

# Структура и долговременные механические свойства ориентированного полиэтилена

© Г.К. Ельяшевич

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрены процессы формирования надмолекулярной структуры высокоориентированных образцов полиэтилена, полученных двумя различными способами, основанными на экструзии расплава. Установлена связь между степенью ориентации, особенностями структуры и механическими свойствами ориентированных образцов. С помощью развитых С.Н. Журковым представлений о кинетической природе прочности твердых тел проанализировано влияние способа формирования надмолекулярной структуры на поведение образцов под нагрузкой и их долговременные механические свойства.

## 1. Введение

В настоящее время можно считать установленным, что достижение высоких механических характеристик волокон и пленок из гибкоцепных полимеров связано с переходом системы в ориентированное состояние под действием одноосного растяжения. Как известно, кристаллизация гибкоцепных полимеров в отсутствие молекулярной ориентации происходит со складыванием цепей и образованием складчатых кристаллов, соединенных проходными цепями. Именно складывание цепей при кристаллизации приводит к низкой связанности кристаллитов между собой и формированию аморфной фазы, содержащей проходные цепи и являющейся слабым местом системы, а низкая доля проходных цепей (согласно оценкам Флори [1], не более 50% цепей переходит из каждого кристаллита в соседний) является фактором, лимитирующим ее механические характеристики. Для повышения этих характеристик требуется увеличение числа проходных и в особенности держащих нагрузку цепей, число которых не превышает 5% от общего числа цепей в поперечном сечении образца [2]. Решение этой задачи связано с переходом от складывания макромолекул на себя к их разворачиванию, а так как молекула при разворачивании переходит из одного кристалла в другой, то практически все цепи в аморфных областях являются проходными, что приводит к резкому повышению связанности кристаллитов между собой и как следствие к повышению механических характеристик образцов. Как показано многими исследователями [3–5], такой переход от кристаллизации со складыванием к кристаллизации с разворачиванием цепей может быть реализован в условиях молекулярной ориентации. Надмолекулярная структура полученного образца в этом случае зависит как от величины достигнутой степени ориентации, так и от исходной структуры системы.

Вопросам упрочнения гибкоцепных полимеров, в частности, таких крупнотоннажных как полиэтилен и полипропилен, было посвящено много работ в России и за рубежом, так как решение этой задачи представляло как научный, так и практический интерес. Две научных школы внесли существенный вклад в проблему разработки научных основ и практической реализации процессов

повышения механических характеристик гибкоцепных полимеров — школа Физико-технического института РАН им. А.Ф. Иоффе под руководством С.Н. Журкова и школа Института высокомолекулярных соединений РАН под руководством С.Я. Френкеля. Исследователями этих школ были сформулированы основные принципы перехода гибкоцепных полимеров в ориентированное состояние и определены ключевые факторы, влияющие на этот переход.

Результаты исследований надмолекулярной структуры и структурных превращений в кристаллизующихся гибкоцепных полимерах показали, что эти превращения сопровождаются формированием одних и разрушением других элементов структуры, так что при одноосном растяжении могут проходить одновременно два конкурирующих процесса: упрочнение, возникающее вследствие распрямления молекул под действием ориентации и их параллельной укладки вдоль оси вытяжки, и разрушение, причиной которого является разрыв напряженных проходных цепей и раскол кристаллитов. Конкуренция этих двух процессов определяет эффективность процесса ориентации в отношении повышения механических характеристик. Основной задачей в данном случае является достижение превалирования процесса упрочнения над процессом разрушения. Существенную роль при этом играет исходная структура образца, подвергаемого ориентации. Было установлено, что разрушения образца при деформировании можно избежать, если полимер в исходном состоянии не имеет развитой надмолекулярной структуры в виде большого числа крупных кристаллов, а содержит мелкие кристаллиты, которые легко перестраиваются, или является „бесструктурным“. Колоколообразная кривая зависимости скорости кристаллизации от температуры [6] показывает, что есть две области, где скорость кристаллизации падает до весьма низких значений и где достижимо такое „бесструктурное“ состояние: на левой ветви в области температуры стеклования  $T_g$  и на правой ветви в области температуры плавления  $T_m$ . Соответственно были разработаны и реализованы процессы упрочнения, в которых исходные для последующей ориентации системы были сформированы в этих двух областях на кинетической кривой.

В ФТИ им. Иоффе [7,8] был разработан процесс ориентационной вытяжки, в котором в качестве исходной

использовалась структура, сформированная на левой, „холодной“, ветви этой кривой: аморфный образец или образец с изотропной мелкокристаллитной структурой, полученный кристаллизацией при температурах, близких к  $T_g$ , в условиях существенного переохлаждения. При этом для полипропилена, имеющего достаточно высокую температуру стеклования (около  $0^\circ\text{C}$ ), можно было с помощью закалки перевести образец в бесструктурное, аморфное, состояние. Для полиэтилена (ПЭ), у которого  $T_g$  лежит в области очень низких температур, а скорости кристаллизации чрезвычайно велики [6], даже глубокой закалкой не удается достичь аморфного состояния, но можно сформировать мелкосферолитную структуру и при последующем растяжении осуществить разворачивание складок в кристаллитах и переход к фибриллярной структуре на основе кристаллов с развернутыми цепями. При такой трансформации структуры закаленного образца возможно избежать разрушений, если вытяжка осуществляется при низких скоростях растяжения и в несколько стадий при последовательном повышении температуры на каждой следующей стадии.

