

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ НА СТРУКТУРУ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА¹

© 1999 г. О. В. Кудашева, Е. А. Карпов, В. К. Лаврентьев, Г. К. Ельяшевич

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

Поступила в редакцию 13.04.98 г.

Принята в печать 24.12.98 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского рассеяния исследована структура пленок и пленочных нитей из ПЭНД при варьировании способа их получения и степени ориентации. Обнаружены существенные различия в структуре образцов, полученных ориентационной кристаллизацией или ориентационной вытяжкой; прослежено изменение структуры образцов обоих типов в зависимости от степени ориентации. Установлено, что причиной медленной релаксации модуля упругости ориентационно вытянутых образцов являются структурные элементы, способные к релаксации вследствие их слабой связности между собой, малых поперечных размеров и неравномерности деформации в процессе ориентационной вытяжки.

ВВЕДЕНИЕ

Чтобы проследить за процессом формирования надмолекулярной структуры высокоориентированных образцов ПЭ, а также за ее изменением в зависимости от способа получения и степени ориентации, были исследованы пленки и пленочные нити из ПЭНД с $M_w = 2.35 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 6-8$, полученные ориентационной кристаллизацией и ориентационной вытяжкой при разных значениях степени ориентации.

Оба сопоставляемые метода основаны на экструзии расплава полимера и обеспечивают достижение высокой молекулярной ориентации, которая позволяет осуществить формирование кристаллов с развернутыми цепями и получить волокна и пленки с высокими механическими характеристиками.

В процессе ориентационной кристаллизации молекулярная ориентация достигается в результате одноосного растяжения переохлажденного расплава, находящегося в высокоэластическом состоянии [1, 2]. Как было показано [1], в этих условиях при достаточно высоких скоростях проведения процесса ориентация предшествует кристаллизации, которая происходит из предварительно ориентированного расплава. В результате значи-

тельных растягивающих усилий молекулы приобретают частично или полностью распрямленные конформации, которые фиксируются кристаллизацией по механизму образования кристаллов с развернутыми цепями. При этом чем выше степень растяжения расплава перед кристаллизацией, тем выше степень разворачивания цепей и большая доля кристаллов такого типа в образце. Процесс собственно ориентационной кристаллизации завершается отверждением образца при $T_{пл}$ кристаллов с развернутыми цепями; оставшаяся незакристаллизованной часть образца кристаллизуется со складыванием цепей при дальнейшем понижении температуры до $T_{пл}$ складчатых кристаллов.

При ориентационной вытяжке переход в ориентированное состояние происходит в процессе одноосного деформирования предварительно отверженного частично кристаллического полимера и осуществляется между температурами стеклования аморфных областей и плавления кристаллов полимера [3]. В процессе вытягивания осуществляется трансформация складчатых кристаллов в исходном образце в кристаллы с развернутыми цепями. Как показано в работе [4], ориентационная вытяжка наиболее эффективна, когда растяжению подвергается наиболее "бесструктурная" система, т.е. либо аморфный образец, либо образец с изотропной мелкокристаллитной структурой. Такая

¹ Работа посвящается памяти нашего учителя профессора Сергея Яковлевича Френкеля.

структура образуется при температурах кристаллизации, много ниже $T_{пл}$, а лучше всего близких к T_c , и может быть достигнута при закалке. Последующая перестройка структуры закаленного образца при ориентационной вытяжке происходит с минимальной степенью разрушения, особенно в тех случаях, когда вытяжка осуществляется в несколько этапов с повышением температуры на каждом этапе, так что последний этап проводится при температуре, близкой к $T_{пл}$ [4, 5].

И ориентационная кристаллизация, инициированная предварительным растяжением расплава при температуре, близкой к $T_{пл}$, и ориентационная вытяжка как одноосное растяжение отверженного экструдированного образца, закристаллизованного при температуре, много ниже $T_{пл}$, позволяют получить высокоорганизованную надмолекулярную структуру. Однако при этом наблюдаются существенные различия в форме, размерах и степени связности отдельных структурных элементов надмолекулярной организации, а на рентгеновском уровне при исследованиях в широком диапазоне изменений ориентации обнаружены также и различия в степени ориентации кристаллитов их размеров и внутрифибриллярной степени кристалличности.

Проведенная нами проверка механических характеристик образцов в условиях долговременного хранения показала, что образцы, полученные двумя рассматриваемыми методами, ведут себя по-разному. Именно этот факт стимулировал нас предпринять детальные электронно-микроскопические исследования надмолекулярной структуры образцов обоих типов в зависимости от степени их ориентации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ориентационно-закристаллизованные образцы получали по схеме, когда экструдированный при 180°C с минимальной (близкой к единице) фильтрной вытяжкой расплав принимался на подогреваемое двухвалковое устройство, которое обеспечивает эффективное торможение расплава перед последующим ориентационным растяжением и инициируемой этим растяжением кристаллизацией, а также оптимальную для данного процесса температуру. В это время вязкость расплава значительно повышается вследствие его охлаждения на валках, и после схода с валков он подвергается растяжению до желаемой кратности с помощью растягивающего устройства [5].

