

УДК 541.64.539(2+3)

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕСТКОЭЛАСТИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ОТЖИГЕ<sup>1</sup>

© 1995 г. Е. А. Карпов, В. К. Лаврентьев, Е. Ю. Розова, Г. К. Ельяшевич

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

Поступила в редакцию 20.12.94 г.

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния, деформации и циклического нагружения исследовано влияние отжига на структуру и свойства жесткоэластических образцов ПЭ. Определены параметры, характеризующие три основных участка кривой напряжение–деформация: стадию упругой деформации, стадию деформации после достижения предела текучести, а также участок, соответствующий снятию напряжения. Показано, что предел текучести в зависимости от температуры отжига  $T_{отж}$  достигает максимального значения вблизи температуры плавления 129.4°C; такой же характер имеет зависимость рентгеновского большого периода от  $T_{отж}$ . Параметры, описывающие поведение образца на втором и третьем участках, также проходят через максимумы, которые однаково расположены при более низких температурах отжига (125 и 115°C). Измерена проницаемость пористых структур, возникающих при растяжении жесткоэластических пленок. Показано, что зависимость проницаемости от  $T_{отж}$  по виду идентична соответствующим кривым для предела текучести и большого периода. Предложено объяснение наблюдаемых закономерностей с помощью структурной модели.

### ВВЕДЕНИЕ

Многообразие надмолекулярных структур, образующихся при разных условиях кристаллизации гибкоцепных полимеров, обеспечивает возможность создания из одного и того же полимера материалов, имеющих существенно различные механические свойства. Хорошо известны системы типа "жесткий эластик", имеющие наряду с высоким модулем упругости при растяжении, лежащим между модулями упругости изотропных и высокоориентированных образцов, значительную величину обратимой деформации даже при большом удлинении (~100%), что приближает их свойства к свойствам эластомеров [1 - 3].

Эти свойства жестких эластиков обусловлены их надмолекулярной структурой, которая представляет собой совокупность достаточно протяженных совершенных ламелей – складчатых кристаллов, лежащих параллельно друг другу и перпендикулярно направлению преимущественной ориентации сегментов в образце (рис. 1а). В данных структурах число проходных цепей, связывающих ламели, невелико. При растяжении в направлении ориентации расстояния между участками соседних ламелей, соединенных проходными цепями, почти не меняются, а несоединеные друг с другом участки раздвигаются, что приводит к изгибу ламелей (рис. 1б). При этом

зapasается упругая энергия, обеспечивающая высокие значения обратимой деформации. При изгибе ламелей между их раздвигающимися участками образуются пустоты, которые при больших степенях растяжения образца сливаются друг с другом, образуя сквозные каналы, в результате чего образец становится проницаемым [1, 4].

Механические свойства жестких эластиков, а также размеры и количество пор, образующихся при их деформации, зависят от следующих структурных параметров материала: толщины и совершенства ламелей, числа проходных цепей и их распределения по длинам и по поверхности ламелей. Эти параметры определяются условиями формирования надмолекулярной структуры полимера, т.е. процессами кристаллизации. Кроме того, они могут быть изменены путем отжига, при котором изменяются толщина ламелей и состояние аморфных прослоек [5, 6].

В настоящей работе исследованы структурные изменения, происходящие при отжиге образцов ПЭ, закристаллизованных в условиях высоких скоростей течения расплава; проведено сопоставление этих изменений с механическими свойствами образцов, а также с характеристиками пористых структур, возникающих при растяжении жесткоэластических пленок [7].

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08193).

