния в малых углах от фибрillлярных структур в образцах, полученных методом двустадийной вытяжки (рис. 5, кривая 4).

Помимо дискретного рассеяния на дифрактограммах образцов, полученных ориентационной вытяжкой, видно также диффузное рассеяние, присутствующее в той или иной степени при всех  $\lambda$ . Это рассеяние, связано с наличием рассеивающих элементов, скорее всего пустот, размер которых, как показывает анализ кривых рассеяния по Гинье, составляет  $600 \text{ \AA}$  при  $\lambda = 5$ , а затем возрастает до  $800 \text{ \AA}$  при  $\lambda = 11$ , причем эти пустоты (поры) имеют сферическую форму. При дальнейшем повышении  $\lambda$  форма и размер пор не меняются, а число их неуклонно растет, на что указывает увеличение интенсивности диффузного рассеяния. Сопоставление размера этих пор с величиной большого периода заставляет предположить, что они локализованы в межфибрillлярном пространстве и именно они могут обеспечить свободный объем, необходимый для перехода от ламеллярной структуры к фибрillлярной. Свидетельствующее о начале этого перехода появление плеча на малоугловой рентгенограмме имеет место как раз при тех значениях  $\lambda$ , когда размер пор достигает своего максимального значения  $800 \text{ \AA}$ .

Таким образом, снижение интенсивности рентгеновского рассеяния с ростом  $\lambda$  для образцов, полученных вытяжкой по методу 2, происходит в результате уменьшения разности плотностей кристаллических и аморфных участков, т.е. увеличения плотности аморфных участков внутри фибрill  $\rho_a$ . При этом, как было сказано выше, плотность некристаллических областей в образце  $\rho'$  падает. Это падение  $\rho'$  при росте  $\rho_a$  означает,

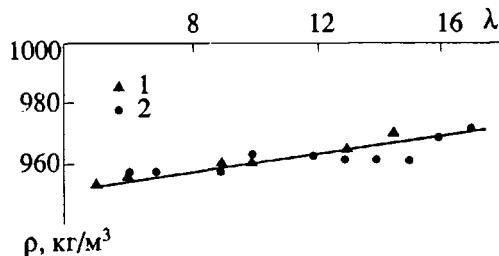


Рис. 2. Зависимость плотности  $\rho$  от степени растяжения  $\lambda$  для образцов, полученных ориентационной кристаллизацией (1) и ориентационной вытяжкой (2).

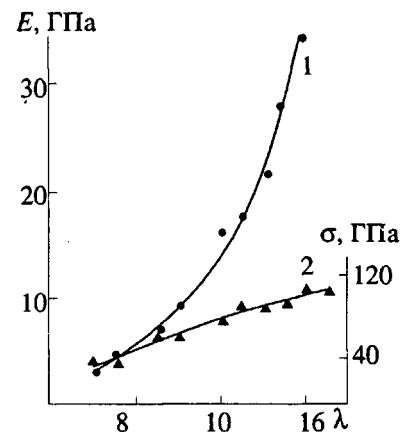


Рис. 3. Зависимости модуля упругости  $E$  (1) и предела прочности  $\sigma$  (2) пленочных нитей ПЭ, полученных ориентационной вытяжкой, от кратности вытяжки  $\lambda$ .

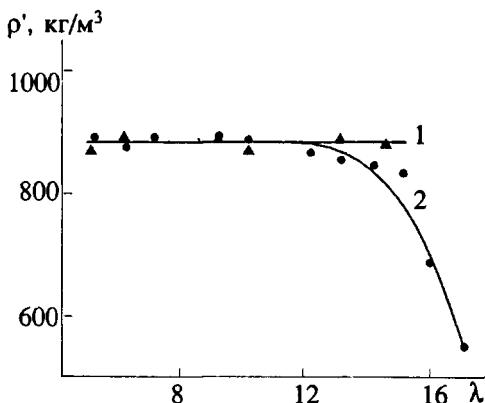


Рис. 4. Зависимости плотности некристаллических областей  $\rho'$  от степени растяжения  $\lambda$  для образцов, полученных ориентационной кристаллизацией (1) и ориентационной вытяжкой (2).

что в некристаллической части появляются области существенно малой плотности, т.е. пустоты, наличие которых подтверждается интенсивным диффузным рассеянием.