Выбор оптимальной температуры в зоне кристаллизации был сделан на основании исследований, которые показали [5], что зависимость механических свойств, в частности разрывной прочности, от этой температуры носит экстремальный характер с максимумом в области 108–110°C. Отметим, что в данном процессе указанные температуры соответствуют переохлажденному расплаву.

Температура, при которой осуществляется растяжение расплава перед отверждением, в значительной степени определяет весь комплекс свойств получающихся образцов. Поэтому выбранную оптимальную температуру 110°C поддерживали с точностью до 0.1°C.

Для получения образцов по методу ориентационной вытяжки экструзию проводили при 270–290°C с минимальной фильтрной вытяжкой 1.1–1.3, а закалку образцов осуществляли в охлаждаемой ванне при 10°C. Данные условия были выбраны как оптимальные для формирования изотропной исходной структуры образцов, которые затем подвергали одно-, двух- и трехстадийной ориентационной вытяжке с помощью лабораторного термоэлектропластификатора. Температуру вытяжки повышали на каждой последующей стадии в режиме 110, 115 и 120°C соответственно. Выбор температуры на первой стадии (образования "шейки") обусловлен тем, что именно при 110°C начинает размораживаться сегментальная подвижность в кристаллитах, что создает условия для реализации процесса разворачивания складок при переходе от складчатых кристаллов к фибрillярным, содержащим развернутые цепи.

Полученные высокоориентированные образцы изучали методами растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе MINI-SEM фирмы "AKASHI" (Япония). Для получения проводящего слоя на исследуемую поверхность термическим способом наносили золото (толщина слоя 25–30 нм). При изучении надмолекулярной организации высокоориентированных образцов использовали метод "лущения" [6].

Малоугловые рентгеновские измерения осуществляли с помощью камеры Кратки при использовании $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения, фильтрованного Ni-фильтром. Кривые широкоуглового рентгеновского рассеяния получали на дифрактометре ДРОН-2.0 при $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении.

Механические испытания проводили сразу по получении образцов, а также после их хранения в течение 1 года.

Объектами исследования служили следующие образцы.

1. Образцы, полученные по методу ориентационной кристаллизации в непрерывном одноактном процессе при различных степенях предварительного растяжения расплава λ_p : $\lambda_p' = 6$ (прочность на разрыв $\sigma = 0.33$ ГПа, модуль упругости $E = 3.0$ ГПа), $\lambda_p'' = 9$ ($\sigma = 0.62$ ГПа и $E = 4.7$ ГПа) и $\lambda_p''' = 16.5$ ($\sigma = 1.05$ ГПа и $E = 13.3$ ГПа).

2. Образцы, полученные по методу ориентационной вытяжки при $T_b = 110^\circ\text{C}$ со следующими кратностями вытяжки λ_b : $\lambda_b' = 5.8$ ($\sigma = 0.36$ ГПа и $E = 1.1$ ГПа), $\lambda_b'' = 14.2$ ($\sigma = 1.01$ ГПа и $E = 25$ ГПа), образец с λ_b'' , подвергнутый дополнительной вытяжке при $T_b = 115^\circ\text{C}$, с суммарной кратностью вытяжки $\lambda_\Sigma' = 21.3$ ($\sigma = 1.13$ ГПа и $E = 30$ ГПа); образец с λ_b'' , подвергнутый дополнительной вытяжке при $T_b = 115^\circ\text{C}$, с суммарной кратностью вытяжки $\lambda_\Sigma'' = 25$ ($\sigma = 1.08$ ГПа и $E = 32$ ГПа); образец с λ_Σ'' , подвергнутый дополнительной вытяжке при $T_b = 120^\circ\text{C}$, с суммарной кратностью вытяжки $\lambda_\Sigma''' = 30$ ($\sigma = 1.01$ ГПа и $E = 35$ ГПа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменения надмолекулярной структуры образцов, полученных методом ориентационной кристаллизации, при различной степени ориентации λ_p

Рассмотрим результаты электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований для каждого образца отдельно.

Поверхность образца с $\lambda_p' = 6$, полученного методом ориентационной кристаллизации, дефектна и достаточно развита; наблюдаются лентоподобные, плотные структурные образования, разделенные клинообразными, вытянутыми вдоль оси вытяжки пустотами. Толщина лентоподобных образований колеблется от 0.55 до 6 мкм. Размер пустот 0.14–0.55 мкм (рис. 1). Видно, что эти образования гомогенны и имеют некоторую разориентацию относительно оси вытяжки в виде изгибов. Внутренняя структура образца, выявленная методом “лущения”, состоит из протяженных структурных элементов (макрофибрилл), связанных между собой тонкими нитеподобными структурными образованиями (“тяжами”), соединяющи-

