

УДК 541.64:539.3:532.7

## ОРИЕНТАЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОФИКСАЦИИ

© 2021 г. В. А. Герасин<sup>а</sup>, Б. Ф. Шклярук<sup>а</sup>, М. А. Гусева<sup>а,\*</sup>, А. А. Пирязев<sup>б</sup>,  
И. Н. Межеумов<sup>с</sup>, А. И. Иванова<sup>с</sup>, П. М. Пахомов<sup>с</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

<sup>б</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии  
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

<sup>с</sup> Тверской государственный университет  
170002 Тверь, Садовый пер., 35, Россия

\*e-mail: guseva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 11.09.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Монолитизацией насцентного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена при разной температуре получена серия образцов с различной морфологией. Подробно изучены упругопластические свойства пленок, спрессованных при 135°C, которые обладают наибольшей способностью к достижению высоких ориентационных удлинений. Установлено, что деформация сверхвысокомолекулярного полиэтилена при повышенных температурах содержит значительную упругую компоненту, и в момент разгрузки растянутых “лопаток” происходит их упругое сокращение, приводящее к снижению остаточного удлинения и разориентации цепей. Релаксационные процессы можно уменьшить, если деформируемый образец с закрепленными концами резко охладить. Ориентационная кристаллизация при термофиксации способствует увеличению степени кристалличности, фактора ориентации Германса и соответственно росту механических показателей образца.

DOI: 10.31857/S2308112021030056

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что физико-механические свойства полимеров, полимерных смесей и композитов сильно зависят от температуры. Когда температура снижается до температуры хрупкости  $T_{xp}$ , в аморфных и аморфно-кристаллических полимерах происходит переход от пластического разрушения к хрупкому, образец разрывается до момента достижения предела текучести при удлинении в несколько процентов. Традиционно это объясняют уменьшением подвижности и “замораживанием” сегментального движения макромолекул при переходе от высокоэластического к стеклообразному состоянию.

Ожидается, что увеличение подвижности молекул и их способности к перегруппировкам с ростом температуры будет приводить к увеличению предельной деформации, что и наблюдается для многих аморфных полимеров [1, 2]. Однако у ПЭНП с повышением температуры разрывное удлинение монотонно снижается [3]. У ПЭВП и

сополимеров этилена с пропиленом (содержание пропиленовых звеньев 0.7–7.0 мол. %) с увеличением температуры деформации максимальная кратность вытяжки  $\lambda_{max}$  сначала растет, а выше 50–60°C существенно снижается [4]. Авторы работы [4] делают предположение о возможной роли  $\alpha$ -релаксации в деформационном процессе, но физические причины “колоколообразной” зависимости деформации от температуры остаются не вполне непонятными.

Деформационные свойства сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ с меньшей молекулярной массой сильно отличаются [5]. С ростом температуры предельная деформация сверхвысокомолекулярного ПЭ вследствие увеличения доли высокоэластической составляющей и, следовательно, способности к ориентационной вытяжке постепенно повышается, достигая очень высоких значений вблизи точки плавления кристаллитов. Благодаря этой особенности сверхвысокомолекулярный ПЭ является перспективным материалом для изготовления прочных волокон и ориентиро-

ванных пленок [6–9]. Основная задача настоящей работы – изучить упругопластическую деформацию сверхвысокомолекулярного ПЭ при повышенных температурах (особенно вблизи точки плавления) и выяснить влияние условий деформирования и термообработки на структуру, сформировавшуюся в ходе растяжения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил сверхвысокомолекулярный ПЭ партии № 399А, синтезированный в Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук на титан-магниево катализаторе ТС-71 при температуре 45°C и давлении 1.2 атм. Средневязкостная молекулярная масса полимера составляет  $4.3 \times 10^6$ , насыпная плотность насцентного (реакторного) порошка 0.34 г/см<sup>3</sup>, средний размер частиц порошка 90 мкм.

Приготовление монолитных пленок из сверхвысокомолекулярного ПЭ включает две основные стадии: компактизация реакторного порошка при комнатной температуре и высоком давлении и монолитизация полученных таблеток при более высоких температурах [7–11]. Частицы реакторного порошка подвергали компактизации на гидравлической системе прессования таблеток PIKE Crush IR. Для этого 0.7 г порошка засыпали в пресс-форму с диаметром пуансона 13 мм и формовали таблетку под давлением 140 МПа при комнатной температуре в течение 15 мин. При компактизации получали непрозрачные таблетки с диаметром 13 мм и толщиной 7 мм, которые затем подвергали монолитизации (спеканию) при температуре ниже температуры плавления. При спекании происходит слияние отдельных частиц контактирующих частиц полимера, увеличение количества когезионных связей между ними и формирование более прочной пленки. Температуру спекания выбирали на основании данных ДСК. Спекание таблеток сверхвысокомолекулярного ПЭ проводили в пресс-форме (медное кольцо с диаметром  $d = 5.5$  см и толщиной 0.35 мм) между листами полиимидной пленки. Пресс-форму с полимером и подложками устанавливали на плиту пресса, предварительно нагретую до температуры монолитизации, выдерживали при этой температуре 5 мин и прессовали под давлением 5.0 МПа в течение 5 мин. После этого сверхвысокомолекулярный ПЭ охлаждали на воздухе. В результате прессования были получены пленки с диаметром  $d = 5.5$  см и толщиной ~0.35 мм, из которых с помощью штампа вырубали двусторонние “лопатки” с размером рабочей части  $10 \times 3 \times 0.35$  мм.