В процессе ориентационной кристаллизации, разработанной в ИВС РАН и реализованной на правой, „горячей“, ветви кинетической кривой вблизи  $T_m$ , молекулярной ориентации подвергался переохлажденный расплав в высокоэластическом состоянии [9–11]. В этом случае процесс осуществлялся при высокой скорости растяжения, так что ориентация предшествовала кристаллизации, и кристаллизация происходила из предварительно ориентированного расплава. В результате растяжения молекулы приобретали в расплаве частично или полностью развернутые конформации, которые фиксировались кристаллизацией по механизму образования кристаллов с развернутыми цепями. Чем выше степень растяжения расплава перед кристаллизацией, тем больше степень разворачивания цепей и доля кристаллов такого типа в образце. Процесс ориентационной кристаллизации завершается отверждением образца при температуре плавления фибриллярных кристаллов, а оставшаяся незакристаллизованная часть образца кристаллизуется с образованием складчатых кристаллов при понижении температуры до температуры их плавления [11].

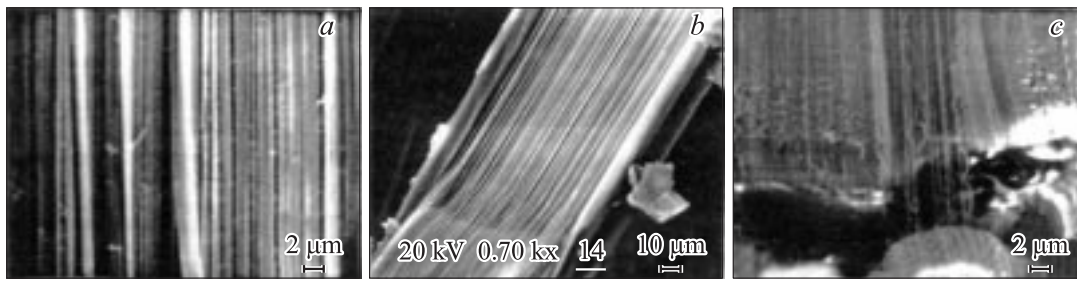
Оба процесса — ориентационная кристаллизация, инициируемая растяжением расплава при температуре, близкой к  $T_m$ , и ориентационная вытяжка, при которой осуществляется одноосное растяжение отвержденного образца, закристаллизованного много ниже  $T_m$ , — приводят к формированию высокоорганизованной надмолекулярной структуры, содержащей в обоих случаях кристаллы с развернутыми цепями, но существенно различающейся по форме, размеру и степени связанности структурных элементов. Результатом этих различий является и существенно разный характер долговременных изменений их механических характеристик. Чтобы проанализировать, с чем связаны эти различия, были проведены исследования надмолекулярной структуры высокоориентированных образцов полиэтилена, полученных двумя указанными методами [12,13]. Для приготовления

образцов обоих типов использовался линейный полиэтилен — коммерческий ПЭНД (LPPE) с  $M_w = 2.35 \times 10^5$  и  $M_w/M_n = (6 \div 8)$ .

## 2. Надмолекулярная структура образцов, полученных ориентационной вытяжкой

Для исследования влияния ориентационной вытяжки на структуру ориентированных пленок в качестве исходных были приготовлены образцы, полученные экструзией расплава при температуре  $270\text{--}290^\circ\text{C}$  и фильерной вытяжке 1.1–1.3. Экструдированный расплав сразу после выхода из фильеры принимали в закалочную ванну при температуре  $10^\circ\text{C}$ . Как было показано ранее [8], эти условия являются оптимальными для формирования изотропной структуры образцов. Отвержденную таким образом пленку подвергали одно-, двух- и трехстадийной вытяжке на лабораторном термоградиентном нагревателе. Первая стадия вытяжки осуществлялась при температуре  $110^\circ\text{C}$ . Выбор температуры для этой стадии, на которой происходит образование „шейки“, т.е. переход в ориентированное состояние [14], был связан с тем, что при этой температуре появляется сегментальная подвижность в кристаллах полиэтилена [15], и таким образом создаются условия для разворачивания цепей и трансформации складчатых кристаллов в фибриллярные. На второй и третьей стадиях температуры вытяжки составляли  $115$  и  $120^\circ\text{C}$  соответственно.

Исследования надмолекулярной структуры проводились методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе MINISEM фирмы „AKASHI“ (Япония). Для изучения внутренней структуры образцов использовался метод „лущения“ [16]. Эти исследования показали, что основным элементом надмолекулярной организации образцов, полученных методом ориентационной вытяжки, являются макрофибриллярные образования, вытянутые вдоль оси ориентации. При низких кратностях вытяжки ( $\lambda_d = 6\text{--}9$ ) структура образцов неоднородна и отражает наличие температурного градиента в процессе вытяжки: в приповерхностных слоях образца, которые находились в прямом контакте с нагревателем, структура более совершенна и характеризуется наличием плотно упакованных и хорошо сориентированных макрофибрилл толщиной  $0.8\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ , в то время как более глубоко лежащие области имеют рыхлую, слабо организованную структуру и содержат полости размером от  $0.03$  до  $0.14\ \mu\text{m}$ . Увеличение кратности вытяжки на первой стадии до  $\lambda_d = 14$  приводит к образованию высокоориентированной макрофибриллярной структуры (рис. 1, а). Именно при этих кратностях вытяжки завершается переход от мелкокристаллитной (мелкосферолитной) исходной структуры образца к фибриллярной, содержащей кристаллы с развернутыми цепями [8,12,17]. Главным структурным элементом здесь являются нитеподобные микрофибриллы толщиной  $0.1\ \mu\text{m}$ , разделенные микрополостями и вытянутые вдоль оси вытяжки.