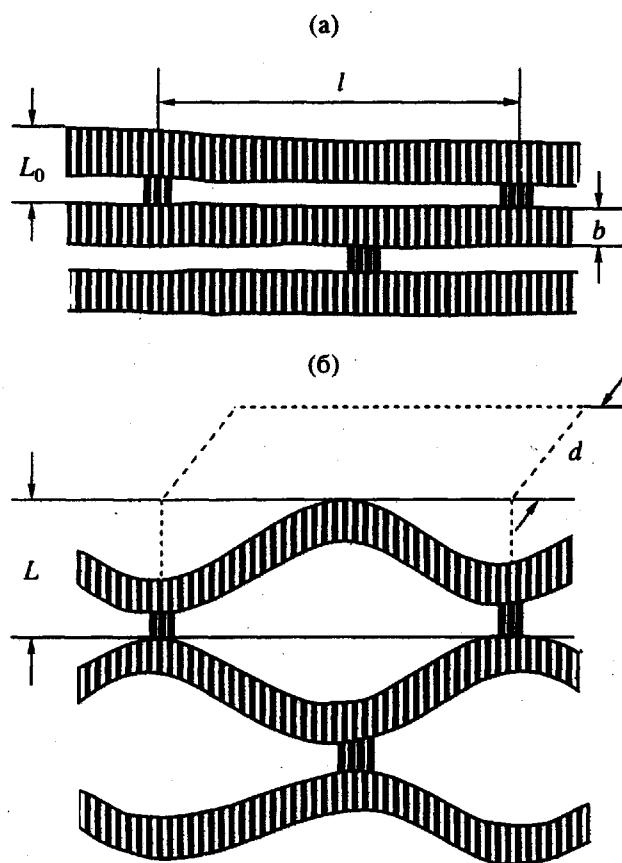


Рис. 1. Схематическое изображение структуры жесткого эластика до (а) и после (б) растяжения в направлении ориентации сегментов;  $L_0$  – большой период в исходном образце,  $L$  – он же после деформации,  $b$  – толщина ламели,  $l$  – расстояние между сшивками,  $d$  – поперечный размер ламели.

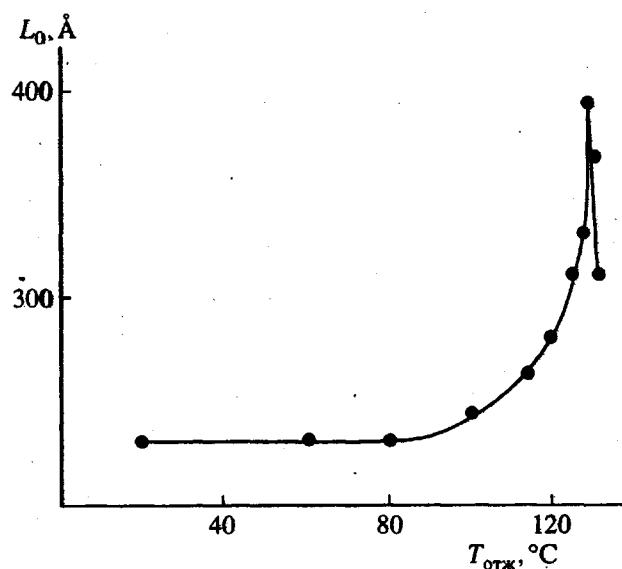


Рис. 2. Большой период  $L_0$  образцов ПЭ, закристаллизованных в условиях высокой скорости течения расплава, в зависимости от  $T_{\text{отж.}}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали линейный ПЭНД с  $M_w = 1.4 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 6 - 10$  и  $T_{\text{пл}} = 129.4^\circ\text{C}$  (ДТА). Исходную пленку получали формированием на лабораторном экструдере при температуре  $200^\circ\text{C}$  с фильтрной вытяжкой 16; кристаллизация образцов происходила на воздухе при комнатной температуре. Пленку отжигали в течение 30 мин в интервале  $60 - 131^\circ\text{C}$ . Отжиг проводили на воздухе в условиях, не допускающих усадку образца.

Малоугловые рентгеновские исследования осуществляли с помощью камеры Кратки, используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. По полученным кривым рассеяния измеряли величину большого периода.

Отожженные образцы подвергали многократному циклическому нагружению с помощью разрывной машины Р-5 (г. Иваново). Начальная длина образца составляла 50 мм, скорость растяжения 100%/мин, максимальное относительное удлинение 100%. После окончания каждого цикла образец выдерживали в нерастянутом состоянии в течение 2 мин. Параметры кривой деформации определяли усреднением по шести кривым. Из отожженных при разных температурах образцов растяжением в 3 раза с последующей термофиксацией получили микропористые пленки.

Проницаемость пленок  $G$  измеряли по времени протекания этилового спирта через фильтрационную ячейку при давлении 5 атм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований методом малоуглового рентгеновского рассеяния показывают, что величина большого периода  $L_0$  изучаемых образцов увеличивается с температурой вплоть до температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  (рис. 2). При нагревании образцов выше статической температуры плавления величина большого периода становится ниже максимальной. Для полученных микропористых пленок проницаемость отлична от нуля лишь при температурах отжига выше  $100^\circ\text{C}$ , причем, начиная с этой температуры, величина  $G$  резко возрастает с температурой вплоть до  $T_{\text{пл}}$ , после чего она, как и величина большого периода, снижается (рис. 3).

Для характеристики результатов механических испытаний образцов, отожженных при разных температурах, выбраны следующие параметры кривой напряжение–деформация (рис. 4):  $\sigma_t$  – предел текучести,  $\sigma_{100_i}$  – напряжение при максимальном удлинении на  $i$ -м цикле,  $\text{tg}\alpha$  – угол наклона зависимости напряжение–деформация после достижения предела текучести на первом цикле,  $E_{R_i}$  – величина обратимой деформации на

$i$ -м цикле,  $A_R/A_D$  – отношение работы обратимой деформации к работе растяжения на первом цикле.