Приготовленные “лопатки” растягивали на разрывной машине “TIRAtest-2000” (ГДР), снаб-

женной термокамерой, со скоростью 5 мм/мин до разрыва при разной температуре. При каждой температуре испытывали 7–10 образцов и измеряли следующие механические характеристики: модуль упругости  $E$ , предел текучести  $\sigma_T$ , удлинение в пределе текучести  $\epsilon_T$ , прочность на разрыв  $\sigma_p$ , разрывное удлинение  $\epsilon_p$ , остаточное удлинение после разгрузки  $\epsilon_{ост}$ , максимальную кратность вытяжки  $\lambda_{макс}$  и остаточную кратность вытяжки после разгрузки  $\lambda_{ост}$ . Для всех параметров определяли среднее значение и стандартное отклонение от него.

Для исходного порошка, монолитных пленок, прессованных при разной температуре, и деформированных “лопаток” определяли термодинамические параметры плавления. Термограммы образцов с массой 15–20 мг регистрировали на калориметре DTA-30 в температурном диапазоне от 20 до 190°C при скорости нагревания 8 град/мин. При прогревании до 190°C кристаллическая структура нативного сверхвысокомолекулярного ПЭ полностью разрушается, и кривые второго нагревания у образцов с разной термической предысторией полностью идентичны. В связи с этим регистрировали только кривые первого нагревания.

Фоторентгенограммы в больших углах дифракции получали на установке “Xenocs XeuSS SAXS/WAXS System” (источник Genix3D, детектор Pilatus 300k, излучение  $CuK_{\alpha}$ ). Для кристаллических рефлексов с индексами 110 и 200 и аморфного рассеяния определяли интегральную интенсивность, измеренную по всему дебаевскому кольцу. Площади рефлексов с другими индексами вносят незначительный вклад в рассеяние на кристаллической фазе [10], и их не учитывали. Степень кристалличности по данным РСА рассчитывали как отношение площади кристаллических рефлексов 110 и 200 к общей площади кристаллических максимумов и аморфного гало.

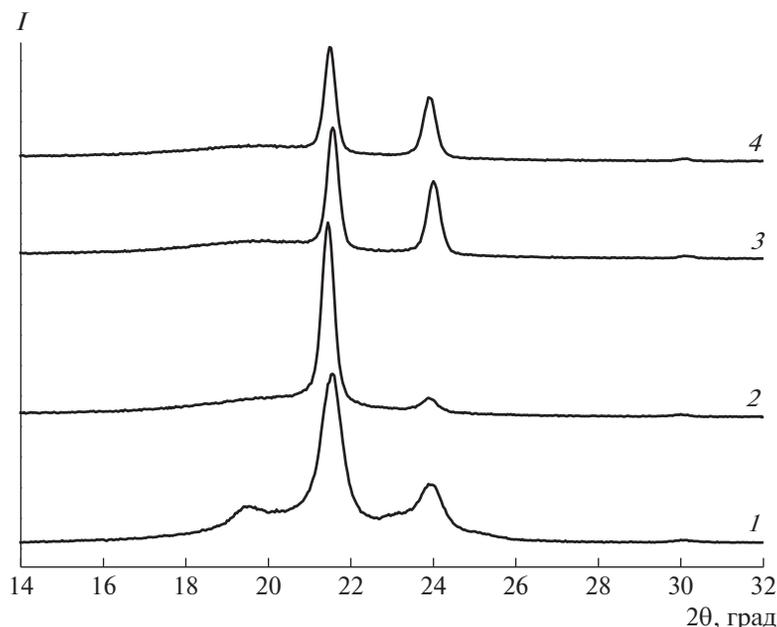
Для ориентированных образцов также находили  $\langle \cos^2\theta \rangle$  и фактор ориентации Германса  $F_{ор}$ .

