

УДК 541.64:539.2

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА<sup>1</sup>

© 1995 г. М. Э. Вылегжанина, О. В. Кудашева, Е. А. Карпов, Г. К. Ельяшевич

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

Поступила в редакцию 05.07.94 г.

Методом растровой электронной микроскопии проведено изучение структуры высокоориентированных образцов линейного ПЭ, полученных ориентационной кристаллизацией и ориентационной вытяжкой в непрерывном процессе и обнаружены существенные различия в структуре ориентационно-закристаллизованных и подвергнутых двустадийной ориентационной вытяжке образцов. Установлена связь между способом формирования структуры и изменением механических свойств при ориентации системы. Предложен механизм образования и локализации дефектов структуры.

Достижение высоких механических характеристик, в частности разрывной прочности и модуля упругости, для волокон и пленок из гибкоцепных полимеров требует не только высоких степеней ориентации в образцах, но и формирования кристаллической структуры, обладающей высокой степенью связанности ее элементов между собой, т.е. наличия в системе фибрillлярных кристаллов, в которых практически все цепи развернуты и, следовательно, являются проходными, а также минимально возможного содержания дефектов структуры – областей разрушения, полостей, микропустот и т.д.

Чтобы установить связь между особенностями надмолекулярной структуры, условиями ее формирования и механическими характеристиками высокоориентированных систем, были исследованы образцы ПЭНД с  $M_w = 2.35 \times 10^5$  и  $M_w/M_n = 6 - 8$ , полученные двумя способами, основанными на экструзии расплава: ориентационной кристаллизацией, инициированной предварительным растяжением расплава [1, 2] и одноосной вытяжкой закристаллизованной исходной структуры (ориентационная вытяжка) [2, 3]. Оба метода позволяют получить образцы с достаточно высокими механическими характеристиками. Однако разрывная прочность  $\sigma$  и модуль упругости  $E$  образцов, полученных по второму методу (максимальные значения 1.2 и 35 ГПа соответственно), превышают значения этих характеристик, достигнутые для ориентационно-закристаллизованных образцов (0.8 и 15 ГПа соответственно), несмотря на то, что ориентационно-вытянутые образцы, как показали наши исследования [2, 4, 5], при степенях растяжения, близких к предельным,

более дефектны, чем ориентационно-закристаллизованные.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе MINI-SEM фирмы "AKASHI" (Япония). Для получения проводящего слоя на исследуемую поверхность термическим способом наносилось золото с толщиной слоя 25 - 30 нм. При изучении надмолекулярной организации пленок и пленочных нитей использовали метод "лущения" [6]. "Лущение" образца производилось на различную глубину.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие образцы: 1 – образец, полученный по методу ориентационной кристаллизации в непрерывном одноактном процессе со степенью предварительного растяжения расплава  $\lambda = 9$ , имеющий  $\sigma = 0.55$  ГПа и  $E = 47$  ГПа; 2 – образец 1, подвергнутый дополнительной вытяжке на термонагревательном устройстве, с общей кратностью растяжения  $\lambda = 16.5$  и имеющий  $\sigma = 0.66$  ГПа и  $E = 1.33$  ГПа; 3 – образец, полученный двустадийной ориентационной вытяжкой с суммарной кратностью вытяжки  $\lambda = 25$  и  $\sigma = 0.9$  ГПа и  $E = 30$  ГПа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим результаты электронно-микроскопических исследований для каждого образца в отдельности.

Поверхность ориентационно-закристаллизованного образца 1 имеет развитую фибрillлярную структуру, толщина макрофибрил от долей микрона до 1 - 1.5 мкм (рис. 1). Внутренняя структура образца, открывающаяся при "лущении",

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

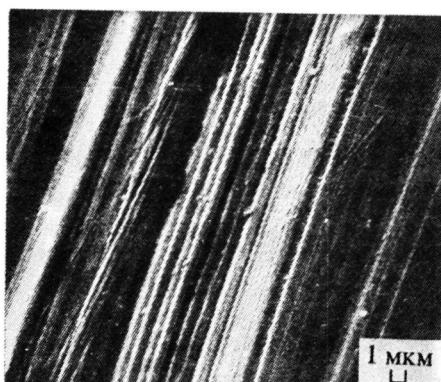


Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности образца 1.

представляет собой лентоподобные образования различной толщины (5 - 10 мкм), разделенные протяженными микрополостями шириной  $\approx 1$  мкм, вытянутыми вдоль оси ориентации. При "лущении" наблюдается расслоение лент с образованием клиноподобных полостей шириной  $\approx 1$  мкм и длиной несколько микрон (рис. 2а).