Зависимости всех этих параметров от температуры имеют максимумы, расположенные при разных температурах. По положению максимумов эти зависимости можно разбить на три группы. Предел текучести (рис. 5), большой период (рис. 2) и проницаемость (рис. 3) имеют максимумы при температуре плавления. Несколько ниже, при  $125^{\circ}\text{C}$ , расположены максимумы температурных зависимостей углового коэффициента  $\operatorname{tg}\alpha$  (рис. 6) и напряжения при максимальном удлинении на всех циклах  $\sigma_{100}$  (рис. 7). Величины, характеризующие обратимость деформации,  $E_R$  (рис. 8) и  $A_R/A_D$  (рис. 9), имеют максимумы при  $T_{\text{отж}} = 115^{\circ}\text{C}$ . Объяснение природы этих максимумов и их положения на температурной оси следует искать в структуре исследуемых образцов и в ее изменениях при отжиге.

#### Модель структуры и ее изменение при деформации

Согласно общепринятой модели [3], структура жестких эластиков представляет собой систему плоских ламелей, которые вытянуты перпендикулярно направлению преимущественной ориентации сегментов макромолекул, приобретенной ими в процессе формования при высокой скорости течения расплава, и соединены проходными цепями (рис. 1а). Распределение этих цепей по поверхности ламелей не является равномерным. Имеются области сгущения и области с низкой плотностью проходных цепей, причем области сгущения статистически распределены в межламellarном пространстве.

Растяжение такой структуры происходит следующим образом. На кривых напряжение–деформация для образцов этого типа могут быть выделены три участка, соответствующих разному механическому поведению (рис. 4): участок  $OA$  малых чисто упругих деформаций, простирающийся вплоть до достижения предела текучести; участок  $ABC$ , где имеют место как упругая, так и пластическая составляющие деформации; участок  $CDTM$ , соответствующий снятию напряжения.

На первой стадии деформации (участок  $OA$  на рис. 4) осуществляется однородное упругое растяжение образца. Зависимость напряжение–деформация является линейной. Модуль упругости образца определяется главным образом модулем упругости аморфных прослоек как более слабых мест по сравнению с кристаллическими участками. Основную нагрузку в аморфных прослойках несут натянутые проходные цепи.

По достижении некоторого значения напряжения в образце характер зависимости напряжение–

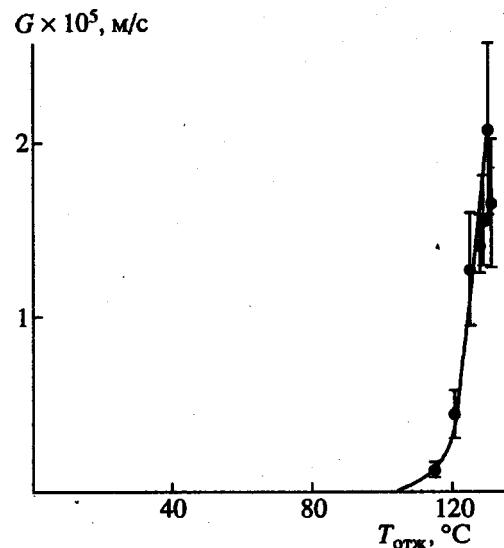


Рис. 3. Проницаемость  $G$  жесткоэластических образцов ПЭ, подвергнутых растяжению в 3 раза и термофиксации, в зависимости от  $T_{\text{отж}}$ .

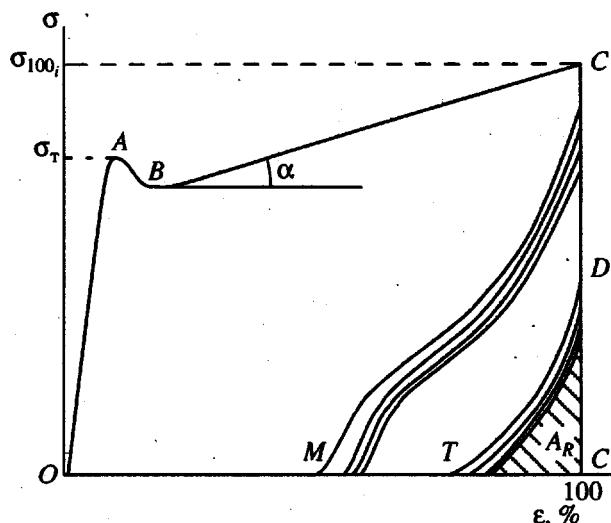


Рис. 4. Зависимость напряжение  $\sigma$ –деформация  $\epsilon$  при циклическом нагружении жесткого эластика из ПЭ. Пояснения в тексте.

