

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ ГЕЛЬ-ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1993 г. В. А. Марихин*, Л. П. Мясникова*, М. Д. Успенский**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Санкт-Петербургский институт текстильной и легкой промышленности им. С.М. Кирова
191065 Санкт-Петербург, ул. Герцена, 18

Поступила в редакцию 10.07.92 г.

Сверхвысокие механические свойства исследованных образцов гель-закристаллизованного ПЭ обусловлены оптимальным расположением в исходном материале складчатых ламелей по отношению к ориентирующей силе и малым количеством связывающих их молекул. Сравниваются результаты структурных исследований пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, закаленных из расплава или закристаллизованных из его 2%-ного раствора в декалине по методу Смита и Лемстры и подвергнутых затем многоступенчатой ориентационной вытяжке. Образующиеся при растяжении микрофибриллы в гель-закристаллизованных пленках ПЭ уже на первом этапе вытяжки, т.е. при образовании шейки, имеют более совершенную структуру, чем микрофибриллы в пленках, закристаллизованных из расплава. В них наблюдается превышение эффективного среднего размера кристаллитов над величиной большого периода, что может быть объяснено значительным количеством проходных распрямленных молекул в неупорядоченных областях микрофибрилл, а также когерентным расположением кристаллитов в микрофибрилле. Обсуждаются возможности оптимизации структуры исходного геля путем изменения условий приготовления.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие получены рекордные значения разрывной прочности и модуля упругости сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) [1 - 5]. Их достижение стало возможным, в частности, благодаря разработке метода гель-технологии [1], позволившей получить ПЭ с повышенной способностью к вытягиванию, что обусловило эффективность деформационного упрочнения.

Аномально высокую деформируемость гель-закристаллизованного ПЭ (I) по сравнению с ПЭ, закристаллизованным из расплава (II), часто объясняют более редкой сеткой зацеплений [3, 6]. При этом процесс ориентационной вытяжки рассматривается либо как аффинная деформация этой сетки под действием ориентирующих сил [3, 6], либо допускают проскальзывание цепей в узлах с частичным их распутыванием, если вытяжка ведется при достаточно высокой температуре [6]. Согласно этим теориям, предельно достигаемая кратность вытяжки зависит от контурной длины сегментов молекул между зацеплениями и пропорциональна $M^{0.5}$.

Однако такой подход представляется не вполне корректным прежде всего из-за игнорирования структурных изменений, происходящих при вытяжке, а также из-за недостаточной четкости в постановке вопроса о структуре узлов.

Хорошо известно, что процесс ориентационной вытяжки складывается из двух принципиально со-

вершенко различных моментов: перестройки исходной структуры в микрофибрillярную и пластической деформации микрофибрillярной структуры [7].

На первом этапе, как правило, происходит скачкообразный твердофазный переход: кристалл со сложенными цепями – кристалл с выпрямленными цепями, что противоречит представлению об аффинном характере деформации.

Что касается природы узлов, входящих в сетку, то она может быть различна. Роль узлов могут играть как кристаллиты, так и зацепления, которые могут быть короткоживущими и так называемыми пойманными (стабильность которых такая же, как и стабильность кристаллитов). Поведение разных типов узлов в поле растягивающих сил не может быть одинаковым.

Принимая во внимание все сказанное выше, можно предполагать, что деформационное поведение пленок I в значительной степени определяется строением ламелярных кристаллитов, ориентацией их по отношению к растягивающей силе, а также количеством и конформационным составом связывающих их молекул.

Цель настоящей работы – выявление специфики структурных перестроений при растяжении пленок I, закристаллизованных из раствора через состояние геля, полученных по методу [1], сравнение их с деформационным поведением пленок СВМПЭ, закристаллизованных из расплава (II), и

поиск возможностей регулирования деформационно-прочностных свойств пленок I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы в виде пленок, приготовленных из 2%-ного раствора СВМПЭ в декалине, перемешиваемом в течение 45 мин при 160 или 135°C. Исследования проводили на ПЭ двух различных молекулярных масс: $M_w = 1.5 \times 10^6$ и $(3 - 5) \times 10^6$.