Лентоподобные образования состоят из фибрilll, переходящих одна в другую и образующих

плотную надмолекулярную организацию. Фибрillярная структура характеризуется некоторой разориентированностью в виде изгибов фибрill и их отклонений от основного направления (рис. 2б).

После дотяжки до  $\lambda = 16.5$  образец также имеет лентоподобную структуру, однако по сравнению с образцом 1 ленты становятся более гладкими и более узкими (с поперечным размером от 1 до 5 мкм), фибрillы, образующие ленты, - более длинными и тонкими, а их укладка - более совершенной (рис. 3а). В образце практически исчезают полости и пустоты между лентоподобными образованиями, улучшается их ориентация, микрофибрillы становятся тоньше. Обращает на себя внимание отсутствие торчащих "хвостов" - изолированных фибрill, заметных на рис. 2а, т.е. степень связанности элементов структуры повышается. Это повышение предположительно связано с усилением межфибрillярных связей в результате дополнительной вытяжки.

Лентоподобные образования во внутренней части образца, открывающейся при "лущении", состоят из плотно уложенных фибрill, различных по длине и толщине и образующих монолитную поверхность, плохо распадающуюся при "лущении" (рис. 3б).



Рис. 2. Электронные микрофотографии картины "лущения" (а) и поверхности лущения (б) образца 1.

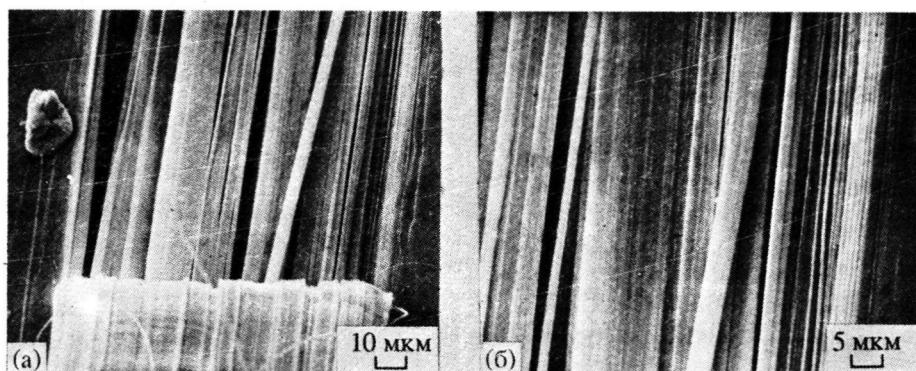


Рис. 3. Электронные микрофотографии картины "лущения" (а) и поверхности лущения (б) образца 2.

Все эти изменения, свидетельствующие о совершенствовании структуры образца, приводят к заметному повышению механических характеристик – прочности и в особенности модуля упругости, который возрастает в результате дотяжки почти в 3 раза.

Электронно-микроскопическая фотография элемента "раздира" образца показывает как имеющую высокую ориентацию и монолитный характер поверхность образца, так и фибрillы, связывающие края "раздира", и высокоориентированный материал внутри области "раздира" (рис. 4).

Основным элементом надмолекулярной организации образцов, полученных методом ориентационной вытяжки, являются макрофибрillарные образования толщиной 1 мкм, уложенные вдоль оси вытяжки. Как видно на картине, открывающейся при поверхностном лущении (рис. 5а), каждая макрофибрilla представляет собой набор тонких нитеподобных микрофибрill толщиной 0.1 мкм и длиной, во много раз превышающей толщину. Такая организация свидетельствует о слабой связи между макро- и микрофибрillами, что приводит к расслоению на отдельные микрофибрillы при глубоком "лущении" (рис. 5б). В приповерхностном слое связь между фибрillами сильнее, они более плотно уложены, чем в центре образца, где упаковка фибрill более рыхлая и между ними имеются пустоты, ширина которых сравнима с шириной макрофибрill.

При глубоком "лущении" наблюдается увеличение длины микрофибрill, их дополнительная ориентация и дальнейшее упорядочивание структуры под действием усилия, прикладываемого при лущении образца, что указывает на наличие некоторого запаса эластичности у этих образцов. Действительно, согласно нашим оценкам, предельное значение  $\lambda$  для ПЭ данной молекулярной массы равно  $\sim 40$ , однако достижение  $\lambda > 25$  в непрерывном процессе, где кратность вытяжки связана со скоростью растяжения, затруднительно ввиду более жестких условий вытяжки с ростом  $\lambda$  и разрывом образца при значениях  $\lambda$ , значительно ниже предельных.