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2\varphi \sin\varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin\varphi d\varphi}, \quad (1)$$

где  $\theta$  – угол между осью цепи и направлением растяжения,  $I(\varphi)$  – интенсивность при азимутальном угле  $\varphi$ .

$$F_{ор} = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2 \quad (2)$$

ИК-спектры исследуемых образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ записывали на спектрометре “VERTEX 70” фирмы “Bruker” в диапазоне 400–7000 см<sup>-1</sup>. Средний размер рассеивающих



**Рис. 1.** Диффрактограммы реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ (1) и пленок, прессованных под давлением 5.0 МПа в течение 5 мин при 115 (2), 135 (3) и 180°C (4). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

частиц оценивали из ИК-спектров пропускания по методике, описанной в работе [11]. Микрофотографии прессованных пленок и деформированных “лопаток” получали на растровом электронном микроскопе “JEO1 6610 LV”. С целью улучшения качества изображения (для предотвращения скапливания заряда на поверхности) образцы покрывали тонким (не более 10 нм) слоем платины с помощью установки магнетронного напыления “JFC 1600”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние температуры монолитизации на деформируемость пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ*

На первом этапе были изучены морфология и деформационные свойства сверхвысокомолекулярного ПЭ в зависимости от режима термообработки и подобраны условия монолитизации, обеспечивающие высокую деформируемость полученных пленок. На рентгенограмме исходного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 1) наряду с “обычными” рефлексами орторомбической решетки 110 и 200 наблюдается максимум с угловым положением  $2\theta \approx 19.5^\circ$ , соответствующий рефлексу 001 моноклинной фазы. Формирование кристаллитов моноклинной сингонии при синтезе связывают с особенностями кристаллизации в условиях ограниченного пространства [12, 13]. Дифракционные максимумы моноклинной формы 200 и  $\bar{2}01$  почти не проявля-

ются на рентгенограмме, что может быть обусловлено малыми размерами моноклинных кристаллов или их небольшим количеством в исследуемом порошке. Моноклинная фаза, возникающая при синтезе и компактизации реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ, метастабильна и после отжига при 90–100°C переходит в орторомбическую [12, 13]. Соответственно диффрактограммы прессованных пленок содержат только рефлексы орторомбической решетки (рис. 1).

Плавление реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ происходит в интервале 115–155°C, а максимум интенсивности теплового потока приходится на 142°C (рис. 2). Высокие значения температуры и энтальпии плавления указывают на наличие в нативном полимере кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ) [14, 15]. КВЦ обычно образуются в процессе синтеза полимера, если растущие макромолекулы кристаллизуются со скоростью большей, чем скорость полимеризации, что позволяет избежать формирования складок и петель. Методом ТГА было установлено, что существенная термоокислительная деструкция в исследуемом сверхвысокомолекулярном ПЭ начинается около 190°C. На основании этих данных монолитизацию порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ проводили при температуре от 115 до 180°C.

У пленки, полученной при 115°C, форма и положение пика плавления практически такие же, как у насцентного порошка и изготовленной из него таблетки (рис. 2). Следовательно, при такой

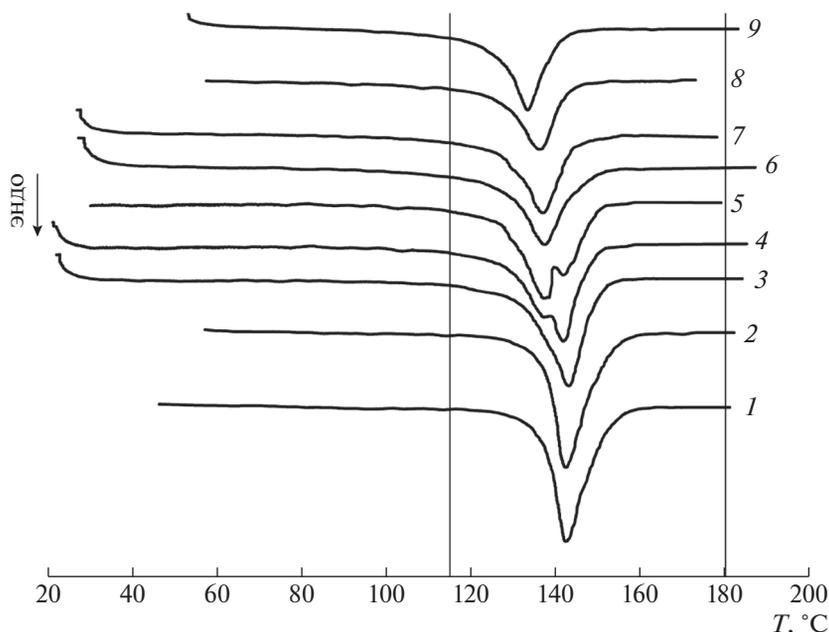


Рис. 2. Термограммы насцентного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ (1), компактизованной таблетки (2) и пленок, прессованных при 115 (3), 120 (4), 125 (5), 130 (6), 135 (7), 145 (8), 180 °С (9).

температуре прессования кристаллическая структура нативного полимера в значительной мере сохраняется. Начиная с температуры монолитизации 120 °С, на термограммах появляется второй максимум при более низкой температуре (137 °С), который связан с плавлением части исходных кристаллитов и их рекристаллизацией в виде кристаллитов со сложенными цепями (КСЦ). Они имеют меньшую температуру плавления, размеры и плотность, чем КВЦ [14, 15]. С увеличением температуры монолитизации максимум около 137 °С растет по интенсивности, а пик плавления при 142 °С уменьшается. В пленке, прессованной при 145 °С, он почти совсем исчезает. Это указывает на то, что при нагревании выше 145 °С исходная морфология кристаллитов полностью разрушается и после охлаждения не восстанавливается.