Раствор выливали в ванночку, дном которой являлась медная пластинка. Пластинка находилась либо при комнатной температуре, либо ее охлаждали жидким азотом. В последнем случае раствор ПЭ находился при температуре закалки 10 - 15 мин. После этого образцы сушили в течение нескольких недель при комнатной температуре. После сушки их отмывали в спирте и окончательно сушили в вакууме. Высушенные пленки нарезали на миллиметровые полоски, которые подвергали многоступенчатой высокотемпературной зонной ориентационной вытяжке до разных степеней удлинения.

Структуру пленок изучали на сканирующем электронном микроскопе фирмы "Opton". Предварительно на образец методом катодного распыления наносили слой золота толщиной 50 - 100 Å. Кроме того, проводили рентгеноструктурный анализ в больших и малых углах. Для рентгенографических исследований из тонких пленок на бирали столки толщиной 0.2 - 0.6 мм.

Малоугловые фоторентгенограммы получали с использованием CuK_α -излучения и дырчатой коллимации на установке ДРОН-2 с разрешением ~300 Å. Количественную обработку осуществляли по фотометрическим кривым малоугловых рефлексов при записи в азимутальном и меридиональном направлениях, фотометрирование проводили на микрофотометре ИФО-4.

Большеугловые рефлексы [110], [220] и [002] записывали на дифрактометре ДРОН-2 с использованием MoK_α -излучения, монохроматизированного при помощи асимметричного кварцевого монохроматора. Ширина первичного пучка составляла 3'. Размеры кристаллитов рассчитывали по методу Хоземанна в предположении либо пакристаллических нарушений структуры, либо наличия внутренних напряжений [8] с учетом поправок на толщину образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных рентгенографических исследований, кристаллизация полимера из геля на плоской поверхности подложки способствует образованию текстуры в пленке.

Это подтверждают рентгенограммы, полученные при пропускании рентгеновского пучка вдоль (рис. 1а) и перпендикулярно (рис. 1б) нормали к плоскости пленки, которые демонстрируют неравномерное распределение интенсивности большеугловых рефлексов и наличие меридиональных рефлексов в малых углах при съемке перпендикулярно нормали (рис. 1б).

На снимках, полученных на растровом электронном микроскопе с поверхности пленок (рис. 1), отчетливо видны лепестки, представляющие собой, по-видимому, стопки из десятков ламелей. Можно предполагать, что строение этих ламелей и их взаимная укладка весьма совершенны, так как на малоугловой рентгенограмме наблюдается несколько порядков меридионального рефлекса. В то же время сами стопки, т.е. лепестки, уложены неплотно, что приводит к появлению интенсивного диффузного рассеяния вокруг первичного пучка.

Совсем иной представляется структура пленок того же ПЭ, закристаллизованного из расплава (рис. 2). Структурным элементом здесь тоже являются ламели, но размер их на порядок меньше, чем в пленках I. Рентгенограмма, приведенная на рис. 2, указывает, что в образцах, полученных из расплава, нет преимущественной ориентации осей кристаллитов и стопок ламелей, поскольку рентгенограммы, полученные при съемке вдоль и перпендикулярно нормали к поверхности пленки, не отличаются друг от друга.

Пленки I и II обладают совершенно разными деформационными свойствами. Пленки I могут быть растянуты в 300 раз, в то время как пленки II лишь в 12. При этом наблюдается неодинаковое соотношение между изменением геометрических размеров образцов. В пленках I при образовании шейки происходит резкое уменьшение толщины образцов, в то время как ширина изменяется незначительно. При дальнейшей вытяжке толщина остается почти неизменной, а все удлинение образца реализуется практически вследствие изменения ширины (рис. 3).