Оценим долю этих пустот. Объем некристаллической части образца  $V'$  складывается из объема аморфной фазы  $V_a$  и объема пор  $V_0$

$$V' = V_a + V_0. \quad (3)$$

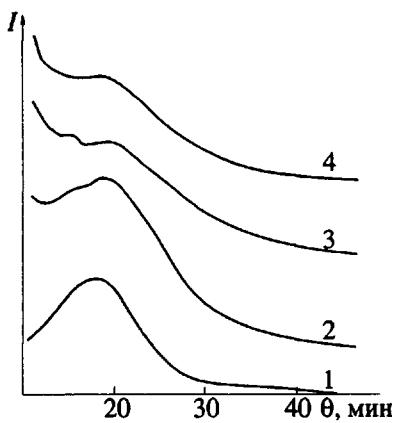


Рис. 5. Угловые зависимости интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для ПЭ пленочных нитей, полученных ориентационной вытяжкой с  $\lambda = 5$  (1), 11 (2), 14 (3) и 19 (4).

Полный объем образца  $V$  тогда записывается

$$V = V_k + V_a + V_0. \quad (4)$$

Обозначив долю пор в общем объеме образца как  $\chi = V_0/V$ , получим

$$\chi = 1 - \frac{V_a}{V} - \frac{V_k}{V}. \quad (5)$$

Объемы кристаллической и аморфной фаз выражаются через соответствующие массы и плотности как  $V_a = M_a/\rho_a = (1 - \alpha_m)M/\rho_a$  и  $V_k = M_k/\rho_k = \alpha_m M/\rho_k$ , где  $M_a$  — масса аморфной части образца. Тогда

$$\chi = 1 - \rho \left( \frac{1 - \alpha_m}{\rho_a} + \frac{\alpha_m}{\rho_k} \right). \quad (6)$$

Долю пор от объема некристаллической части запишем как

$$\chi' = V_0/V'.$$

Выразив  $V_0$  из формулы (3), получим

$$\chi' = 1 - V_a/V',$$

и поскольку  $V' = M_a/\rho'$ ,

$$\chi' = 1 - \rho'/\rho_a. \quad (7)$$

Так как при  $\lambda < 10$  для образцов, полученных вытяжкой,  $\rho'$  постоянно и равно обычному значению плотности аморфных участков в ориентированных образцах ПЭ (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2), а интенсивное падение  $\rho'$  начинается при  $\lambda > 10$  (рис. 4), мы предположили, что при  $\lambda < 10$   $\rho' = \rho_a = 890 \text{ кг}/\text{м}^3$  (рис. 2), а дальнейшее падение  $\rho'$  обусловлено образованием пор, в то время как плотность собственно аморфных участков  $\rho_a$  сохраняет свое значение неизменным.

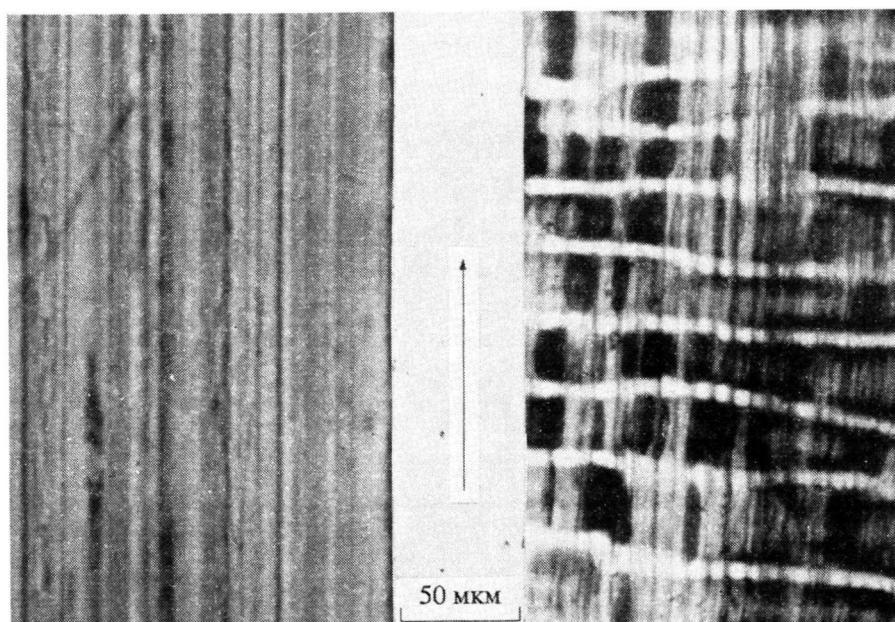
Рассчитанные исходя из этих предположений по формулам (6) и (7) значения  $\chi'$  и  $\chi$  при  $\lambda = 17$  таковы:  $\chi' = 30\%$  и  $\chi = 2\%$ . Полученные оценки  $\chi'$  и  $\chi$  занижены, поскольку на самом деле  $\rho_a$  не постоянно, как мы предположили, а увеличивается с  $\lambda$  при достаточно больших кратностях вытяжки.