На поверхности образца, которая, как видно на рис. 6, достаточно монолитна, имеются дефекты в виде продольных расколов и поперечных полос сброса [7]. Количество такого рода дефектов невелико, однако они вызывают наблюдаемое замедление скорости роста прочности [2] и даже снижение  $\sigma$  при значениях  $\lambda$ , близких к предельно достижимым ( $\lambda \geq 20$ ).

На рис. 7, представляющем общий вид поверхности образца 3 и картину "лущения", видна поперечная волнистость по всей поверхности образца. Сопоставление данной картины с оптической микрофотографией этого образца [4, 5] показыва-



Рис. 4. Электронная микрофотография поверхности и области раздира образца 2.

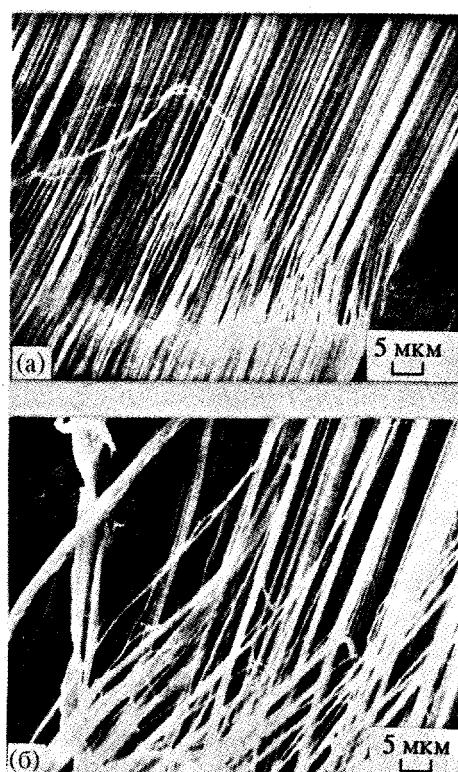
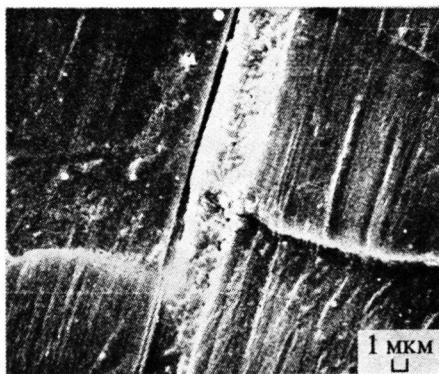


Рис. 5. Электронные микрофотографии картин поверхностного (а) и глубокого (б) "лущения" образца 3.

ет, что по размеру, числу и расположению эти "волны" соответствуют многочисленным светлым поперечным полосам, просвечивающим сквозь находящийся сверху фибрillарный материал. Однако на поверхности "лущения" никаких признаков волнистости нет. Это заставляет предположить, что волнистость затрагивает только поверхность материала, снимаемую при "лущении", и что под этими "волнами" находятся поперечные полости (пустоты), которые рассеивают свет.



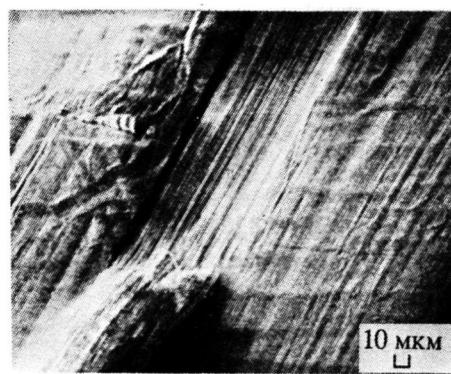
**Рис. 6.** Электронная микрофотография области поверхности образца 3, содержащей дефект в виде продольной трещины и полосы сброса.

Сама по себе такая неоднородность материала по глубине пленки является следствием того факта, что при "горячей" ориентационной вытяжке соприкосновение образца с нагревающим устройством происходит в течение достаточно короткого времени, так что растяжение поверхности пленки осуществляется при более высокой температуре, чем ее центральная часть. После снятия растягивающего усилия и охлаждения пленки ее поверхность дает не затрагивающую сердцевину образца усадку, которая и приводит к появлению волнообразных "вспучиваний" на поверхности.