В пленках II при образовании шейки и ширина, и толщина уменьшаются примерно одинаково.

Если предположить, что все молекулярные складки синхронно разгибаются при образовании шейки, то, зная геометрические размеры образца, исходную величину большого периода L и кристаллографические параметры структуры, можно количественно оценить уменьшение толщины пленки I в момент образования шейки.

Действительно, если толщина исходной пленки $d = 80$ мкм, а $L = 80$ Å, то в поперечном сечении исходного образца помещается $\sim 10^4$ ламелей. После разгибаия молекулярных складок в толщине остается $\sim 10^4$ молекулярных цегей. Если бы все они находились на расстоянии, равном кристаллографическому расстоянию между плоскостями [100], что следует из наших рентгенографических данных, т.е. на расстоянии, равном параметру a кристаллографической ячейки 7.45 Å, то толщина ориентированной пленки составила бы 7.5 мкм.

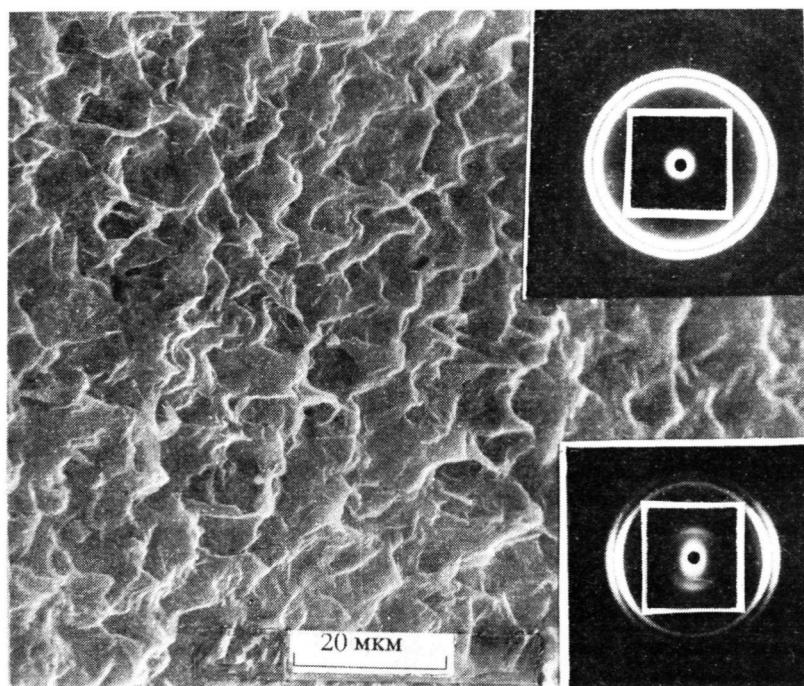


Рис. 1. Микрофотография поверхности гель-закристаллизованной пленки СВМПЭ ($M = (3 - 5) \times 10^6$) в сканирующем микроскопе и фоторентгенограммы от пленки в больших и малых углах при съемке перпендикулярно и параллельно нормали к поверхности пленки.

Однако, как известно, в ориентированных пленках молекулы агрегированы в микрофибриллы. В одной микрофибрилле в направлении оси a находится число молекул N , равное частному от деления поперечного размера микрофибриллы на кристаллографическое расстояние между плоскостями [100], т.е. $N = \frac{200 \text{ \AA}}{7.45 \text{ \AA}} \approx 300$ молекул. Тогда число

микрофибрилл, помещающихся в пленке в направлении нормали к ее плоскости, составит

$$\frac{\text{число молекул в пленке}}{\text{число молекул в микрофибрилле}} = \frac{10^4}{300} \approx 300 \text{ микрофибрилл.}$$

Наличие интенсивного диффузного рассеяния вблизи первичного пучка на рентгенограммах от этих пленок свидетельствует о неплотной упаковке микрофибрилл в исследованных ориентированных образцах (рис. 4а).