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии поверхности лущения для образцов, полученных ориентационной вытяжкой, с  $\lambda_d = 14.2$  (a), 21.3 (b) и 30 (c).

Микрофибриллы плотно уложены в макрофибриллах, а отдельные макрофибриллы соединены между собой поперечными напряженными проходными цепями, которые обеспечивают связанность элементов структуры в объеме образца.

На второй стадии вытяжки до кратности  $\lambda_d = 25$  происходит дополнительная ориентация микрофибрил и увеличение их длины, но при этом исчезают поперечные проходные цепи, и связь между фибриллами становится слабее, так что при нагружении образца он легко расщепляется на отдельные микрофибриллы (рис. 1, b). При дальнейшем увеличении ориентации в процессе вытяжки на третьей стадии до  $\lambda_d = 30$  ослабление связи между фибриллами приводит к разрыхлению фибриллярной структуры, а ее структурные элементы обнаруживают разную деформируемость, что ведет к разрыву и частичной релаксации наиболее перенапряженных из этих элементов с течением времени. Рис. 1, c показывает многочисленные детали структуры в форме извитых образований, испытавших такую релаксацию.

Как показали рентгеновские исследования, увеличение кратности ориентационной вытяжки сопровождается значительным увеличением степени кристалличности, которая достигает для образцов, вытянутых до  $\lambda_d = 30$ , очень высоких значений (до 85%). Механические характеристики также увеличиваются с ростом  $\lambda_d$ , причем модуль упругости увеличивается непрерывно до величины  $E = 35$  ГПа при  $\lambda_d = 30$ , а прочность достигает максимального значения  $\sigma = 1.15$  ГПа уже при  $\lambda_d = 20-22$ , а затем несколько снижается до 1.0 ГПа. Можно предположить, что разрыв перенапряженных элементов структуры является причиной некоторого снижения прочности при высоких кратностях вытяжки, в то время как повышение ориентации обеспечивает непрерывный рост модуля упругости, который несколько замедляется при  $\lambda_d > 20$ .

### 3. Надмолекулярная структура образцов, полученных ориентационной кристаллизацией

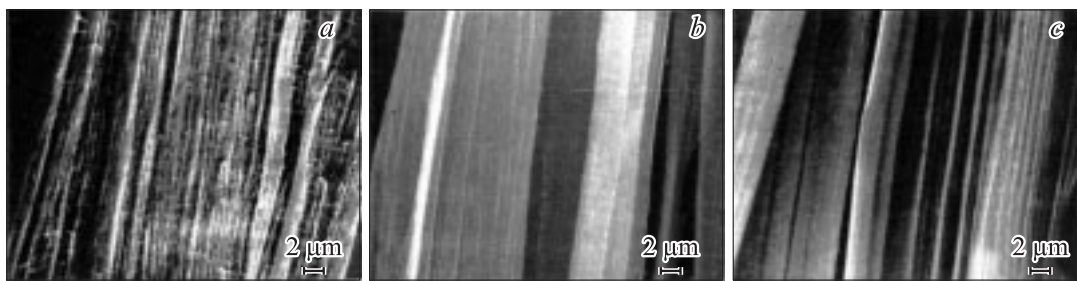
Ориентационная кристаллизация — это непрерывный одноактный процесс, в котором зоны ориентации и отверждения совмещены. Образцы, приготовленные по

этому методу, были получены экструзией расплава полиэтилена при температуре  $180^\circ\text{C}$  с минимально возможной кратностью фильерной вытяжки, близкой к 1. Расплав принимался на нагретые валки ( $110^\circ\text{C}$ ), что обеспечивало его эффективное торможение перед последующими растяжением и кристаллизацией, инициированной этим ориентирующим воздействием [10,11]. Температура термостатирования на валках выбрана на основе полученных ранее зависимостей прочности от температуры кристаллизации [12]. Заметим, что в данном случае эта температура соответствует переохлажденному расплаву, высокая вязкость которого обеспечивает возможность последующего значительного его растяжения.

Были исследованы образцы, полученные при различных степенях растяжения расплава перед кристаллизацией. Электронно-микроскопические снимки показывают, что образцы, полученные при самых низких степенях растяжения расплава  $\lambda_m = 6.0$ , состоят из протяженных лентоподобных макрофибрилл толщиной  $5-10\ \mu\text{m}$ , соединенных тонкими нитевидными натянутыми проходными молекулами (тяжами) (рис. 2, a). Лентоподобные образования разделены клиновидными протяженными микрополостями шириной 1 и длиной  $10\ \mu\text{m}$ . Края этих полостей соединены тяжами. Наличие тяжей, соединяющих края полостей и макрофибриллы между собой в плоскостях, перпендикулярной и параллельной поверхности, приводит к формированию плотной вязкой структуры, которая практически не поддается расщеплению.