При исследовании ИК-спектров (рис. 3) было обнаружено, что светопропускание у пластинок, прессованных при 115–125 °С, существенно ниже, чем у образцов, полученных при 130–140 °С. Обнаруженное различие обусловлено тем, что при “невысоких” температурах прессования в пленках сохраняются границы между исходными частицами реакторного порошка, на которых происходит рассеяние ИК-излучения. Средний размер рассеивающих частиц составляет ~5 мкм. Микротрещины и дефекты на поверхности пластинок, прессованных при 115–125 °С, также наблюдаются на электронных микрофотографиях (рис. 4). По-видимому, при 115–125 °С диффузия длинных молекул сверхвысокомолекулярного

ПЭ происходит слишком медленно, и имеющиеся на поверхности исходных частиц порошка неровности, поры и дефекты не успевают “залечиться”.

Для пленки с самой высокой температурой прессования (180 °С) обнаружена повышенная интенсивность полос поглощения в области 1600–1800 см<sup>-1</sup>, отвечающих концевым группировкам С=О. Это указывает на начало заметной термической деструкции, приводящей к уменьшению светопропускания по сравнению с таковым у образцов, прессованных при 130–140 °С.

Следующим этапом являлось изучение способности прессованных пленок к ориентационной вытяжке. Расчет для свободносочлененной цепи показывает, что ее максимальная кратность растяжения определяется числом ее элементарных звеньев  $n$  [16, 17]:

$$\lambda_{\max} = \sqrt{n} \quad (3)$$

Отсюда следует, что для полимера с  $M_w = 4.3 \times 10^6$  и сегментом Куна, равным восьми звеньям, теоретическое значение максимальной кратности вытяжки составляет 196. Помимо длины цепи для реальных полимерных образцов существует ряд других факторов, влияющих на величину разрывного удлинения.

Физико-механические свойства полученных при монолитизации образцов в значительной степени зависят от упаковки макромолекул в промежутках между исходными частицами. Максимальная кратность вытяжки  $\lambda_{\max}$  проходит че-

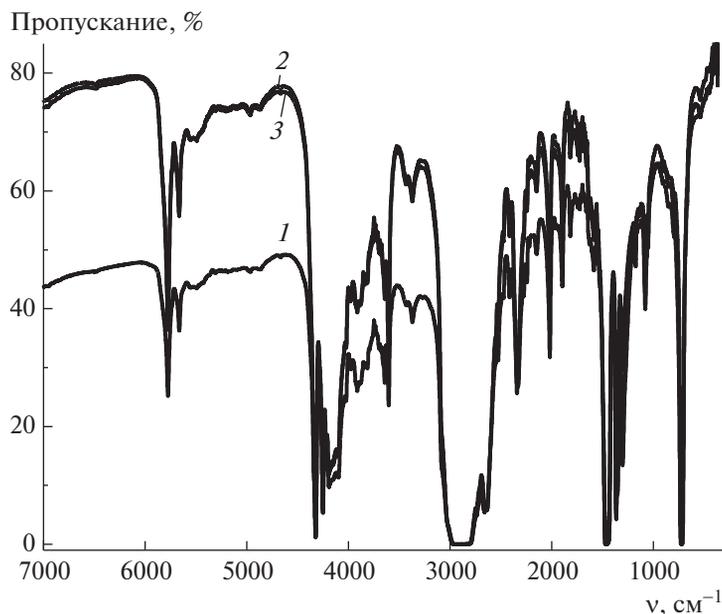


Рис. 3. ИК-спектры пропускания пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, подвергнутых монолитизации при 115 (1), 135 (2) и 180°C (3).

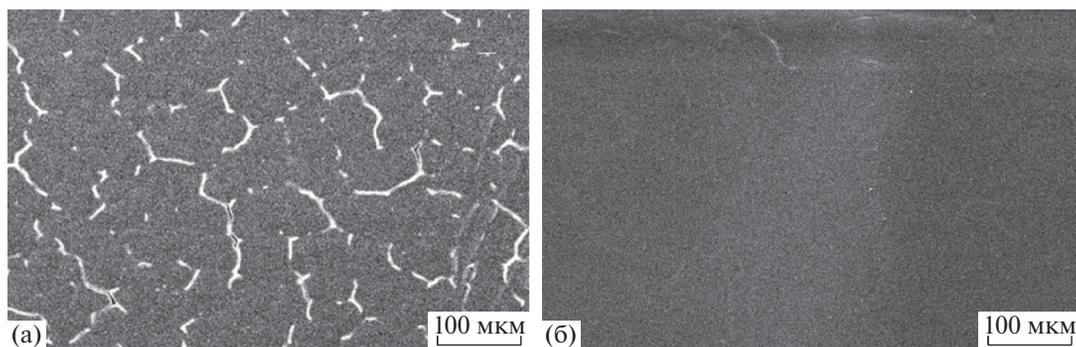


Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, прессованных при 115 (а) и 135°C (б).