Как следует из наших данных, полученных методом ртутной порометрии, объем пор в пленках, вытянутых до образования шейки ($\lambda = 14$), составляет 24% объема образца, причем размеры пор колеблются от 100 до 200 Å. При такой неплотной упаковке фибрилл толщина пленки в шейке должна превышать толщину,

полученную из расчета идеальной упаковки молекулярных цепей, на размер, занимаемый порами, т.е. $d = 7.5 \text{ мкм} + 330 (200 \times 10^{-4}) = 12 \text{ мкм}$. Эта величина хорошо согласуется с наблюдаемой толщиной пленки после образования шейки. Такое поведение пленок I подтверждает идею разгибания молекулярных складок при переходе к фибрillлярной структуре.

В пленках I в отличие от пленок II это разгибание происходит синхронно, поскольку все ламели ориентированы однотипно, каждая молекула кристаллизуется почти целиком в отдельной плоскости складывания, и растягивающая сила действует перпендикулярно кристаллическим системам. Причем такая ситуация реализуется не только в пленках, но и в волокнах. Благодаря порам, находящимся между стопками ламелей, последние с легкостью подстраиваются в нужные положения. Это противоречит утверждению авторов работы [9], которые отрицают влияние пор на деформационно-прочностные свойства пленок I на том основании, что исходные пористые образцы, подпрессованные до того, что их плотность приближалась к плотности ПЭ со степенью кристалличности 80%, по-прежнему растягивались очень хорошо. Однако холодным прессованием нельзя приблизить стопки ламелей так близко, чтобы начали действовать заметно вандер-ваальсовы силы, как и нельзя создать между

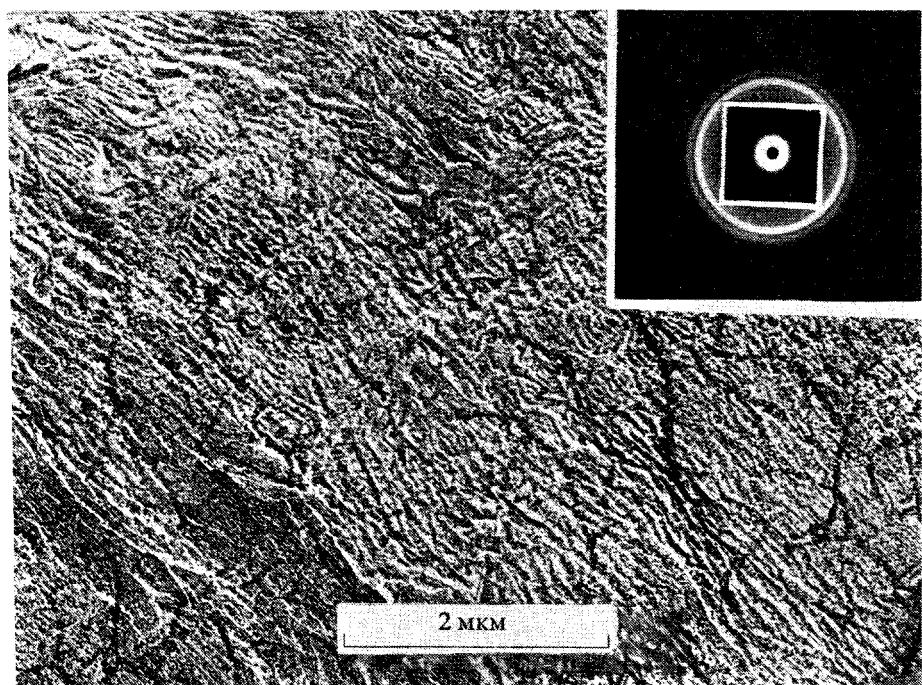


Рис. 2. Микрофотография поверхности пленки, закристаллизованной из расплава, в сканирующем микроскопе и фоторентгенограмма в больших и малых углах при съемке перпендикулярно нормали к поверхности.