Однако, эти изменения  $\rho_a$  не учитывали, так как трудно получить количественную оценку этого роста из экспериментальных данных.

Отметим, что появление пор не снижает механических характеристик образца, потому что эти пустоты расположены в межфибриллярных областях, не несущих механической нагрузки. Их возникновение является результатом структурной "потребности" в свободном объеме на стадии перестройки внутри фибрилл, ведущей к расправлению макромолекул, изначально сложенных в кристаллах, что приводит к упрочнению и, в конечном счете, уплотнению материала.

На второй стадии вытяжки количество пустот указанного размера резко уменьшается (диффузное рассеяние практически исчезает) ввиду попечного сжатия образца при высоких  $\lambda$ . Однако на этой стадии при  $\lambda > 16$  в образце появляются разрывы сплошности, вытянутые в направлении, перпендикулярном направлению ориентации, которые хорошо видны в оптическом микроскопе (рис. 6) и которые являются причиной визуального побеления образца при предельных значениях  $\lambda$ , близких к разрывным. По-видимому, образование трещин инициируется полосами сброса, обнаруженными ранее [9] в предельно ориентированных образцах ПЭ. Эти трещины пронизаны тяжами, вытянутыми вдоль направления ориентации и держащими нагрузку при растяжении образца. Такие тяжи, состоящие из высокоориентированного материала, являются структурными элементами, ответственными за высокие прочностные и упругие характеристики образца, однако появление трещин как результата развития процессов разрушения приводит к прекращению роста прочности с дальнейшим повышением  $\lambda$  на второй стадии вытяжки.

Важно отметить, что ориентационно закристаллизованные образцы не содержат таких пор ни при каких  $\lambda$ , что обусловлено механизмом формирования их кристаллической структуры прямо из ориентированного расплава, в то время как образование высокоориентированных структур при вытяжках есть результат трансформации исходной ламелиарной структуры в фибриллярную при ориентирующих силовых воздействиях. Дело в том, что в расплаве молекулы распределены равномерно, молекулярные взаимодействия симметричны по отношению к окружающим молекулам и зависят только от расстояния между ними. В случае закристаллизованной отверженной системы эта симметрия нарушается, поскольку молекулы в кристаллите связаны друг с другом значительно сильнее, чем сами кристаллиты между собой. Поэтому при деформации такой структуры части материала увлекаются напряженными молекулами неравномерно и смещаются относительно друг друга целыми блоками, что требует образования достаточно большого свободного объема, который не может легко ухо-



**Рис. 6.** Оптические микрофотографии ПЭ пленок, полученных ориентационной кристаллизацией (слева) и пленочных нитей, полученных ориентационной вытяжкой (справа). Стрелка указывает направление ориентации.

дить из образца, как в случае расплава, и остается в виде пор после деформации. В то же время при ориентации расплава высокая подвижность макромолекул и отсутствие упорядоченных элементов структуры обеспечивает растяжение вязкой среды без образования микропустот, и кристаллизация такого ориентированного расплава приводит к формированию системы, не содержащей пор и других разрывов сплошности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
2. Myasnikova L.P. // Plast und Kautschuk. 1986. V. 33. N. 4. P. 121.
3. Баранов В.Г. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 14.
4. Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980. С. 9.
5. Elyashevich G.K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 43. P. 205.
6. Ельяшевич Г.К., Стрельцов Б.В., Карпов Е.А., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Ро Е.А., Розова Е.Ю. // V Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин, 1990. Т. 2. С. 127.
7. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966.
8. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Мир, 1976.
9. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Marikhin V.A., Myasnikova L.P. // J. Macromol. Sci., Phys. 1990. V. 29. N. 2/3. P. 249.

## The Formation of Noncrystalline Domains in Polyethylene at High Draw Ratios

G. K. El'yashevich, E. A. Karpov, V. K. Lavrent'ev, V. I. Poddubnyi,  
M. A. Genina, and Yu. F. Zabashta

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Pr. 31, St.Petersburg, 199004 Russia

**Abstract** – The structure of noncrystalline domains in oriented films and film-based fibers of low-pressure polyethylene is studied by densimetry, DTA, and small-angle X-ray scattering. The dependence of the structure on the preparation mode and the degree of orientation of the fiber is considered. It is demonstrated that noncrystalline domains of oriented structures produced from crystallized material at draw ratios  $\lambda > 10$  contain, in addition to the amorphous phase, a certain amount of 800-μm pores. The volume fraction of the pores increases with an increase in the draw ratio. The samples obtained by crystallization from a preliminarily oriented melt are continuous; noncrystalline domains of such samples consist only of an amorphous phase and contain no voids. The density of the amorphous phase in this case does not depend on the degree of orientation: it is constant and has a value typical for highly oriented polyethylene.