При больших степенях растяжения  $\lambda_m = 9.0$  и  $16.5$  (рис. 2, b и c) образец приобретает лентоподобную надмолекулярную структуру, однородную по всему объему образца. Однако тяжи между элементами структуры исчезают. Сравнение рис. 2, a и c показывает, что при увеличении степени ориентации в образце практически исчезают полости и пустоты между лентоподобными образованиями, а сами лентоподобные структурные элементы становятся более гладкими и узкими (от 1 до  $5\ \mu\text{m}$ ). Увеличивается длина и уменьшается толщина фибрилл, образующих ленты, а их упаковка становится более плотной и совершенной. Однако даже при  $\lambda_m = 16.5$  (рис. 2, c) сохраняется некоторая разориентация в виде изгибов макрофибрилл и их отклонений от основного направления.

Рентгеновские исследования ориентационно-закристаллизованных образцов показывают, что рентгеновский



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии поверхности лущения образцов, полученных ориентационной кристаллизацией, с  $\lambda_m = 6$  (a), 9 (b) и 16.5 (c).

большой период составляет  $250 \text{ \AA}$  и не зависит от степени ориентации при значениях  $\lambda_m < 12$ , а при больших величинах степени ориентации расплава перед кристаллизацией резко увеличивается до  $400 \text{ \AA}$ . Это увеличение размеров кристаллитов сопровождается уменьшением интенсивности дискретного малоуглового рассеяния, и при  $\lambda_m > 14$  малоугловой рефлекс исчезает, что свидетельствует об уплотнении аморфной фазы во внутрифибрилярном пространстве и образовании кристаллов с развернутыми цепями [12,18].

Все эти изменения, свидетельствующие о совершенствовании структуры образца, приводят к заметному повышению механических характеристик: увеличению прочности от  $0.33 \text{ GPa}$  и модуля упругости от  $3.0 \text{ GPa}$  для образцов, полученных при  $\lambda_m = 6$ , до соответствующих величин  $1.05$  и  $13.3 \text{ GPa}$  для образцов, полученных при  $\lambda_m = 16.5$ . Как было показано в работе [18], при таких степенях ориентации на первом этапе кристаллизации в процессе охлаждения ориентированного расплава при температурах ниже температуры плавления фибриллярных, но выше  $T_m$  для складчатых кристаллов, образуются фибриллярные кристаллы, а при дальнейшем понижении температуры все цепи, не вошедшие в фибриллярные кристаллы, кристаллизуются со складыванием. Чем выше степень растяжения расплава перед кристаллизацией, тем больше доля фибриллярных кристаллов в образце и выше его механические характеристики.

#### 4. Сравнение надмолекулярной структуры образцов, полученных ориентационной кристаллизацией и ориентационной вытяжкой

Таким образом, электронно-микроскопические исследования демонстрируют существенные различия в структуре образцов, полученных двумя упоминаемыми методами, а именно, различие в форме, размерах и степени связанности структурных элементов. В ориентационно-закристаллизованных образцах это сравнительно крупные монолитные лентоподобные образования, не расслаивающиеся при препарировании методом „лущения“, а в образцах, полученных ориентационной вытяжкой —

отдельные тонкие макрофибриллы, которые под нагрузкой в процессе „лущения“ расслаиваются на еще более тонкие микрофибриллы.

Эти различия связаны с тем, что в этих двух методах существенно различаются механизмы структурообразования. Надмолекулярная структура ориентационно-закристаллизованных образцов формируется из расплава, в котором зародыши кристаллизации распределены равномерно по всему объему, и такая однородность структуры сохраняется при всех степенях растяжения расплава. Для этих образцов характерна высокая связанность элементов структуры между собой независимо от степени ориентации: фибриллы, состоящие из развернутых цепей, переходят одна в другую, образуя структуру типа пространственно-непрерывного каркаса, который погружен в матрицу из складчатых кристаллов и незакристаллизованных участков цепей. Именно этот жесткий каркас, который пронизывает весь образец, в силу своей непрерывности принимает на себя нагрузку, приложенную к образцу при его деформировании, поэтому механические свойства образца определяются свойствами этого жесткого каркаса и долей объема, которую он занимает в образце. Известно, что прочность неориентированных образцов полиэтилена составляет не более  $0.1 \text{ GPa}$ . И хотя объемная доля каркаса, согласно оценкам [10], не превышает  $15\text{--}20\%$ , этого количества оказывается достаточно, чтобы увеличить прочность образцов на порядок.

Структура ориентационно-закристаллизованных образцов формируется из ориентированного расплава при температуре, близкой к температуре плавления, т.е. в условиях, близких к равновесным, поэтому цепи, не вошедшие в высококристаллический каркас, могут релаксировать. Кроме того, высокая подвижность макромолекул в этих условиях и отсутствие упорядоченных элементов структуры позволяют реализовать растяжение вязкой среды без 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. Наличие высококристаллического каркаса, сформированного в таких условиях, обеспечивает

высокую стабильность механических свойств образцов во времени.

В то же время структура образцов, полученных ориентационной вытяжкой, является результатом перестройки материала, закристаллизованного при значительных переохлаждениях в условиях, далеких от равновесия. В этом случае релаксация цепей затруднена, поэтому множественное зародышеобразование при кристаллизации, когда одна и та же цепь входит в несколько кристаллитов, ведет к появлению большого числа напряженных проходных цепей (тяжей). Разрыв этих тяжей при вытяжке может вызывать появление дефектов и свободных концов цепей, появляющихся при разрыве. Кроме того, в процессе ориентации и разворачивания цепей в складчатых кристаллах при вытяжке растягивающее усилие прикладывается к каждому кристаллу в отдельности, а затем организация развернутых цепей в фибриллярные образования происходит в условиях низкой подвижности цепей в отвержденном 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“ (рис. 1, с).