рез максимум при температуре монолитизации немного ниже температуры плавления КВЦ (135°C), где она достигает 22–25 (рис. 5). Образцы, прессованные при 115–125°C, имеют низкую предельную деформируемость вследствие недостаточной монолитности пленок. Из-за наличия межзеренных границ с низкой адгезионной прочностью напряжения в объеме таких образцов распределяются неравномерно и возникают участки с различной локальной деформацией полимера. В местах с наибольшей локальной деформацией происходят разрывы, и “лопатки” разрушаются при небольшом номинальном удлинении. В связи с этим в данном случае потенциально высокий ресурс деформируемости сверхвысокомолекулярного ПЭ остается нереализованным.

Пластины, полученные при разной температуре монолитизации, отличаются не только зна-

чениями предельного удлинения, но и характером деформирования в целом (рис. 6). У пленки с температурой прессования 135°C, имеющей наибольшее удлинение, во всей области пластической деформации диаграмма растяжения проходит почти полого и напряжение изменяется незначительно (от 0.5 до 1.3 МПа). У пленок, прессованных при 180°C, на этом этапе деформации напряжение увеличивается намного сильнее (от 1.2 до 7.0 МПа). При температурах монолитизации менее 145°C в пленках исследуемого сверхвысокомолекулярного ПЭ сохраняется некоторое количество имевшихся в реакторном порошке КВЦ, соединенных распрямленными проходными молекулами. При температуре 180°C происходит полная перекристаллизация кристаллов сверхвысокомолекулярного ПЭ, а в межламелярных прослойках образуется сетка с большим чис-

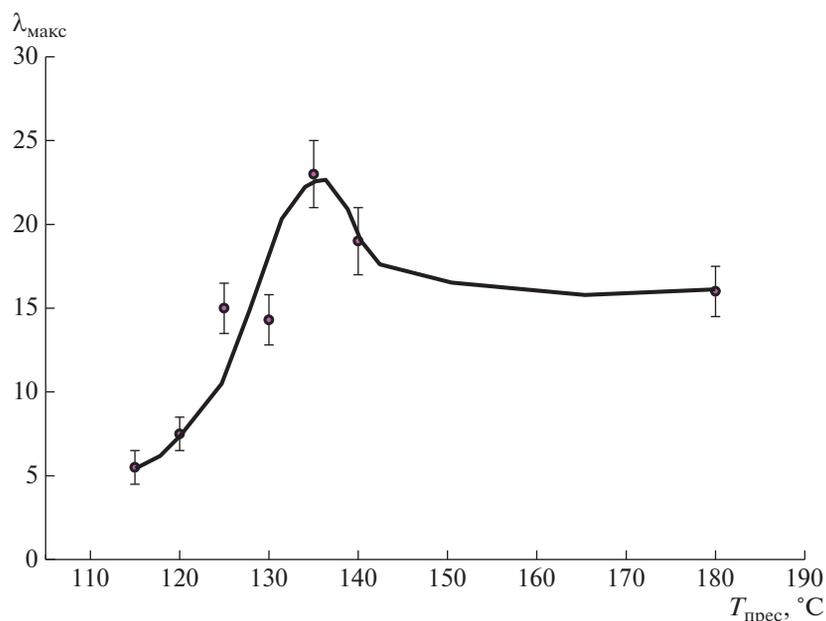


Рис. 5. Максимальная кратность вытяжки в зависимости от температуры монолитизации.

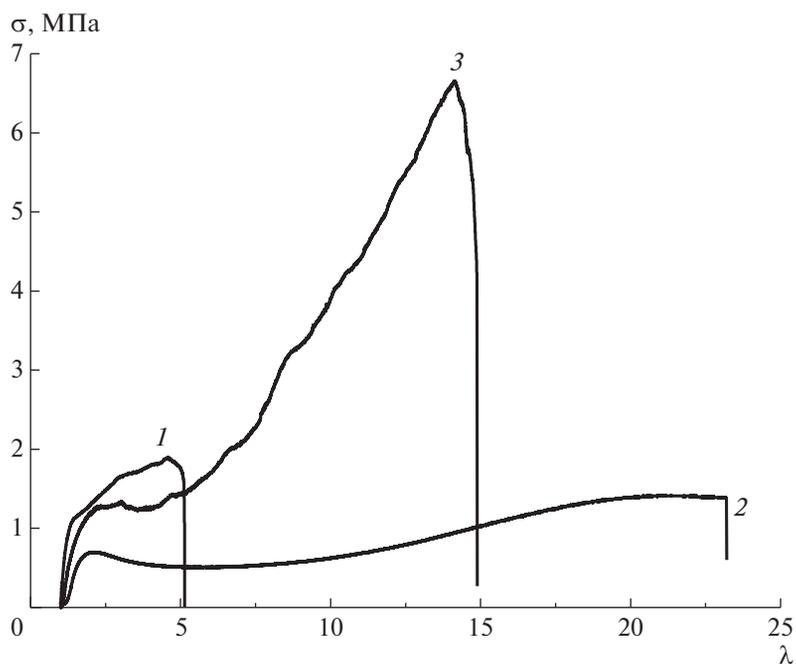


Рис. 6. Диаграммы растяжения при 135 °C пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, прессованных при 115 (1), 135 (2) и 180 °C (3).