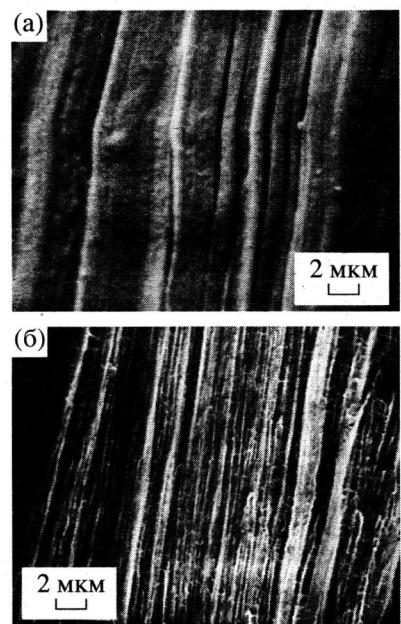


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности образца с $\lambda_p' = 6$ (а) и картина его приповерхностного лущения (б).

ми макрофибриллы в направлениях, перпендикулярных и параллельных поверхности образца (рис. 1б). Как и поверхность, внутренняя часть образца содержит клинообразные поры, но в ней края пустот соединены “тяжами”, и пустоты имеют вытянутую в направлении вытяжки форму. Именно наличие “тяжей”, связывающих края пустот и отдельных макрофибрилл как в плоскостях, параллельных поверхности образца, так и в плоскостях, перпендикулярных поверхности, приводит к образованию плотной, вязкой структуры, которая с трудом расщепляется при “лущении”. Важно отметить, что надмолекулярная структура образца однородна по всему его объему.

При больших степенях растяжения расплава $\lambda_p'' = 9$ (рис. 2) и $\lambda_p''' = 16.5$ (рис. 3) образцы приобретают лентоподобную надмолекулярную структуру по всему объему образца, но при этом исчезают “тяжи”, связывающие структурные элементы в образце с $\lambda_p' = 6$ в направлениях, перпендикулярных осям ориентации. Структура самих лентоподобных образований в образцах с $\lambda_p'' = 9$ и $\lambda_p''' = 16.5$ более плотная, чем у образца с λ_p' ; кроме того, с увеличением степени ориентации от λ_p'' до λ_p''' происходит дальнейшее совершенствование структуры. Во-первых, при λ_p''' исчезают мелкие дефекты структуры в виде пор, которые наблюдаются у

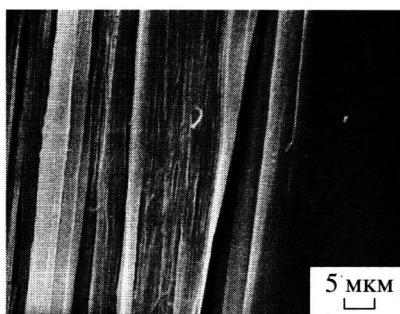


Рис. 2. Электронная микрофотография картины лущения образца с $\lambda_p''' = 9$.

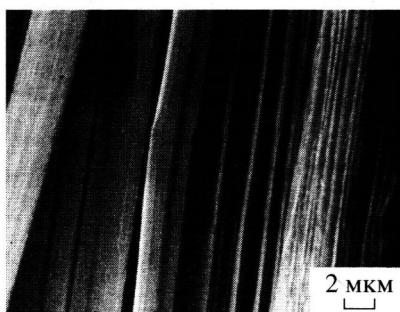


Рис. 3. Электронная микрофотография поверхности лущения образца с $\lambda_p''' = 16.5$.

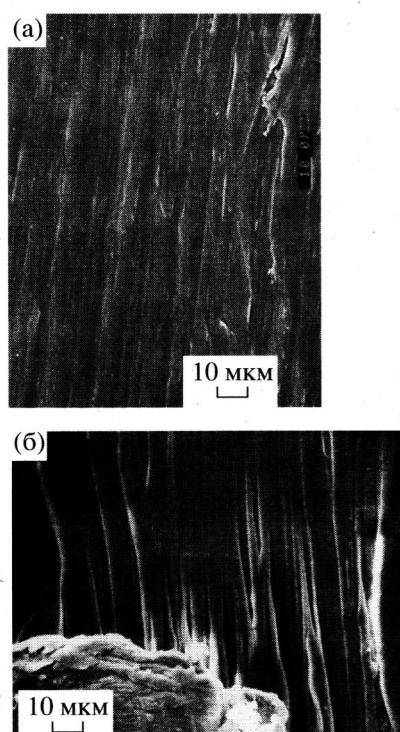


Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхности образца с $\lambda_b' = 5.8$ (а) и картины приповерхностного лущения (б).

образцов с $\lambda_p' = 6$ и $\lambda_p'' = 9$ (ср. рис. 3 с рис. 1 и 2); во-вторых, сами ленты становятся более гладкими и более узкими; фибриллы, образующие ленты, – более тонкими и длинными, а их укладка – более совершенной (рис. 3). Однако и при $\lambda_p''' = 16.5$ сохраняется некоторая разориентация в виде изгибов макрофибрилл и их отклонения от основного направления.