Эти искажения поверхности, хотя и могут вносить свой вклад в замедление роста прочности с  $\lambda$  в результате нарушения сплошности образца, однако не приводят непосредственно к его разрушению, ибо не связаны с многочисленными разрывами макромолекулярных цепей, а только с их деформацией.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования высокоориентированных образцов ПЭ, полученных двумя разными методами, продемонстрировали существенные различия в их структуре. Прежде всего – различие формы, размеров и степени связности структурных элементов: в ориентационно закристаллизованных образцах это сравнительно крупные монолитные лентоподобные образования, не расслаивающиеся при "лущении", а в образцах, полученных вытяжкой, – отдельные тонкие макрофибриллы, которые под нагрузкой в процессе "лущения" расслаиваются на еще более тонкие микрофибриллы.

Нам представляется, что такое различие связано со способами формирования кристаллической структуры, существенно различными в первом и втором методах. В первом случае кристаллизация идет из ориентированного расплава, т.е. из жидкого (точнее высокоэластического) состояния при температуре, близкой к температуре плавления, или несколько ниже ее (переохлажд-



**Рис. 7.** Электронная микрофотография общего вида поверхности и картины "лущения" образца 3.

денный расплав), при которой осуществляется растяжение расплава и инициируемая этим растяжением ориентационная кристаллизация. В этом случае высокая подвижность макромолекул и отсутствие упорядоченных элементов структуры позволяют реализовать растяжение вязкой среды без образования микропустот и других дефектов и формирование достаточно монолитных кристаллических образований в условиях быстрого и свободного вовлечения молекул в эти образования. Размер растущих областей кристаллизации лимитируется только скоростью отверждения материала, прекращающего процесс кристаллизации.

Во втором случае при ориентации и разворачивании цепей в складчатых кристаллах, составляющих подвергаемый вытяжке исходный образец, растягивающее усилие прикладывается к каждому кристаллиту в отдельности, а затем организация развернутых цепей в фибрillлярные образования происходит в условиях низкой подвижности цепей в отверженном материале и краткого их пребывания при повышенной температуре. Затруднения, возникающие при поперечном перемещении цепей в процессе формирования таких образований, приводят к возникновению только весьма тонких структурных элементов – микрофибрилл, на которые и расслаиваются более крупные их объединения (макрофибриллы) при дополнительной нагрузке в процессе лущения. Однако возможность достижения больших кратностей вытяжки (и, следовательно, больших степеней ориентации) во втором методе (до  $\lambda \approx 30$ ) по сравнению с первым методом (до  $\lambda \approx 13$  в одноактном процессе и до  $\lambda \approx 19$  с помощью дополнительных вытяжек) обеспечивает получение более высоких механических характеристик при многостадийных ориентационных вытяжках, несмотря на присутствие в них дефектов и нарушений сплошности материала.

Проведенные исследования позволили выявить различия в структуре, связанные с разными механизмами ее формирования из расплава и из закристаллизованного отверженного состояния, а также установить природу дефектов структуры, влияющих на рост механических характеристик при получении высокоориентированных образцов методами, основанными на экструзии расплава.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Elyashevich G.K., Karpov E.A., Rozova E.Yu., Streletses B.V., Marikhin V.A., Myasnikova L.P. // Polym. Eng. and Sci. 1993. V. 33. № 20. P. 1341.
3. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 165.
4. Ельяшевич Г.К., Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Поддубный В.И., Генина М.А., Забашта Ю.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 681.
5. Elyashevich G.K., Karpov E.A., Lavrentiev V.K., Poddubny V.I., Genina M.A., Zabashtha Yu.F. // Intern. J. Polym. Mater. 1993. V. 22. № 1 - 4. P. 191.
6. Суханова Т.Е., Сидорович А.В., Горянинов Г.И., Михайлов Г.М., Миттернахова М. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 381.
7. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Marikhin V.A., Myasnikova L.P. // J. Macromol. Sci. B. 1990. V. 29. № 2/3. P. 129.

### Supermolecular Structure of Highly Oriented Polyethylene

M. E. Vylegzhannina, O. V. Kudasheva, E. A. Karpov, and G. K. El'yashevich

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

**Abstract** – The structure of highly oriented samples of linear PE, prepared by orientational crystallization and orientation drawing in a continuous regime, was studied by scanning electron microscopy. A marked difference between the structures of orientation-crystallized samples and samples prepared by two-stage orientational drawing was revealed. A certain correlation between the development of polymer structure and changes in mechanical properties associated with polymer orientation was established. The mechanism for the development and localization of structural defects was advanced.