Однако возможность достижения больших кратностей вытяжки до  $\lambda_d = 30$  (и следовательно, больших степеней ориентации) при многостадийных ориентационных вытяжках по сравнению с кратностями растяжения, достигаемыми в одноактном процессе ориентационной кристаллизации (до  $\lambda_m = 15-17$ ), обеспечивает получение более высоких механических характеристик ориентационно-вытянутых образцов, несмотря на присутствие в них дефектов и нарушений сплошности материала.

## 5. Долговременные механические свойства ориентированных образцов

Хотя и ориентационно-закристаллизованные образцы, и образцы, полученные ориентационной вытяжкой, содержат и фибриллярные, и складчатые кристаллы [12,18], различия в их надмолекулярной структуре оказывают существенное влияние на реакцию образцов обоих типов на приложенную нагрузку и их поведение под нагрузкой, которое было проанализировано при исследовании их ползучести [19,20].

5.1. Деформационное поведение образцов, полученных ориентационной вытяжкой. В образцах, полученных ориентационной вытяжкой, степень связанности между основными элементами структуры, содержащими кристаллы с развернутыми цепями — макро- и микрофибриллами — недостаточна высока, чтобы препятствовать смещению этих элементов под

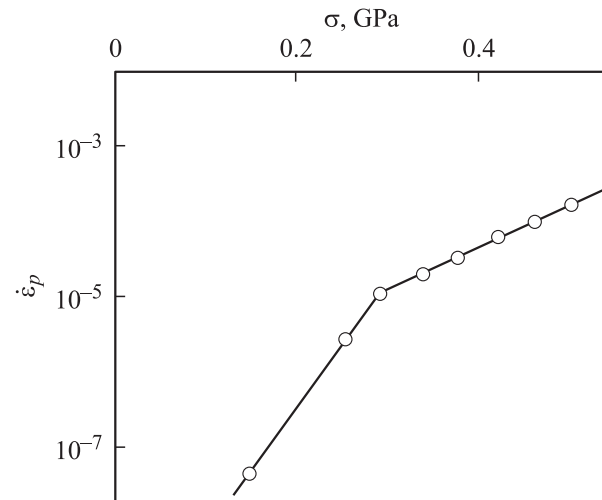


Рис. 3. Зависимость скорости деформации на плато  $\dot{\epsilon}_p$  от напряжения  $\sigma$ .

нагрузкой, вследствие чего их деформационное поведение характеризуется наличием ползучести (крипа), если нагрузка превышает некоторое критическое значение. Для исследованных образцов с прочностью 0.9 ГПа при нагрузках, меньших  $\sim 0.13$  ГПа (около 15% от разрывного напряжения), ползучесть практически совсем не наблюдалась. При этих нагрузках образец удлинялся менее, чем на 2%, при временах до разрыва от одного до нескольких месяцев в зависимости от нагрузки.

Деформация образцов была исследована при постоянной нагрузке при напряжениях, больших критического [19]. В работе [20] было показано, что в широкой области напряжений зависимости скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  от относительного удлинения выходят на плато (режим установившейся ползучести), а логарифм  $\dot{\epsilon}$  на плато линейно зависит от приложенной нагрузки  $\sigma$ . Такая зависимость описывается уравнением Эйринга [21]

$$\ln \dot{\epsilon}_p = \ln(\dot{\epsilon}_0/2) - (\Delta U/kT) + (\sigma V/kT),$$

где  $\dot{\epsilon}_p$  — значение  $\dot{\epsilon}$  на плато,  $\dot{\epsilon}_0$  — постоянный коэффициент,  $\Delta U$  и  $V$  — энергия активации и активационный объем соответственно.

Для исследованных ориентационно-вытянутых образцов зависимость  $\ln \dot{\epsilon}(\sigma)$  состояла из двух линейных участков с разными наклонами (рис. 3), что указывало на наличие двух механизмов ползучести. Первый механизм связывается с развитием деформации в аморфных областях, скольжением фибрилл друг относительно друга, а второй — с проскальзыванием цепей через кристаллит, с перестройками в кристаллических областях, причем при небольших напряжениях реализуется только первый процесс, а второй включается лишь при достижении некоторого критического напряжения. Линейным участкам зависимости  $\ln \dot{\epsilon}(\sigma)$  соответствуют два активационных процесса, характеризующихся разными активационными объемами. Проведенная в [20] оценка показала,



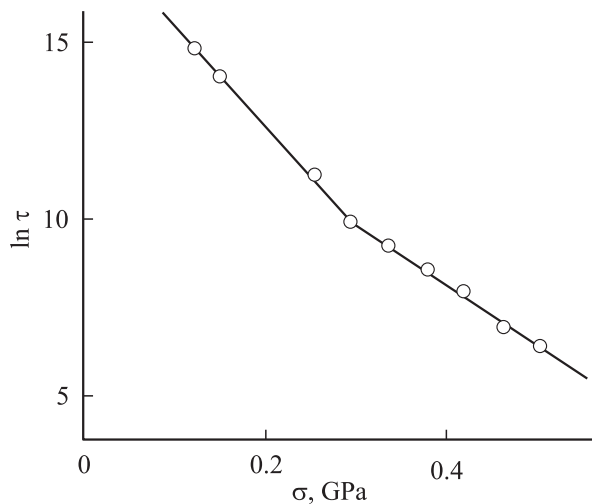


Рис. 4. Зависимость логарифма времени до разрыва образца  $\tau$  от напряжения  $\sigma$ .