Результаты, полученные методом электронной микроскопии, согласуются с данными рентгеноструктурных исследований. При ориентации расплава высокая подвижность макромолекул и отсутствие упорядоченных элементов структуры обеспечивает образование вязкой среды без микропустот, поэтому кристаллизация такого расплава приводит к формированию системы с высокой связанностью элементов, не содержащей пор и других разрывов сплошности [7]. Ориентация кристаллитов, оцененная по среднему углу и разориентации, сильно зависит от степени растяжения расплава в интервале малых ее значений до $\lambda_p = 5$, затем рост степени ориентации замедляется, и ее величина выходит на насыщение. Как было показано в работе [8], средний угол разориентации, составлявший 20° при $\lambda_p = 2$, уменьшается до 7.5° при $\lambda_p' = 6$ и при дальнейшем увеличении λ_p остается неизменным.

Степень кристалличности практически одинакова для всех образцов и составляет $\sim 65\%$ [8]. По-перечный размер кристаллитов также не зависит от степени ориентации и равен $\approx 250 \text{ \AA}$. Продольный размер кристаллита, измеренный по величине рентгеновского большого периода, не зависел от λ_p вплоть до значения $\lambda_p = 12$, а при больших λ_p наблюдали резкое увеличение большого периода (до 400 \AA) и размеров кристаллитов, а также резкое уменьшение интенсивности дискретного малоуглового рассеяния. Наконец, при $\lambda_p > 12$ большой период исчезает, что свидетельствует об уплотнении аморфной фазы во внутрифибриллярном пространстве и образовании кристаллов с развернутыми цепями [2, 9].

Изменение структуры образцов, полученных методом ориентационной вытяжки, при различной кратности вытяжки λ_b

Как отмечено выше, у всех образцов, сформированных ориентационной кристаллизацией, независимо от степени ориентации, структура образца однородна по всему объему. Бросающимся в глаза различием образцов, полученных двумя рассматриваемыми методами, является неоднородность надмолекулярной структуры по объему ориентационно-вытянутого образца. При любой

кратности вытяжки надмолекулярная структура образца после ориентационной вытяжки, меняется от поверхности к центру. Причиной такой неоднородности материала по глубине является сам процесс получения ориентационно-вытянутых образцов, который приводит к появлению разности температур поверхности и центральной части при растяжении образца.

Поверхность образца с $\lambda_b' = 5.8$ (рис. 4а) имеет плотную ориентированную структуру: она состоит из отдельных разнотолщинных макрофибрилл, перехождящих одна в другую, что и способствует образованию плотной надмолекулярной организации поверхности. Приповерхностное "лущение" образца обнажает достаточно упорядоченную лентоподобную структуру, причем лентоподобные образования расслаиваются и объединяются вновь (рис. 4б). Сами ленты имеют плотно упакованную однородную структуру с высокой степенью связанности ее элементов между собой.

Более глубокое лущение (рис. 5) показывает совсем другую картину надмолекулярной структуры: она оказывается более рыхлой. Можно заметить четкое деление на зоны, где кристаллизация и ориентация прошли в достаточно высокой степени, и зоны, где ориентации значительно ниже, чем на поверхности. На рис. 5б при большем увеличении видны эти два типа зон. Зона 1 характеризуется наличием организованной лентоподобной структуры, отдельные элементы которой слабо связаны между собой и легко расщепляются при лущении. Кроме того, как видно из рис. 5а, ленты легко расслаиваются на отдельные более тонкие лентоподобные образования, что указывает на малую степень связанности структурных элементов между собой. Сами ленты состоят из плотно уложенных различных по длине и толщине макрофибрилл, образующих монолитную структуру. В областях, не подвергшихся ориентации (рис. 5б, зона 2), наблюдается сильно дефектная, рыхлая, неорганизованная, достаточно вязкая структура. Пустоты в данной части образца имеют округлые формы, их размер составляет 0.03–0.14 мкм. Материал в этих областях достаточно эластичен, легко меняет форму и образует тяжи в процессе лущения.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в таком случае ориентация образца сначала происходит у поверхности, которая непосредственно контактирует в процессе вытяжки с нагревательным элементом, а затем развивается вглубь образца. Наличие различных областей в объеме образца, связанное с градиентом температуры между поверхностью и более глубоко лежащим материалом, определяет различные условия формирования

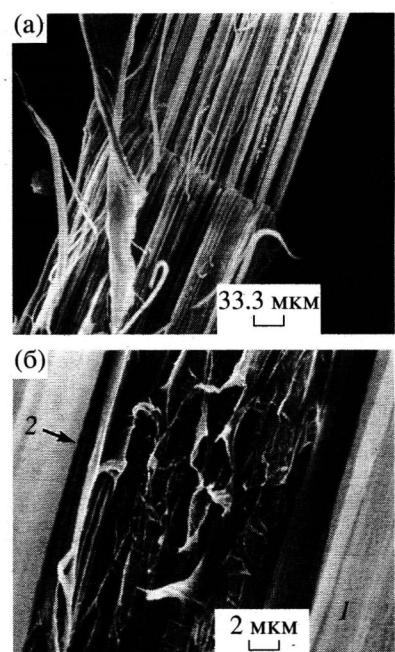


Рис. 5. Электронные микрофотографии картины глубокого лущения (а) и поверхности лущения (б) для образца с $\lambda_b' = 5.8$.