ними дополнительные молекулярные связи, которые препятствовали бы деформации. Поэтому неудивительно, что подпрессованные образцы демонстрировали такие же деформационно-прочностные свойства, как и образцы, не подвергаемые предварительному сжатию.

Степень связанности исходных ламелей влияет не только на процесс перестройки структуры из ламелярной в микрофибрillярную, но и определяет весь ход дальнейшего ориентационного упрочнения материала.

Вероятно, микрофибриллы, образовавшиеся в пленках типа II, связаны большим количеством молекул, чем в пленках I. Можно думать, что эти молекулы-связки образуются из молекул, связывавших стопки ламелей в исходном полимере, закристаллизованном из расплава. В СВМПЭ, закристаллизованном из раствора, таких молекул почти нет.

По нашему мнению, это одна из главных причин, обусловливающих невысокие степени ориентационных удлинений пленок II по сравнению с пленками I. Доказательством является перекос кристаллитов в фибрillах пленок II.

На рис. 4 представлены малоугловые рентгенограммы исследуемых образцов I и II с разной степенью вытяжки λ . Если у пленок I, вытянутых в 50 - 60 раз, малоугловой рефлекс имеет форму штриха, что соответствует рассеянию от стопки параллелепипедов с разной плотностью, то у пле-

нок II, вытянутых всего в 5 раз, штриховой рефлекс уже трансформируется в четырехточечный.

Разориентация кристаллитов в таких образцах, согласно оценке, сделанной по угловому положению рефлексов, соответствует 40° и при вытяжке в 8 раз (рис. 4) возрастает до 60° .

Наряду с этим наблюдается огромная разница в интенсивности диффузного рассеяния в ориентированных образцах I и образцах II. В пленках I уровень интенсивности диффузного рассеяния очень высок, что свидетельствует о наличии пор. Судя по характеру распределения интенсивности, поры имеют дискообразную форму и ориентиро-

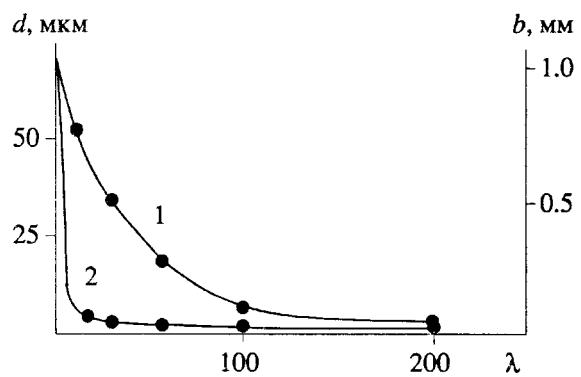


Рис. 3. Зависимости ширины (1) и толщины (2) гель-закристаллизованных пленок от степени вытяжки λ .