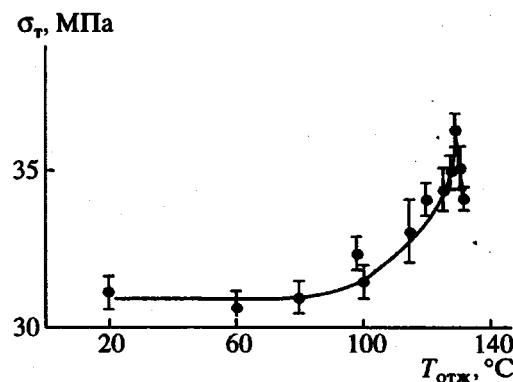
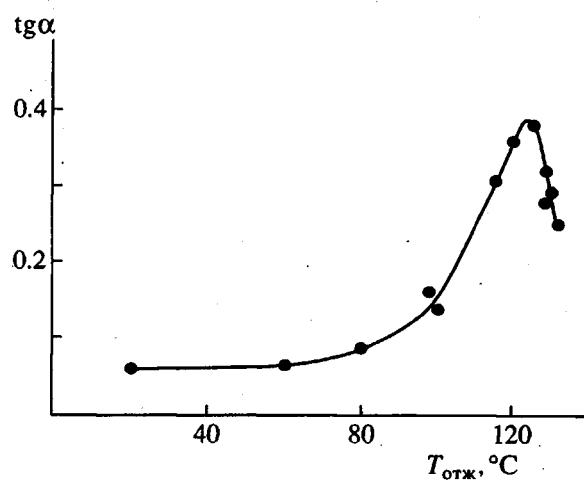
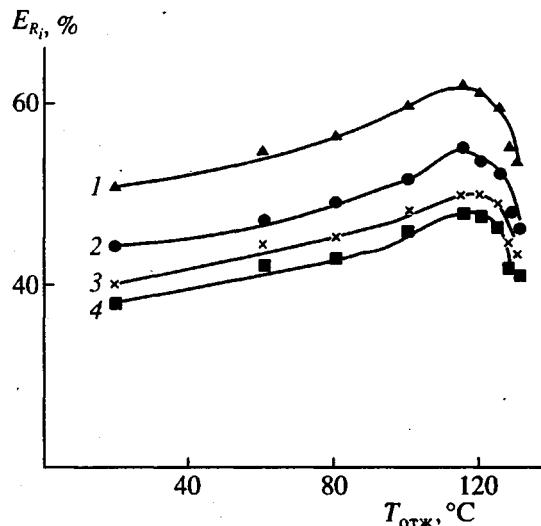


Рис. 5. Предел текучести  $\sigma_t$  образцов ПЭ, закристаллизованных в условиях высокой скорости течения расплава, в зависимости от  $T_{\text{отж}}$ .



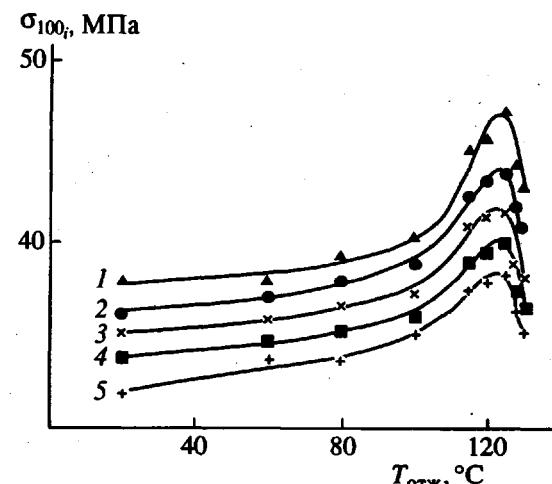
**Рис. 6.** Тангенс угла наклона  $\operatorname{tg}\alpha$  зависимости напряжение–деформация на второй стадии деформации жесткого эластика как функция  $T_{\text{отж}}$ .



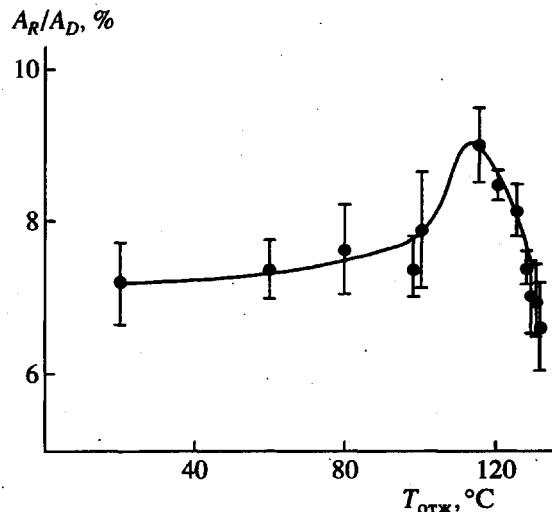
**Рис. 8.** Величина обратимой деформации  $E_{R_i}$  на  $i$ -м цикле растяжения жесткого эластика в зависимости от  $T_{\text{отж}}$ . Номер кривой соответствует номеру цикла.