лом физических узлов. При деформации на узлах сетки зацеплений концентрируются высокие напряжения, что объясняет увеличение нагрузки и снижение предельного удлинения у образцов с  $T_{\text{прес}} = 180^\circ\text{C}$  по сравнению с образцами с  $T_{\text{прес}} = 135^\circ\text{C}$ . Дальнейшие исследования проводили для пленок, полученных при  $T_{\text{прес}} = 135^\circ\text{C}$ , которые имеют наибольшую деформацию при разрыве.

*Упругопластические свойства пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ при разной температуре растяжения*

Диаграммы растяжения пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ при различных температурах деформации представлены на рис. 7, а определенные из них механические параметры суммированы в табл. 1.

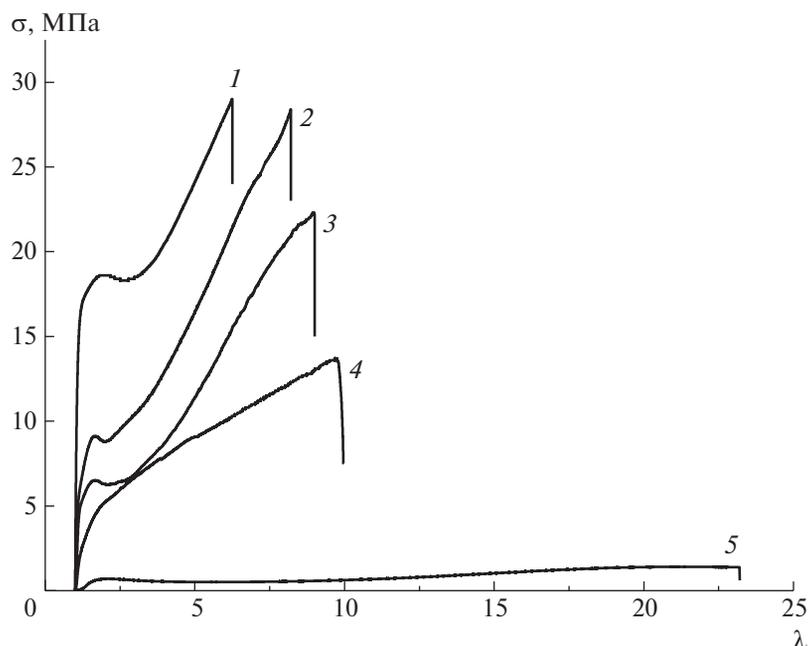


Рис. 7. Диаграммы растяжения пленок сверхвысокомолекулярного при 20 (1), 60 (2), 100 (3), 115 (4) и 135°C (5). Скорость растяжения 50%/мин. Пленки получены при температуре монолитизации 135°C.

Повышение температуры вытяжки приводит к изменению характера деформации. При температурах 135 и 115°C на кривых растяжения отсутствует четко выраженный “зуб текучести” (напряжение в пределе текучести определяли в точке с максимальным радиусом кривизны на зависимости  $\sigma-\lambda$ ). При температурах ниже 115°C пластическая деформация не развивается, сразу после предела текучести начинается участок усиления. Такое поведение связано с большой длиной цепи сверхвысокомолекулярного ПЭ; у ПЭ средней молекулярной массы на кривой всегда присутствует участок пластического течения.

При более высоких температурах сверхвысокомолекулярный ПЭ деформируется как пластичное тело до больших удлинений под действием меньших напряжений (скорость нагружения поддерживали постоянной и равной 50%/мин).

Температура 135°C – это наибольшая температура, при которой пленки исследованного сверхвысокомолекулярного ПЭ способны деформироваться как твердое тело, при дальнейшем повышении температуры в термокамере разрывной машины они начинают плавиться в зажимах.

Следует отметить, что деформация в пределе текучести, с точностью до ошибки измерения, не зависит от температуры (модуля упругости), а напряжение в пределе текучести возрастает с увеличением модуля упругости (уменьшением температуры) (рис. 8).

Во всем исследованном интервале температур пленки сверхвысокомолекулярного ПЭ растягиваются с образованием шейки, но шейка выражена довольно слабо и не имеет таких четких границ, как у ПЭ с меньшей молекулярной массой ( $M_w = 38 \times 10^4$ ) (рис. 9).