что первый процесс, протекающий при малых нагрузках, характеризуется большим активационным объемом ( $V_1 = 16.5 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ ), чем второй ( $V_2 = 7.4 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ ), который становится существенным при больших скоростях растяжения. Значение активационного объема  $V_2$  хорошо согласуется с объемом кристаллической ячейки ПЭ, что свидетельствует в пользу предположения о том, что этот процесс связан с  $\alpha$ -релаксацией и проскальзыванием цепей через кристаллит, в то время как первый активационный объем характеризует процесс скольжения цепей в менее упорядоченных межфибриллярных и межкристаллитных областях.

Долговечность образцов, полученных ориентационной вытяжкой, представлена на рис. 4 в виде зависимости логарифма времени до разрыва  $\tau$ , взятого в секундах, от приложенного напряжения  $\sigma$ , которая, как и зависимость  $\dot{\epsilon}(\sigma)$ , представляет собой совокупность двух линейных участков. Подобные зависимости описываются формулой Журкова [22]

$$\tau = \tau_0 \exp[(U_0 - \gamma\sigma)/(kT)],$$

где  $U_0$  — энергия активации разрушения,  $\gamma$  — флуктуационный объем,  $\tau_0$  — предэкспоненциальный множитель.

Наличие двух линейных участков позволяет предположить существование двух механизмов разрушения. При малых напряжениях превалирует первый из них, а при больших становится существенным действие второго. По наклонам линейных участков (рис. 4) были определены значения флуктуационных объемов, характеризующие каждый механизм как  $\gamma_1 = 11.6 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$  и  $\gamma_2 = 11.6 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ .

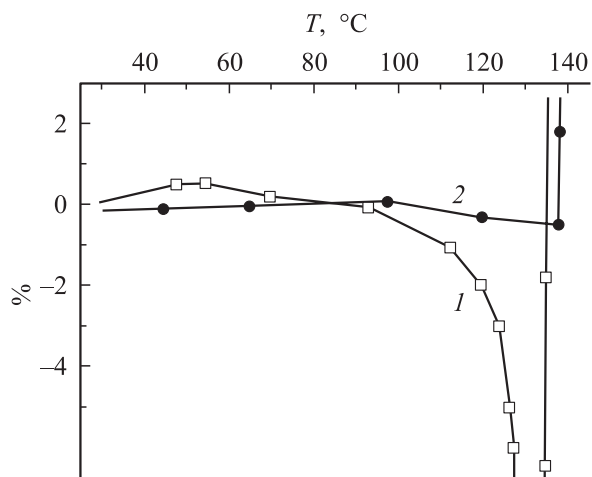
Следует отметить, что точка перехода между двумя режимами деформации и для ползучести, и для долговечности соответствует одному и тому же значению  $\sigma = 0.3 \text{ GPa}$ , что составляет одну треть от разрывного

напряжения для исследуемого образца. Это, несомненно, указывает на связь между механизмами ползучести и разрушения. Как и в случае исследования ползучести в эксперименте по долговечности активационный объем  $\gamma_2$  для процесса при больших нагрузках оказалась больше, чем  $\gamma_1$ . Для объяснения этого факта можно воспользоваться представлениями о структуре высокоориентированных систем из гибкоцепных кристаллизующихся полимеров как состоящих из фибрилл, в которых чередуются кристаллические и аморфные участки, и расположенных в межфибриллярных промежутках развернутых частично напряженных проходных молекул, вытянутых преимущественно в направлении, параллельном оси фибриллы [23].

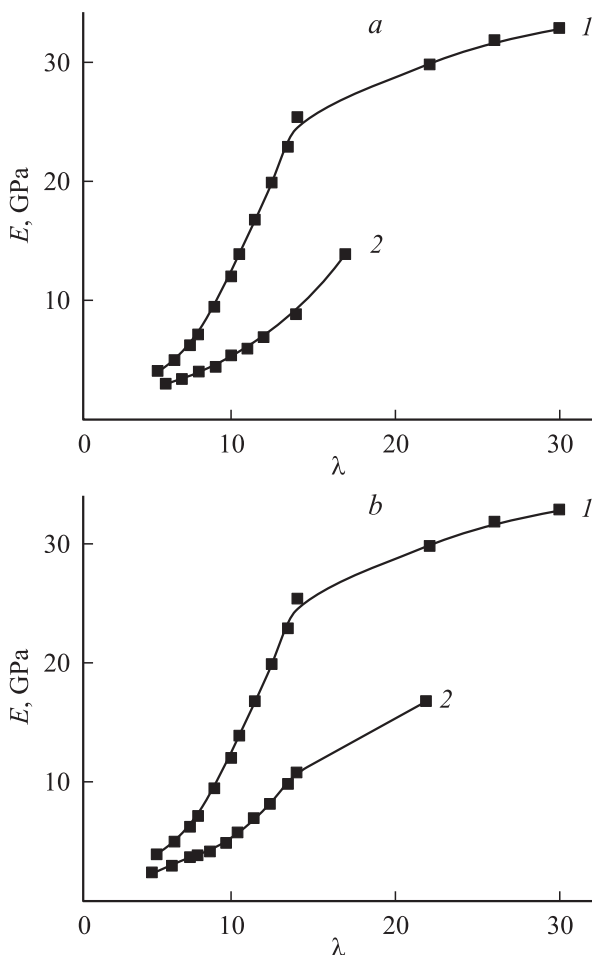
В соответствии с концепцией Журкова [22] при нагружении образца в нем перераспределяется нагрузка на отдельных цепях, некоторые из них становятся перенапряженными и терпят разрыв. Этот процесс приводит к накоплению дефектов и в результате — к разрушению образца. Такое перераспределение осуществляется в процессе течения под нагрузкой, причем при малых нагрузках происходит главным образом скольжение фибрилл и межфибриллярных цепей относительно друг друга, так что накопление дефектов имеет место преимущественно в некристаллических областях, чему соответствует флуктуационный объем, характеризуемый  $\gamma_1$ . При больших нагрузках происходит проскальзывание цепей через кристаллические участки, скольжение вдоль кристаллических плоскостей и раскол кристаллитов, поэтому процесс разрушения сосредотачивается на участках цепей, первоначально входившие в кристаллиты, что и вызывает уменьшение флуктуационного объема, характеризуемого  $\gamma_2$ .