деформация резко изменяется. На второй стадии деформации (участок  $ABC$  на рис. 4) напряжение после короткого переходного процесса продолжает расти линейно, однако наклон зависимости резко уменьшается. Измеряя величину возвращающей силы в зависимости от температуры на этой стадии Парк и Нетер [2] показали, что упругость в данном случае имеет энергетический характер, и связали ее с изгибом ламелей.

Эта смена режимов объясняется следующим образом. По достижении критического значения напряжения, аналогичного пределу текучести в



**Рис. 7.** Напряжение  $\sigma_{100}$  при деформации 100% на  $i$ -м цикле растяжения жесткого эластика из ПЭ в зависимости от  $T_{\text{отж}}$ . Номер кривой соответствует номеру цикла.



**Рис. 9.** Доля работы обратимой деформации  $A_R$  от полной работы растяжения  $A_D$  жесткого эластика из ПЭ на первом цикле в зависимости от  $T_{\text{отж}}$ :

пластичных полимерах, происходит разрыв некоторой части держащих нагрузку проходных цепей, расположенных в областях, где их концентрация низка. В межламельярных областях с большой концентрацией натянутых проходных цепей эти цепи не разрушаются и играют роль швивок. Швивки распределены случайным образом, поэтому швивкам, расположенным на одной стороне ламели как правило соответствуют участки, не содержащие швивок, на другой стороне ламели, и при растяжении такой системы ламели изгибаются (рис. 1а, 1б). Упругостью изгиба ламелей и

объясняется рост напряжения при растяжении образца на второй стадии.

Оценим модуль упругости системы изгибающихся ламелей. Изгиб выделенного участка ламели может быть описан как изгиб прямоугольного параллелепипеда с жестко закрепленными концами [8] (рис. 1)

$$F = \frac{192E_n I}{l^3} (L - L_0) \quad (1)$$

Здесь  $F$  – сила, растягивающая выделенный участок ламели,  $l$  – расстояние между швиками,  $E_n$  – модуль Юнга ламели в направлении, перпендикулярном оси ориентации,  $L_0$  и  $L$  – величины большого периода образца в недеформированном состоянии и после деформации соответственно,  $I = db^3/12$  – момент инерции ламели. Поперечный размер ламели  $d$  мы считаем не зависящим от температуры.

Подставив выражение для  $I$  в формулу (1) и обозначив  $\sigma = F/(ld)$  и  $\epsilon = (L_0 - L)/L_0$  получим

$$\sigma = 16E_n \frac{b^3 L_0}{l^4} \epsilon \quad (2)$$

Коэффициент при  $\epsilon$  в этой формуле является модулем упругости системы изгибающихся ламелей. Если бы деформация на второй стадии растяжения была чисто упругой деформацией изгиба ламелей, то наклон зависимости напряжение–деформация однозначно определялся бы этим модулем. Однако при растяжении реальной сетки ламелей со статистическим распределением натянутых проходных цепей кроме упругого изгиба ламелей происходят необратимые процессы, изменяющие наклон зависимости напряжение–деформация. К ним относятся разрывы отдельных проходных цепей и слабейших швиков, возможные продергивания цепей через кристаллиты [9] и раскол кристаллитов. В результате происходит смещение отдельных элементов сетки ламелей относительно друг друга, изменяющее саму сетку. Эти процессы, а также релаксационные процессы в аморфных областях, вносят вклад в величину напряжения на второй стадии, зависящий от скорости растяжения.

Таким образом, на второй стадии растяжения осуществляются два типа деформации: упругая обратимая деформация сетки ламелей и необратимая деформация, изменяющая саму сетку ламелей. При переходе от первой стадии деформации ко второй происходит переход от однородного упругого растяжения образца к иной по характеру деформации, которая включает в себя как обратимую, так и необратимую составляющие. Этому переходу и соответствует некоторое падение напряжения в образце, наблюдаемое при достижении предела текучести (рис. 4).

После прекращения растяжения (точка  $C$  на рис. 4) необратимые процессы, которые можно рассматривать как течение, прекращаются, и их вклад в величину напряжения исчезает. Напряжение практически мгновенно падает до величины, определяемой упругостью сетки ламелей (точка  $D$ ).