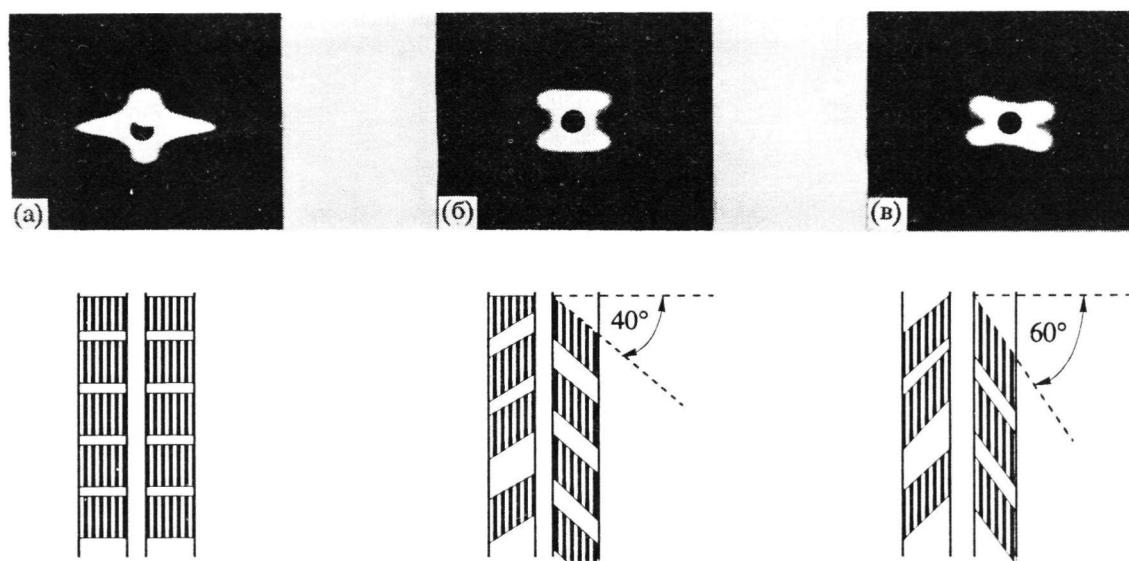


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы от пленки I, вытянутой в 50 раз (а) и от пленок II, вытянутых в 5 (б) и 8 раз (в).

ваны вдоль направления растяжения, т.е., вероятно, локализованы между фибрillами. В пленках II диффузное рассеяние на нулевой слоевой линии практически отсутствует. Из этого следует, что плотность межфибрillлярных областей достаточно высока. Разница в плотности упаковки микрофибрill в ориентированных образцах I и II подтверждается данными ЭПР по подвижности ЭПР-зонда (в данном случае нитроксильного радикала), который оказывается более подвижным в образцах I по сравнению с образцами II во всем диапазоне ориентационной вытяжки. По всей видимости, локализация пор происходит в пространстве между фибрillами.

Если наши предположения о доминирующем влиянии межфибрillлярных молекул на способность полимера к растяжению верны, можно попытаться воздействовать на эти структурные параметры, изменения, например, температуру охлаждения геля. Заметим, что при этом число зацеплений, пойманных зацеплений и перехлестов не должно измениться, так как оно определяется температурой растворения, концентрацией раствора и скоростью перемешивания.

На рис. 5 представлены зависимости прочности от кратности вытяжки для СВМПЭ гель-пленок, полученных при выливании 2%-ного раствора СВМПЭ в ванночку, находящуюся при $T = -196^{\circ}\text{C}$ или при комнатной температуре. Видно, что деформируемость первых заметно меньше, чем у пленок, закристаллизованных при комнатной температуре. Они могут быть растянуты лишь в 100 раз, в то время как последние в том же температурно-силовом режиме вытягиваются в 200–300 раз. Однако скорость их упрочнения с вытяжкой почти в 2 раза больше, к тому же прямолинейный характер зависимости $\sigma = f(\lambda)$ не меняется во всем диапазоне удлинений, что позволяет при меньшей предельной вытяжке достичь практически тех же σ , как и для ориентированных гель-пленок, сформованных при комнатной температуре. Для сравнения на том же графике приведена зависимость прочности ориентированной пленки, сформованной из расплава. Видно, что наклон зависимости $\sigma(\lambda)$ для нее самый большой, но из-за крайне малой величины ориентационного удлинения λ не успевает дорастить до значений, превышающих 1 ГПа.