Таким образом, и процесс ползучести, и процесс разрушения локализуются при малых нагрузках в неупорядоченных областях, а при больших нагрузках — в дефектных участках кристаллических областей. Тот факт, что переход между этими двумя режимами имеет место при одинаковых значениях нагрузки (рис. 3 и 4) свидетельствует о существенной роли, которую играют процессы ползучести в разрушении ориентированных образцов под нагрузкой.

5.2. Деформация под нагрузкой ориентационно-закристаллизованных образцов. Совершенно другой тип деформационного поведения под нагрузкой демонстрируют ориентационно-закристаллизованные образцы, которые после первоначального удлинения при нагружении сохраняют свои размеры неизменными по времени вплоть до разрыва образца. Такое поведение объясняется тем, что нагрузку, приложенную к образцу, принимает на себя кристаллический каркас, и первоначальное удлинение определяется деформацией этого каркаса. Это удлинение составляет 10–13% и практически равно разрывному удлинению образца. После этого образец ведет себя как жесткое твердое тело и держит нагрузку, не проявляя какой-либо ползучести в течение времени, определяемого долговременной прочностью образца и величиной нагрузки.



**Рис. 5.** Термомеханические кривые ориентационно-закристаллизованных образцов полиэтилена (1) и фибрилл, образовавшихся при разрыве образца (2).



**Рис. 6.** *a* — зависимость модуля упругости от степени ориентации для образцов, полученных ориентационной вытяжкой (1) и ориентационно-закристаллизованных образцов (2); *b* — зависимость модуля упругости от степени ориентации для образцов, полученных ориентационной вытяжкой, сразу после вытяжки (1) и 1 год спустя (2).

При нагрузках более 0.12–0.15 GPa разрыв происходил практически сразу, меньшие нагрузки образец выдерживал несколько месяцев (образец при этом удлинялся не более, чем на 3%).

Подобный тип поведения, характерный для хрупких низкомолекулярных твердых тел, ориентационно-закристаллизованные образцы демонстрируют и при нагревании в изометрическом режиме (при закрепленных концах образца). Образец не показывает никакого нарастания внутреннего напряжения при повышении температуры вплоть до температуры плавления фибриллярных кристаллов, при которой происходит его разрушение. Эти результаты согласуются с данными термомеханических испытаний (рис. 5). В отличие от обычных ориентированных образцов из гибкоцепных полимеров ориентационно-закристаллизованные образцы демонстрируют безудачное плато при нагревании до 100°C (в то время как усадка образцов, полученных вытяжкой, обычно начинается при 50°C), и напряжение сохраняется в образце вплоть до  $T_m$  фибриллярных кристаллов. Фибриллы („усы“), полученные при разрыве ориентационно-закристаллизованных образцов, вообще не показывают усадки при нагревании до  $T_m$  кристаллов с развернутыми цепями, при которой напряжение в образце резко падает.

5.3. Изменение механических характеристик ориентированных образцов во времени. Измерения механических характеристик свежеприготовленных пленок показали, что образцы, полученные двумя рассмотренными методами, имеют сопоставимые по величине прочности (1.15 и 1.03 GPa), в то же время модуль упругости  $E$  образцов, полученных ориентационной вытяжкой, существенно выше (кривая 2 на рис. 6, *a*), чем у ориентационно-закристаллизованных (кривая 1 на рис. 6, *a*) при всех степенях ориентации. Однако при измерении этих характеристик по прошествии 1 года оказалось, что прочность для образцов обоих типов уменьшилась не более, чем на 10%, а модуль упругости образцов, полученных ориентационной вытяжкой, существенно понизился (рис. 6, *b*)<sup>1</sup> в то время как модуль упругости ориентационно-закристаллизованных образцов остался неизменным [13].