На третьей стадии деформации при уменьшении расстояния между закрепленными концами образца с постоянной скоростью (равной в нашем случае скорости растяжения) высвобождается запасенная упругая энергия изгиба ламелей, а напряжение в образце падает. Для идеальной сетки ламелей это была бы линейная зависимость, проходящая через точки  $D$  и  $M$ , где  $M$  – точка, характеризующая долю обратимой деформации. Однако макромолекулярные цепи между раздвинутыми участками ламелей, находящиеся в результате растяжения в вытянутых конформациях, препятствуют быстрому восстановлению исходной формы ламелей, поскольку изменение этих конформаций, носящее релаксационный характер, требует времени. В результате скорость усадки оказывается конечной, и кривая напряжение–деформация проходит ниже прямой  $DM$ , пересекая ось абсцисс в точке  $T$ , в которой заданная скорость сокращения расстояния между концами образца начинает превышать скорость его усадки. После двухминутной выдержки в свободном состоянии основная часть релаксационных процессов заканчивается, причем величина обратимой деформации  $E_R$ , равная длине отрезка  $MC'$ , оказывается значительной, достигая 60% от величины полной деформации.

При повторном растяжении деформируется сетка ламелей, швики которой уже выдерживали максимальное напряжение, достигнутое на первом цикле, поэтому доля необратимых процессов невелика и практически вся деформация оказывается обратимой. Она состоит в основном из упругой деформации сетки ламелей и частично из деформации межламельярных аморфных областей, упругость которых носит энтропийный характер. Вследствие этого кривая напряжение–деформация становится более крутой, чем на первом цикле, а достигаемая при 100%-ном удлинении величина напряжения мало отличается от соответствующей величины первого цикла. Однако наличие релаксационных процессов в аморфных областях и в данном случае приводит к конечной скорости усадки, которая оказывается ниже скорости сокращения расстояния между закрепленными концами образца. В результате на этой стадии кривая напряжение–деформация также проходит ниже прямой, соединяющей точку, соответствующую напряжению при 100%-ном удлинении, и точку начала роста напряжения в этом цикле, характеризующую величину обратимой деформации. Точка пересечения с осью абсцисс также оказывается при большей величине

деформации, чем точка начала роста напряжения в следующем цикле.

В следующих циклах растяжение-сокращение картина деформации почти не изменяется за исключением некоторого уменьшения величины напряжения при всех значениях деформации, так что вся кривая в каждом следующем цикле оказывается немного ниже, чем в предыдущем (рис. 4). Эти изменения объясняются продолжающимися актами разрушения шовков: поскольку разрушение является термофлуктуационным процессом [10], некоторые шовки, не разрушившиеся на первых циклах, могут разрушаться на последующих. Среднее расстояние между шовками  $l$  при этом увеличивается, и, как следует из формулы (2), модуль упругости сетки ламелей и величины напряжения при одинаковых значениях деформации уменьшаются. С каждым последующим циклом слабых шовков становится все меньше, число актов разрушения уменьшается, кривые напряжение-деформация постепенно сближаются и в конечном итоге почти сливаются (рис. 4).

#### *Влияние отжига на структуру и свойства образцов*

Пользуясь данной моделью, попытаемся объяснить полученные зависимости параметров кривой деформации от температуры отжига, связать их со структурными изменениями, происходящими при высоких температурах, а также проследить влияние этих изменений на проницаемость образцов.

С ростом температуры отжига величина большого периода  $L_0$  увеличивается вплоть до температуры 129°C, после чего резко падает (рис. 2). Эта температура соответствует (в пределах погрешности измерений)  $T_{\text{пл}}$ , используемого нами ПЭ. Рост величины большого периода с температурой отжига сопровождается, как известно [5, 6], утолщением ламелей, в процессе которого происходит вовлечение сегментов ненатянутых проходных цепей в растущие кристаллиты.

При низких температурах отжига (до 80°C) большой период, следовательно, и размер складки практически не изменяются (рис. 2). Мы предполагаем, что распределение по длинам проходных цепей в этих условиях изменяется лишь незначительно, поскольку при таких  $T_{\text{отж}}$  может происходить только совершенствование структуры за счет устранения дефектов и "сглаживания" складчатой поверхности ламелей.

При  $T_{\text{отж}} > 80^\circ\text{C}$  начинается рост длины складки; сегменты цепей, находящихся в аморфных областях, втягиваются в кристаллиты, поэтому проходные цепи становятся короче, однако их длина не может стать меньше толщины аморфных областей, в которых они расположены. Таким обра-

зом, мы можем сделать вывод, что распределение проходных цепей по длинам сужается и увеличивается число натянутых проходных цепей. В результате возрастает начальный модуль упругости образца и число напряженных проходных цепей, которые одновременно рвутся по достижении предела текучести. Этим, по нашему мнению, и объясняется увеличение  $\sigma_t$  с повышением температуры отжига вплоть до  $T_{\text{пл}}$  (рис. 5).