ния фибрillярной структуры этих областей при дальнейшем увеличении кратности вытяжки. В области 1 (рис. 5б) она более совершенна, т.е. степень ориентации в ней выше, чем в зоне 2, поскольку в этой области процесс формирования структуры уже прошел, и при дальнейшем повышении кратности вытяжки, когда в области 2 процесс формирования фибрillярной структуры только начинается, в области 1 деформации и ориентации подвергается уже сформированная структура. Вследствие этого в области 1 доля распрымленных и вытянутых цепей в аморфной части фибрill выше, чем в области 2. В силу данного обстоятельства степень натяжения макрофибрill при "лущении" оказывается различной.

Увеличение кратности вытяжки до $\lambda_b'' = 14.2$ (рис. 6) приводит к образованию макрофибрillярной высокоориентированной структуры: именно при такой кратности вытяжки завершается переход от мелкокристаллитной (мелкосферолитной) исходной структуры образца к фибрillярной, содержащей кристаллы с развернутыми цепями [3–5]. Основным структурным элементом являются здесь нитеподобные фибрillы, разделенные пустотами, вытянутыми вдоль оси вытяжки. Видно, что отдельные макрофибрillы соединены многочисленными поперечными тяжами, обеспечивающими связь между этими элементами структуры

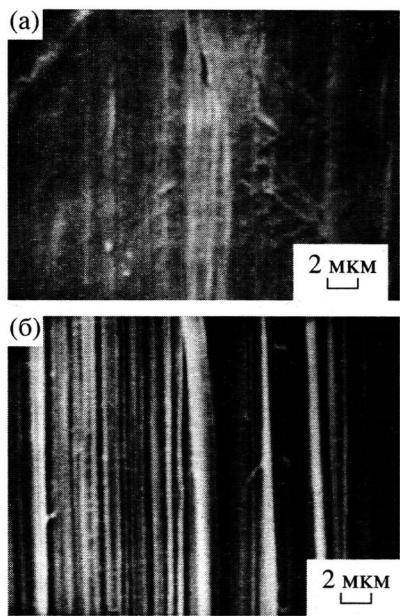


Рис. 6. Электронные микрофотографии поверхности образца с $\lambda_b'' = 14.2$ (а) и поверхности лущения (б) для этого образца.

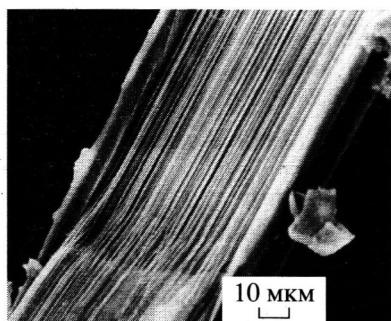


Рис. 7. Электронная микрофотография картины лущения для образца с $\lambda_\Sigma' = 21.3$.

в объеме образца. Степень связанности микрофибрилл в макрофибрillах очень велика, и при лущении, т.е. при приложении дополнительного усилия, макрофибрillы сохраняют свою целостность.

На поверхности образца с $\lambda_b'' = 14.2$ (рис. 6а) и у образца с $\lambda_b' = 5.8$ наблюдается плотная фибрillлярная структура. Сравнение картины поверхности образца (рис. 6а) с картиной поверхности лущения (рис. 6б) показывает, что плотность структуры уменьшается от поверхности к центру;

это связано с градиентом температуры между данными частями образца.

На второй стадии вытяжки в структуре образца, вытянутого до степени вытяжки $\lambda_\Sigma' = 21.3$ (рис. 7), наблюдали исчезновение тяжей, увеличение степени ориентации, уменьшение толщины макрофибрill, при этом связь отдельных микрофибрill в макрофибрillе становится более слабой, и приложении дополнительной нагрузки при лущении образец легко расслаивается на отдельные микрофибрillы. На этой стадии деформации и ориентации подвергается уже фибрillлярная структура, что сопровождается смещением микро- и макрофибрill и разрывом соединяющих их тяжей, часть которых может “втягиваться” в фибрillы. При этой степени вытяжки также наблюдается дифференциация по степени эластичности микрофибрill.

При повышении степени вытяжки на второй стадии до $\lambda_\Sigma'' = 25$ (рис. 8) происходит разрыхление структуры, дальнейшее уменьшение степени связанности элементов надмолекулярной организации и рост их дифференциации по степени эластичности, т.е. увеличение разброса по длине микрофибрill, проявляющееся при лущении (рис. 8а). Результатом этого разброса являются разрывы наиболее перенапряженных микрофибрill и тяжей – на рис. 8б хорошо виден свободный извилистый участок, появившийся после разрыва такого элемента структуры.