Как видно на рис. 6, *b*, чем выше была кратность ориентационной вытяжки  $\lambda_d$ , тем значительнее падение модуля упругости  $E$  во времени: если кратность вытяжки была  $\lambda_d = 15$ , то  $E$  уменьшился в 2.5 раза, и эластический модуль этих образцов стал практически равен  $E$  для ориентационно-закристаллизованных (рис. 6, *a*). Снижение модуля упругости, свидетельствующее об уменьшении ориентации, указывает на медленную релаксацию ориентированных структурных элементов во времени. Для этого есть ряд причин: из-за слабой связанности структурных элементов между

<sup>1</sup> С.Я. Френкель предсказал теоретически явление медленной релаксации модуля упругости в 1977 г. [9] на основании сравнения свойств высокопрочных образцов полиэтилена и полипропилена, полученных ориентационной кристаллизацией и ориентационной вытяжкой.

собой к снижению ориентации приводит тепловое движение; вклад в релаксацию вносит также увеличение размеров пустот между структурными элементами в результате уменьшения поперечных размеров фибрилл, которые становятся тоньше (рис. 1, *a* и *b*). Кроме того, появление разрывов сплошности между фибриллами вызывает заметную фибриллизацию образцов. Появление свободных (незакрепленных) фрагментов, способных к релаксации, в результате разрывов перенапряженных микрофибриллярных структурных элементов также способствует снижению ориентации и падению модуля упругости.

Однако метод многократных ориентационных вытяжек позволяет достигать больших предельных значений молекулярной ориентации, чем ориентационная кристаллизация, где степень растяжения расплава лимитируется отверждением образца при кристаллизации с развернутыми цепями, так как их эффективная температура плавления выше, чем температура, при которой проводится процесс, а повышение температуры растяжения расплава приводит к снижению его прочности и как следствие к снижению предельно достижимых кратностей его растяжения. Более высокие степени ориентации образцов, полученных многоступенчатыми вытяжками, позволяют достичь и больших значений модуля упругости, который даже после падения при долговременном хранении остается достаточно высоким.

После десятилетнего хранения эластический модуль образцов обоих типов не изменился, хотя образцы, полученные при максимальных  $\lambda_d$ , стали сильно фибриллизованными. В то же время накопление дефектов при хранении в течение этого срока привело к некоторому снижению прочности всех образцов примерно на 15%.

Таким образом, исследования структуры высокоориентированных образцов полиэтилена, полученных двумя разными методами, позволили установить механизм формирования надмолекулярной структуры и ее влияние на деформационное поведение и долговременные механические свойства исследуемых систем. На основе представлений о кинетической природе прочности твердых тел, развитых С.Р. Журковым, проанализирована связь между структурными факторами и поведением полимерного материала под нагрузкой, в частности, долговременной прочностью и ползучестью — свойствами, которые имеют важное практическое значение.

## Список литературы

- [1] P.J. Flory. J. Amer. Chem. Soc. **84**, 15, 2857 (1962).
- [2] A. Peterlin. Polym. Eng. Sci. **14**, 9, 627 (1974).
- [3] A.J. Pennings, C.J.H. Schouteten, A.M. Kiel. J. Polym. Sci. Part C **38**, 167 (1972).
- [4] J.H. Southern, N. Weeks, R.S. Porter, R.G. Crystal. Makromol. Chem. **162**, 19 (1972).
- [5] A. Keller, M.J. Machin. J. Polym. Symp. **58**, 395 (1977).
- [6] Ю.К. Годовский. Высокомолекуляр. соединения **11**, 10, 2129 (1969).
- [7] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, Л. (1977).
- [8] V.E. Korsukov, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, I.I. Novak. J. Polym. Sci., Polym. Symp. **42**, 847 (1973).
- [9] S. Frenkel. J. Polym. Sci. **58**, 195 (1977).
- [10] В.Г. Баранов. Химические волокна **3**, 14 (1977).
- [11] Г.К. Ельяшевич, С.Я. Френкель. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкова. Химия, М. (1980).
- [12] G.K. Elyashevich, E.A. Karpov, E.Yu. Rosova, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. Polym. Eng. Sci. **33**, 20, 1341 (1993).
- [13] G.K. Elyashevich, E.A. Karpov, O.V. Kudasheva, E.Yu. Rosova. Mechanics of Time-Dependent Mater. **3**, 319 (1999).
- [14] А.И. Слуцкер. Энциклопедия полимеров. Советская энциклопедия, М. (1974). Т. 2. С. 515.
- [15] E.A. Egorov, V.V. Zhizhenkov, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. J. Macromol. Sci. **29B**, 2/3, 129 (1990).
- [16] Т.Е. Суханова, А.В. Сидорович, Г.И. Горяинов, Г.М. Михайлов, М. Миттерпахова. Высокомолекуляр. соединения **31B**, 5, 381 (1989).
- [17] L.P. Myasnikova. Plast. Kautschuk **33**, 4, 121 (1986).
- [18] G.K. Elyashevich. Adv. Polym. Sci. **43**, 205 (1982).
- [19] Е.А. Карпов, А.Э. Бицкий, Б.В. Стрельцес, Г.К. Ельяшевич. Высокомолекуляр. соединения **33A**, 6, 1334 (1991).
- [20] Е.А. Карпов, Е.Ю. Розова, Г.К. Ельяшевич. Высокомолекуляр. соединения **36A**, 6, 950 (1994).
- [21] H. Eiring. J. Chem. Phys. **4**, 631 (1936).
- [22] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974).
- [23] W.P. Leung, C.L. Choy, K. Nagasawa, T. Konaka. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. **25**, 11, 2059 (1987).