Можно предположить, что при сужении распределения проходных цепей по длинам и увеличении числа проходных цепей, одновременно разрывающихся по достижении предела текучести, уменьшается число шовков между ламелями. Это приводит к росту размера пор и их суммарного объема, что влечет за собой возникновение и увеличение числа сквозных пор, поскольку все большее число образующихся полостей начинает сливаться, образуя сквозные каналы. Это подтверждается появлением проницаемости у образцов, отожженных при температурах выше 100°C, и ее резким ростом с  $T_{\text{отж}}$  вплоть до  $T_{\text{пл}}$ .

В образце, отожженном при  $T_{\text{отж}}$  выше  $T_{\text{пл}}$ , происходит рекристаллизация, связанная с частичным плавлением исходных кристаллитов и последующей кристаллизацией при более низкой температуре после извлечения образца из зоны отжига или с образованием дополнительных ламелей между уже существующими вблизи  $T_{\text{пл}}$  [11]. Весь образец при этом не плавится, так как вследствие натяжения образца его температура плавления повышается. В результате структурных изменений у отожженных выше  $T_{\text{пл}}$  образцов наблюдается падение величины большого периода, а также уменьшение предела текучести, что можно объяснить расширением распределения проходных цепей по длинам, которое влечет за собой сокращение числа одновременных разрывов, а значит, и уменьшение  $\sigma_t$  (рис. 5).

Из описанной картины следует, что процессы, идущие при  $T_{\text{отж}} > T_{\text{пл}}$ , должны сопровождаться увеличением числа шовков и соответственно уменьшением расстояния между ними. Таким образом, размер и число сквозных пор должны уменьшаться, что подтверждается в эксперименте, демонстрирующем падение проницаемости у образцов, отожженных выше  $T_{\text{пл}}$  (рис. 3). По этим причинам вид зависимости проницаемости от  $T_{\text{отж}}$  совпадает с видом соответствующих зависимостей большого периода и предела текучести (рис. 2, 3, 5).

Как показывает эксперимент, с повышением температуры отжига увеличивается угол наклона зависимости напряжение-деформация на второй стадии (рис. 6). Это означает, что возрастает модуль упругости сетки ламелей, связанный с их изгибом. Причиной этого роста, по нашему мнению, является изменение структурных параметров  $b$ ,  $L_0$  и  $l$ , входящих в выражение для модуля

упругости (формула (2)). Как уже отмечалось, во время отжига при высокой температуре сегменты молекул из аморфных областей вовлекаются в кристаллиты, ламели углщаются и увеличивается большой период. Кроме того, в результате вовлечения сегментов макромолекул в кристаллиты сужается распределение проходных молекул по длинам в аморфной части, так что число натянутых проходных цепей растет. Вследствие этого наряду с увеличением числа одновременных разрывов, обеспечивающим рост  $\sigma_r$ , разрушения захватывают все большие области, число сшивок уменьшается, а среднее расстояние между ними  $l$  увеличивается. Таким образом, и числитель, и знаменатель в формуле (2) возрастают с повышением  $T_{отж}$  вплоть до  $T_{пл}$ . Однако соотношение скоростей этих изменений должно зависеть от  $T_{отж}$ .

При невысоких  $T_{отж}$  число натянувшихся цепей еще невелико и увеличение  $l$  с температурой неизначительно, поэтому значение дроби в формуле (2) возрастает вместе с  $b$  и  $L_0$ . Это означает, что увеличивается модуль упругости сетки ламелей, и следовательно, угол  $\alpha$ . При приближении  $T_{отж}$  к  $T_{пл}$  распределение проходных цепей по длинам в значительной степени вырождается — почти все цепи оказываются натянутыми и равнонапряженными, поэтому рвутся они практически одновременно. Число сшивок при этом настолько быстро уменьшается, а  $l$  возрастает, что дробь в формуле (2) и модуль упругости сетки ламелей уменьшаются. Это проявляется в уменьшении угла  $\alpha$ , наблюдаемом в эксперименте при приближении  $T_{отж}$  к  $T_{пл}$  (рис. 6). В результате максимумы зависимостей  $tga$  и  $\sigma_{100}$  от  $T_{отж}$ , лежат ниже  $T_{пл}$ , около 125°C (рис. 6, 7).