Таблица 1. Механические характеристики пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ при разной температуре растяжения  $T_{\text{деф}}$

$T_{\text{деф}}, ^\circ\text{C}$	$E$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_T$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{ост}}$
20	$288 \pm 39$	$18.7 \pm 1.3$	$68 \pm 7$	$27.2 \pm 1.8$	$5.74 \pm 0.53$	$4.05 \pm 0.24$
60	$92.5 \pm 13.8$	$10.5 \pm 0.7$	$80 \pm 7$	$26.2 \pm 4.8$	$8.0 \pm 0.6$	$5.2 \pm 0.3$
100	$31.9 \pm 5.6$	$5.7 \pm 0.2$	$68 \pm 4$	$23.5 \pm 2.1$	$8.9 \pm 0.7$	$5.7 \pm 0.6$
115	$14.5 \pm 3.1$	$5.0 \pm 0.7$	$74 \pm 5$	$15.5 \pm 2.0$	$10.2 \pm 1.3$	$8.5 \pm 1.4$
135	$1.88 \pm 0.24$	$0.67 \pm 0.07$	$85 \pm 5$	$1.17 \pm 0.24$	$22.3 \pm 1.5$	$13.1 \pm 2.2$

Примечание. Температура монолитизации 135°C. При температурах растяжения 115 и 135°C “предел текучести” определяли в точке перегиба на кривой нагружения.

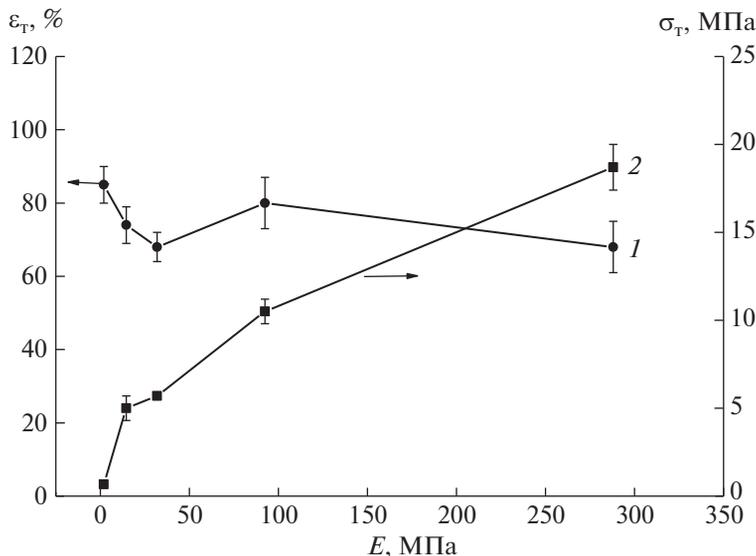


Рис. 8. Зависимости деформации в пределе текучести (1) и напряжения в пределе текучести (2) от модуля упругости.

Характер деформации полимеров изменяется с повышением степени вытяжки. На начальной стадии растяжения преобладает упругая компонента, которая увеличивается почти линейно с ростом номинального удлинения [18]. В области деформаций, соответствующих пределу текучести, упругая составляющая выходит на плато, пластическая компонента резко возрастает, и в деформируемом полимере начинают формироваться фибриллы. Далее пластическая деформация в основном развивается в узкой зоне распространения шейки. В фибриллизованном образце скорость роста пластической составляющей де-

формации резко понижается и одновременно сильно увеличивается скорость роста упругой компоненты.

Количество узлов в сетке зацеплений неупорядоченной фазы в первую очередь определяется молекулярной массой полимера и практически не зависит от температуры. Также роль узлов трехмерной сетки в аморфно-кристаллических полимерах выполняют кристаллиты. Прочность таких узлов понижается с повышением температуры вследствие увеличения подвижности молекул в кристаллической фазе. В связи с этим составляющая напряжения, обусловленная сопротивлением деформации кристаллитов, с ростом температуры уменьшается [18].

На деформационной кривой предел текучести разделяет область упругих и пластических деформаций и соответствует напряжению, при котором в полимере начинаются необратимые перестройки структуры и процесс ориентации. В механике полимеров пластическое течение традиционно рассматривают как активационный процесс, зависящий от скорости воздействия, когда приложенное напряжение снижает потенциальный барьер начала перемещения сегментов макромолекул. Количественную связь между пределом текучести  $\sigma_T$ , скоростью растяжения  $\dot{\epsilon}$  и температурой устанавливает уравнение [19]

$$\sigma_T = \frac{E}{V} + \frac{RT}{V} \ln \left( \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right), \quad (4)$$

где  $E$  – энергия активации пластического течения,  $V$  – активационный объем,  $\dot{\epsilon}_0$  – частота атомных колебаний ( $10^{13} \text{ с}^{-1}$ ). Скорость растяже-