Особого внимания заслуживает образец с $\lambda_\Sigma''' = 30$, полученный с помощью трехстадийной вытяжки (рис. 9, 10). Прежде всего надо отметить, что если образцы с меньшими значениями λ_Σ , вытянутыми в две стадии, характеризуются более рыхлой структурой в центре образца, то электронно-микроскопические снимки данного образца показывают иную картину: в глубине образца менее рыхлый (рис. 10), чем у поверхности (рис. 9). Если при приповерхностном лущении, как видно на рис. 9а и особенно на рис. 9б, полученном при большем увеличении, наблюдается довольно рыхлая фибрillлярная структура со слабыми межфибрillярными связями, то более глубокое лущение показывает, что к центру (рис. 10) структура становится более плотной, появляются лентоподобные образования с достаточно высокой степенью связанности отдельных структурных элементов в ленте, так что при лущении не происходит расслаивания на отдельные микрофибрillы.

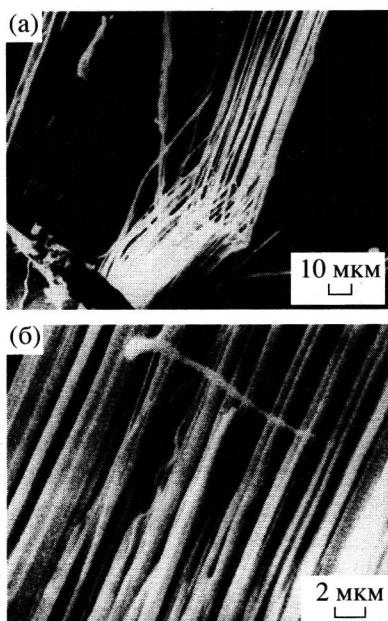


Рис. 8. Электронные микрофотографии картины лущения (а) и поверхности лущения (б) для образца с $\lambda_{\Sigma}''' = 25$.

Такие изменения в структуре образцов объясняются тем, что при столь значительных вытяжках образцы становятся очень тонкими, а температура на данной стадии вытяжки весьма высокая. Поэтому глубоко лежащие части, не полностью подвергшиеся ориентации на предыдущих стадиях, на данной стадии совершают свою фибрillлярную структуру, которая уплотняется в результате поперечного сжатия образца при вытяживании. В то же время в поверхностной части, уже предельно ориентированной на предыдущих стадиях, происходит только проскальзывание фибрилл относительно друг друга, которое сопровождается разрывами цепей, появлением дефектов и некоторым разрыхлением образца.

В отличие от лентоподобных образований в образцах, полученных ориентационной кристаллизацией (рис. 2, 3), в данном случае наблюдаются нитеподобные фибриллы, одинаковые по длине, и при данном разрешении (300 Å) нет межфибрillлярных тяжей.

Кроме того, из электронно-микроскопических снимков (рис. 9) следует, что структурные элементы в образцах, полученных методом ориентационной вытяжки при $\lambda_{\Sigma}''' = 30$, обладают разной способностью к деформации. Это в свою очередь приводит к разрывам наиболее перенапряженных элементов структуры и к их своеобразной ре-

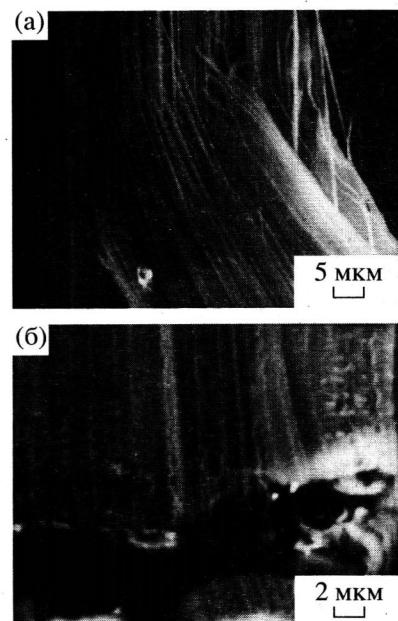


Рис. 9. Электронные микрофотографии картины приповерхностного лущения для образца с $\lambda_{\Sigma}''' = 30$, полученные с разным увеличением. Пояснения в тексте.