Совершенствование сетки ламелей, происходящее при повышении  $T_{отж}$  и проявляющееся, в частности, в увеличении ее модуля упругости, вызывает рост величины обратимой деформации и доли работы обратимой деформации (рис. 8, 9). Однако параллельно с этими изменениями с ростом  $T_{отж}$  увеличивается также и число актов разрушения проходных макромолекул в момент образования сетки ламелей, которое происходит по достижении предела текучести. Вследствие этого в аморфных областях возрастает число появившихся в результате разрывов неупорядоченных концов цепей, которые препятствуют сближению раздвинутых ламелей при сокращении образца.

Кроме того, уменьшение числа сшивок и увеличение напряжения при растяжении (в связи с повышением  $\sigma_r$ ) приводит к росту усилия, приходящегося на одну сшивку, так что вероятность разрушения сшивок при дальнейшем растяжении на второй стадии увеличивается. В свою очередь, разрушение сшивок при растяжении, изменяющее сетку ламелей, вносит дополнительный

вклад в величину необратимой части деформации на второй стадии, а также уменьшает запасенную упругую энергию деформированной сетки, что в конечном итоге снижает долю работы обратимой деформации на третьей стадии (рис. 9).

Интенсивность этих процессов резко возрастает при приближении  $T_{отж}$  к  $T_{пл}$ . В результате при  $T_{отж}$ , близких к  $T_{пл}$ , наблюдается спад величины обратимой деформации и доли работы обратимой деформации (рис. 8, 9), причем начинается он при более низкой температуре, 115°C, чем падение упругих характеристик  $tga$  и  $\sigma_{100}$  (рис. 6, 7).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований структуры и механических свойств жесткоэластических пленок из ПЭ показано, что параметры, характеризующие структуру материала, такие как большой период и проницаемость, а также величина предела текучести монотонно растут с температурой отжига вплоть до  $T_{пл}$ . В то же время величины, характеризующие упругие свойства жесткого эластика ( $tga$  и  $\sigma_{100}$ ), проходят через максимум при  $T_{отж} = 125^{\circ}\text{C}$ , что ниже  $T_{пл}$ . Для величин, характеризующих обратимость деформации при растяжении системы, максимум наблюдается при еще более низкой температуре 115°C.

Объяснить наличие этих максимумов и их взаимное расположение оказалось возможным благодаря имеющимся сведениям об изменении толщины ламелей ПЭ при отжиге [5, 6], известной модели структуры жесткого эластика [13], а также благодаря сделанным нами предположениям о характере деформации сетки ламелей и о сущности распределения проходных цепей по длинам с повышением температуры отжига. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что на упругие свойства жестких эластиков значительное влияние оказывают не только толщина ламелей, но и распределение проходных межламellarных цепей по длинам, которое резко изменяется в зависимости от  $T_{отж}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sprague B.S.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1973. V. 8. № 1/2. P. 157.
2. *Park I.K., Noether H.D.* // *Colloid. Polym. Sci.* 1975. V. 53. P. 824.
3. *Cannon S.L., McKenne G.B., Statton W.O.* // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1976. V. 11. P. 209.
4. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия, 1991. С. 289.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 450.

6. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 67.
7. Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 723.
8. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Механика. М.: Наука, 1979. С. 404.
9. Ward I.M., Wilding M.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 961.
10. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. // Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974.
11. Bark M., Zachman H.G. // Acta Polymerica. 1993. B. 44. № 6. S. 259.

## The Effect of Annealing on Structural Rearrangements and Mechanical Properties of Hard-Elastic Polyethylene

E. A. Karpov, V. K. Lavrent'ev, E. Yu. Rozova, and G. K. El'yashevich

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

**Abstract** – The effect of annealing on the structure and properties of hard elastic samples of PE was studied by means of small-angle X-ray scattering, tensile testing, and cyclic loading. Three different regions in the stress-strain curves were identified, and their parameters were determined. These regions were associated with the stage of elastic deformation, post-yield behavior, and the stage of strain recovery, which corresponds to the unloading of polymer. Depending on the annealing temperature  $T_a$ , the yield stress was shown to be maximal for polymers annealed at temperatures close to the melting temperature of the polymer ( $T_a = 129.4^\circ\text{C}$ ). The same tendency was characteristic of the dependence of long period, estimated from X-ray data, on the annealing temperature  $T_a$ . Similar temperature dependences were obtained for the parameters describing polymer behavior at the second and third stages of polymer deformation, but their maxima were associated with lower annealing temperatures (125 and  $115^\circ\text{C}$ ). Permeation of liquids through porous structure produced by tensile drawing of hard elastic PE films was measured. The dependence of the permeability for liquid on  $T_a$  was found to be similar to the corresponding curves for polymer yield point and long period. The above behavior was rationalized within the framework of structural model.