В известной степени закалка геля адекватна изменению ММР, (удалению “низкомолекуляр-

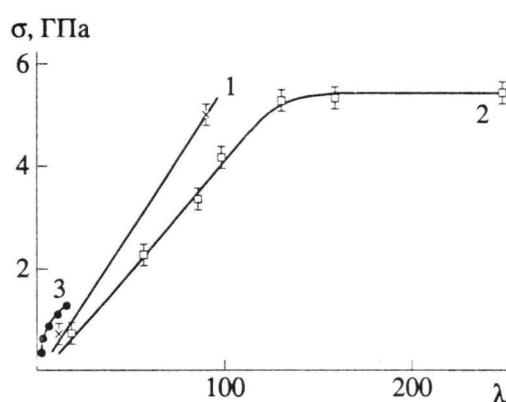


Рис. 5. Зависимость от степени вытяжки λ предела прочности гель-закристаллизованных пленок СВМПЭ ($M = 1.5 \times 10^6$), полученных при быстром охлаждении геля (1) или при остывании при комнатной температуре (2), а также пленки, полученной из расплава (3).

ногого хвоста"), так как при закалке не успевает пройти фракционирование и на границы ламелей или стопок ламелей не успевает вытолкнуться низкотемпературная фракция, которая после перестройки структуры в межфибриллярных областях влияет на деформационную способность полимера.

Таким образом, можно сделать вывод, что организация межламеллярных областей (количество проходных молекул, их длина и конформация, плотность упаковки) является параметром, определяющим способность микрофибриллярной структуры к пластической деформации. В частности, в пленках типа I микрофибриллы имеют более совершенное строение, чем в пленках II уже сразу после перестройки исходной структуры в микрофибриллярную. Об этом свидетельствует превышение каждого продольного размера кристаллитов D_{002} над величиной большого периода L . Так, например, для ориентированных пленок I с $\lambda = 14$ $D_{002} = 170 \text{ \AA}$, а $L = 150 \text{ \AA}$. В то же время даже для предельно ориентированных пленок II $D_{002} = 95 \text{ \AA}$, $L = 335 \text{ \AA}$.

Аномальное соотношение между величинами L и D_{002} , как известно, объясняется наличием кристаллических мостиков между соседними кристаллами в микрофибрилле [10] или присутствием молекул в транс-конформации, пересекающих неупорядоченные области микрофибрилл [11].

В работах [12, 13] теоретически и экспериментально показано, что наибольший вклад в интенсивность отражений в кристаллографический рефлекс [002] вносит когерентное расположение соседних кристаллов в микрофибрилле.

Несомненно, что такое расположение связано с наличием достаточно большого количества распрымленных проходных цепей одинаковой длины. В пленках II таких цепей, по-видимому, гораздо меньше. Пластическая деформация микрофибриллярной структуры приводит к дальнейшему усовершенствованию внутренней структуры микрофибрилл, а именно межкристаллитных неупорядоченных областей за счет сдвиговых усилий, возникающих при скольжении микрофибрилл друг относительно друга.

Поскольку это скольжение в пленках типа II прекращается при невысокой кратности вытяжки $\lambda = 10 - 12$, неупорядоченные области микрофибрилл так и остаются несовершенными с высокой концентрацией гош-связей и высокой разнодлинностью проходных цепей. В пленках типа I, которые могут вытягиваться 100 - 200 раз, сдвиговые усилия могут достигать больших величин и приводить к миграции конформационных дефектов из неупорядоченных областей через кристаллиты к концам молекул и их уничтожению. Действительно, сверхвысокие ориентационные удлинения в пленках I приводят к существенному росту продольных размеров кристаллитов