лаксации с течением времени после приложения растягивающего усилия. На рис. 9б видны многочисленные детали структуры в виде извивших образований, испытавшие подобную релаксацию. По данным рентгеновского рассеяния с увеличением кратности вытяжки λ_b степень ориентации кристаллитов, оцененная по среднему углу их разориентации, повышается. Степень кристалличности растет от 58% при $\lambda_b = 5.8$ до 84% при $\lambda_b = 32$. В отличие от образцов, полученных ориентационной кристаллизацией, в ориентационно-вытянутых образцах поперечные размеры кристаллитов несколько уменьшаются при переходе от $\lambda_b''' = 14.2$ к $\lambda_{\Sigma}' = 21.3$ от 150 до 120 Å. Уменьшение продольных размеров с увеличением кратности

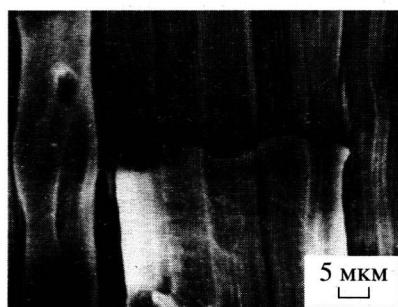


Рис. 10. Электронная микрофотография картины глубокого лущения для образца с $\lambda_{\Sigma}''' = 30$.

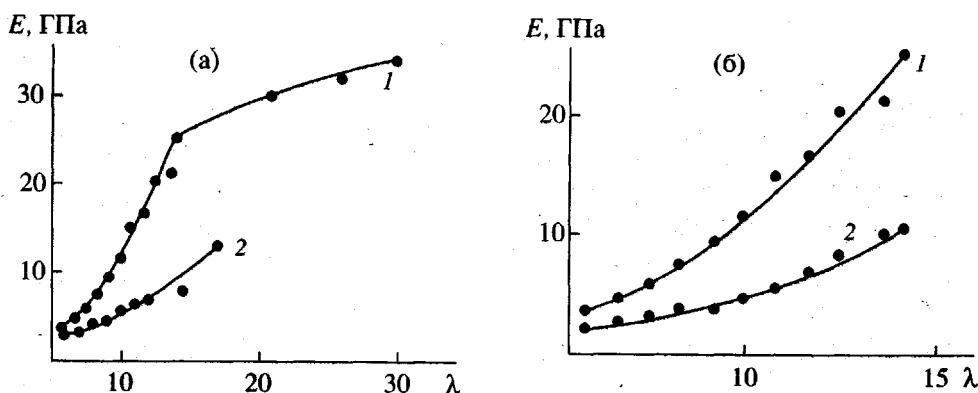


Рис. 11. Зависимости модуля упругости от степени растяжения расплава для ориентационно закристаллизованных образцов (1) и для образцов, полученных ориентационной вытяжкой (2) (а), а также зависимости модуля упругости ориентационно вытянутых образцов сразу после вытяжки (1) и 1 год спустя (2) (б).

вытяжки было еще менее значительным – всего от 300 до 280 Å, что связано, по-видимому, с увеличением доли распрямленных и вытянутых цепей в аморфных участках микрофибрил по мере увеличения степени ориентации. При малой кратности вытяжки (вплоть до $\lambda_b'' = 14.2$) размеры кристаллитов не зависят от λ_b . Затем имеет место скачкообразное изменение размеров, которые остаются постоянными при дальнейшем росте λ_b . Возможно, такой характер изменения размеров кристаллитов связан с тем, что как раз при $\lambda_b'' = 14.2$ полностью завершается переход от ламеллярной структуры образца к фибрillлярной.

Сравнение структуры, надмолекулярной организации и механических свойств образцов, полученных методами ориентационной кристаллизации и ориентационной вытяжки

Сохранение поперечного размера кристаллитов в ориентационно-закристаллизованных образцах связано с условиями формирования структуры из ориентированного расплава, где зародышами кристаллизации являются кристаллы с развернутыми цепями (растяжение расплава осуществляется при температурах, выше $T_{\text{пл}}$ складчатых кристаллов, но ниже $T_{\text{пл}}$ кристаллов с развернутыми цепями). Поперечный размер этих кристаллов определяется только температурой, при которой осуществляется процесс ориентационной кристаллизации, а она была постоянной в данном процессе. В то же время при ориентационной вытяжке осуществляется перестройка уже сформировавшейся кристаллической структуры образцов, поэтому с ростом степени вытяжки из-

меняются и продольный, и поперечный размеры кристаллитов.

Различия структуры и надмолекулярной организации образцов, полученных ориентационной кристаллизацией и ориентационной вытяжкой, можно объяснить различными способами их получения. Структура, сформировавшаяся при ориентационной кристаллизации, одинакова по всему объему образца, и это ее свойство не зависит от степени вытяжки. В данном случае формирование ориентированной надмолекулярной структуры происходит из расплава, где зародыши кристаллизации равномерно распределены по всему объему образца, и такая равномерность структуры по объему сохраняется при всех степенях растяжения расплава. Во всех ориентационно закристаллизованных образцах, независимо от степени растяжения расплава, наблюдается высокая степень связности элементов структуры между собой – фибриллы переходят одна в другую и имеют различия по длине и ширине; при всех λ_p , включая $\lambda_p = 16.5$, сохраняется некоторая разорIENTATION отдельных элементов структуры. Наличием такой структуры с высокой степенью связности отдельных элементов и объясняется высокая стабильность механических свойств ориентационно-закристаллизованных образцов во времени.