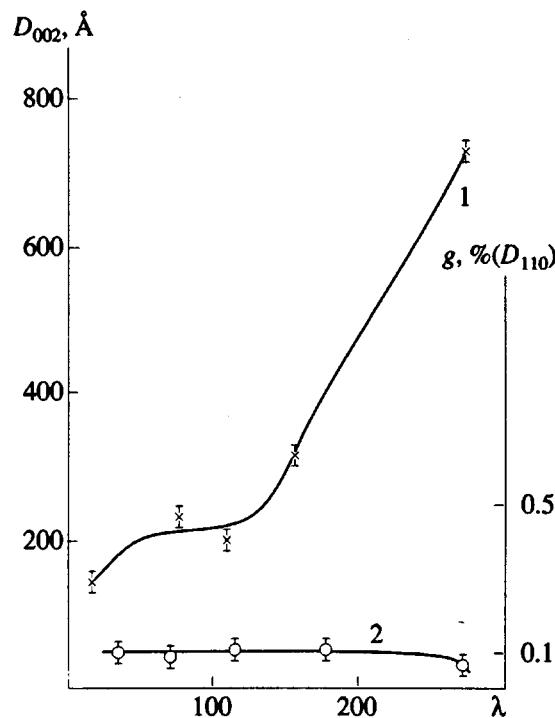


Рис. 6. Зависимость средних продольных размеров кристаллитов, вычисленных по интегральной полуширине рефлекса 002 D_{002} в пленках I (1) и зависимость дефектности g (2) от степени вытяжки.

(рис. 6), а при предельных вытяжках $\lambda = 200 - 250$ и к уменьшению дефектности. Поведение пленок II при вытяжке отличается от поведения пленок I: кристаллиты в образцах II при вытяжке не меняют свой размер $D_{002} = 180 - 200 \text{ \AA}$, дефектность в них выше, чем в образцах I, и с вытяжкой возрастает от 0.45 до 0.67%.

Итак, различие в способности пленок I и II к растяжению в основном объясняется разницей в строении границ ламелей между стопками ламелей, которая "наследуется" после прорастания шейки межфибриллярными областями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Smith P., Lemstra P. // J. Macromol. Chem., Short. Commun. 1979. V. 180. N. 6. P. 2983.
- Pennings A. // J. Macromol. Chem., Suppl. 1979. V. 2. P. 99.
- Савицкий А.В., Горшкова И.А., Демичева В.П., Фролова И.Л., Шмикк Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.
- Марихин В.А., Мясникова Л.П., Ценке Д., Хирте Р., Вайгель П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 210.
- Kanamoto T., Tsaruta A., Porter R.S. // Polymer J. 1983. V. 15. N. 4. P. 327.
- Termonia J., Smith P. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2184.

7. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
8. Hosemann R. // J. Macromol. Chem. B. 1968. V. 11B. N. 2. P. 230.
9. Smith P. // Brit. Polym. J. 1980. V. 12. N. 4. P. 212.
10. Gibson A.G., Davies G.R., Ward J.M. // Polymer. 1978. V. 19. N. 7. P. 683.
11. Чвалун С.Н., Щирец В.С., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 809.
12. Аэриэль А.Е., Васильев В.А., Казарян Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 809.
13. Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Матер. междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1990. Т. 1. С. 26.

Orientational Drawing of Gel-Crystallized Polyethylene

V. A. Marikhin*, L. P. Myasnikova*, and M. D. Uspenskii**

*Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, Ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia

**Kirov Textile Institute, St. Petersburg, Ul. Gertseva 18, St. Petersburg, 191065 Russia

Abstract – It is shown that the ultrahigh mechanical properties of gel-crystallized PE are due to the optimal arrangement of folded-chain lamellae in the initial material with respect to the orienting force and also to the small number of interlamellar molecules. We compare the results of structural studies of films prepared from ultrahigh molecular mass PE by quenching from melt and by crystallization from 2% decalin solution according to Smith and Lemstra's method. In the second method, the samples were subjected to multiple orientational drawing. It is shown that the microfibrils formed during the first stage of drawing of gel-crystallized samples of PE, i.e., when the neck is formed, have a more perfect structure than the microfibrils formed in the melt-crystallized films. The average effective size of the crystallites in such films exceeds the long period. This can be explained by assuming that there are a large number of extended taut tie molecules in the disordered domains of the fibrils and a correlated arrangement of the crystallites. Possible methods of optimizing the structure of the initial gel by choosing the preparation conditions are discussed.