В образцах, полученных методом ориентационной вытяжки, кристаллизация начинается от поверхности, а затем развивается в глубь образца, причем процесс идет при наличии градиента температуры от поверхности к глубине образца. Это обстоятельство обуславливает неравномерность надмолекулярной структуры, в частности размеров кристаллитов по объему образца, что проявляется

и при перестройке уже сформированной таким образом структуры в процессе ориентационной вытяжки. Как показали электронно-микроскопические исследования, перестройка происходит неравномерно по объему образца и требует увеличения свободного пространства в виде пор и пустот для осуществления поворотов и перемещения кристаллитов при переходе от ламеллярной структуры к фибрillлярной. Это приводит к образованию достаточно рыхлой структуры (особенно при малых λ_b), содержащей большое количество пор [5]. К центру образца количество пор возрастает, что и определяет более рыхлую структуру в центре, чем у поверхности. Однако при кратности вытяжки, равной 30, происходит перераспределение плотности структуры, которая становится более плотной в центре образца. Уплотнение структуры, сопровождающееся уменьшением количества пор [7], связано с тем, что с повышением степени ориентации плотность укладки микрофибрилл увеличивается из-за более совершенной ориентации молекул в фибрillах и попечного сжатия образца при вытяжке, так что фибрillы оказываются достаточно близко друг к другу, чтобы образовывать агрегаты.

Измерения механических характеристик, проведенные сразу после получения образцов, показывают (рис. 11а), что ориентационно вытянутые образцы имеют более высокий модуль упругости, чем ориентационно закристаллизованные (при сопоставимых значениях прочности, которая при очень высоких кратностях ориентационной вытяжки начинает падать с ростом λ_b – см. выше прочности образцов с кратностями вытяжки 14.2, 21.3, 25 и 30). Однако повторение этих измерений через год после получения образцов показали, что падение прочности за этот период не превышает 10% для обоих типов образцов, но значения модуля упругости ориентационно-закристаллизованных образцов сохраняются практически неизменными, в то время как для всех ориентационно-вытянутых образцов наблюдается существенное падение этой величины в течение указанного срока (рис. 11б)². Как видно на рис. 11б, чем больше кратность вытяжки, тем больше падение модуля упругости со временем. При малых степенях ориентации это падение незначительно, но с ростом

степени вытяжки наблюдается все более резкое снижение E , и при $\lambda_b = 15$ модуль падает почти в 2.5 раза, так что значения модуля упругости для этих образцов становятся практически равными значениям E для ориентационно-закристаллизованных образцов (рис. 11а). Падение модуля упругости свидетельствует о происходящем с течением времени процессе медленной релаксации ориентированных элементов структуры. Под действием теплового движения падает степень ориентации элементов структуры в результате их слабой связаннысти между собой, при этом реализации процесса релаксации элементов структуры способствует увеличение размера разрывов сплошности между отдельными структурными элементами вследствие уменьшения их поперечного размера – фибрillы становятся более тонкими и разделены пустотами. Вклад в падение ориентации вносят также разрывы перенапряженных микрофибрillлярных элементов структуры и образование в результате этого свободных участков, способных к релаксации и отчетливо заметных на рис. 9б.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов В.Г. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 14.
2. 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.
3. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 165.
4. Myasnikova L.P. // Plast. Kautschuk. 1986. V. 33. № 4. P. 121.
5. Elyashevich G.K., Karpov E.A., Rozova E.Yu., Strel'tses B.V., Marikhin V.A., Myasnikova L.P. // Polym. Eng. and Sci. 1993. V. 33. № 20. P. 1341.
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. Ельяшевич Г.К., Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Поддубный В.И., Генина М.А., Забашта Ю.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 6. С. 681.
8. Ельяшевич Г.К., Лаврентьев В.К., Стрельцес Б.В. // Тез. докл. 8 Междунар. микросимп. по морфологии полимеров. Киев, 1989. С. 92.
9. Elyashevich G.K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 43. P. 205.
10. Frenkel S. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. № 58. P. 195.

² Необходимо отметить, что явление медленной релаксации модуля упругости было предсказано С.Я. Френкелем на основании сопоставления свойств высокопрочных волокон, полученных ориентационной кристаллизацией и ориентационной вытяжкой ПЭ и ПП [10].

The Effect of the Degree of Orientation on the Structure of Highly Oriented Polyethylene

O. V. Kudasheva, E. A. Karpov, V. K. Lavrent'ev, and G. K. El'yashevich

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia*

Abstract—The structure of films and film fibers based on LDPE was studied as a function of their preparation procedure and their degree of orientation using the methods of scanning electron microscopy and X-ray scattering. The samples prepared by orientational crystallization and orientational drawing are characterized by quite different structures; the effect of the degree of orientation on the structural changes in the samples of both types was studied. In the case of the orientationally drawn samples, a slow relaxation of the elastic modulus is provided by the structural elements, which are capable of relaxation because of their weak interconnection, small lateral dimensions, and a nonuniform character of deformation during orientational drawing.