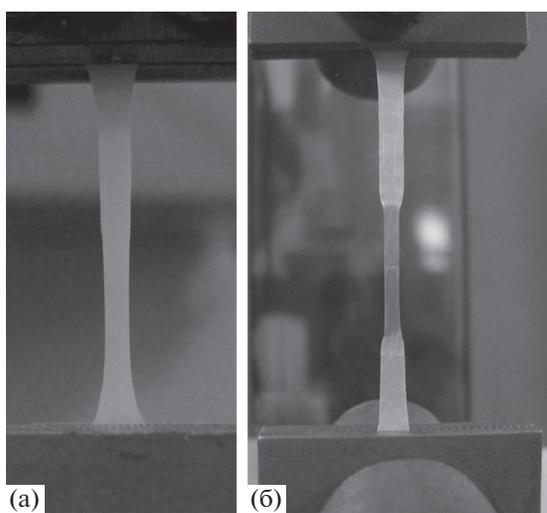
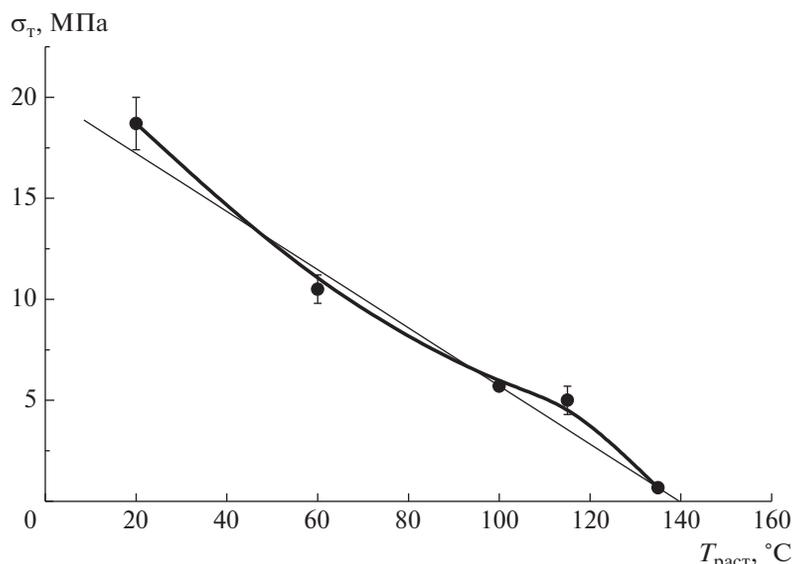


Рис. 9. Оптические фотографии деформируемых полимеров: а – сверхвысокомолекулярный ПЭ, растянутый при 135°C на 250%; б – ПЭ, растянутый при 118°C на 250%.



**Рис. 10.** Зависимость предела текучести сверхвысокомолекулярного ПЭ от температуры растяжения для пленок, пресованных при 135°C.

ния  $\dot{\epsilon}$  всегда значительно меньше  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ , и  $\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0}\right)$  имеет отрицательное значение, так что данное уравнение предсказывает линейное снижение предела текучести с ростом температуры (при условии неизменности активационного объема  $V$ ).

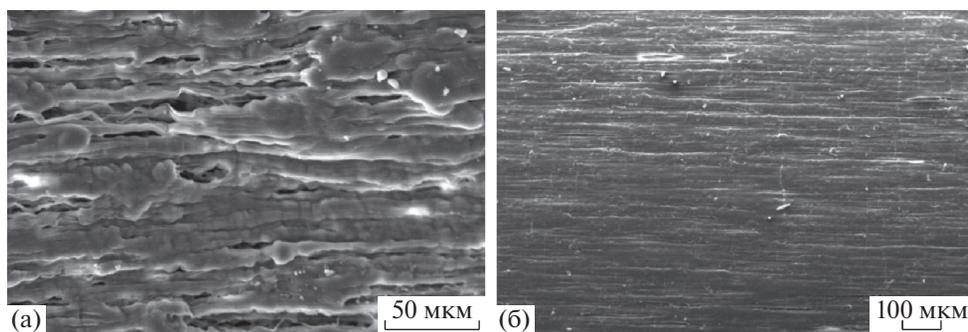
Определенный из диаграмм растяжения на рис. 7 предел текучести в зависимости от температуры деформации представлен на рис. 10. Полученная нами для сверхвысокомолекулярного ПЭ зависимость  $\sigma_T(T)$  качественно похожа на аналогичную зависимость для изотактического ПП и ПЭ средней молекулярной массы [19]. Предел текучести сверхвысокомолекулярного ПЭ существенно уменьшается при увеличении температуры. Экстраполяция полученной зависимости показывает, что температура деформации, при которой предел текучести равняется нулю, практически равна температуре плавления кристаллической фазы. Таким образом, наличие предела текучести в гибкоцепном ПЭ определяется присутствием кристаллической фазы. Вследствие того, что активационный объем  $V$  (объем фрагмента макромолекулы, участвующего в пластическом течении) не является константой материала и возрастает с температурой, график  $\sigma_T(T)$  несколько отклоняется от линейного.

При температуре выше комнатной в сверхвысокомолекулярном ПЭ проявляются два основных перехода: релаксационный  $\alpha$ -переход, начинающийся при 50–60°C и фазовый переход плавления в диапазоне 115–155°C. Большинство исследователей связывает  $\alpha$ -релаксацию с началом колебаний макромолекул в кристаллической

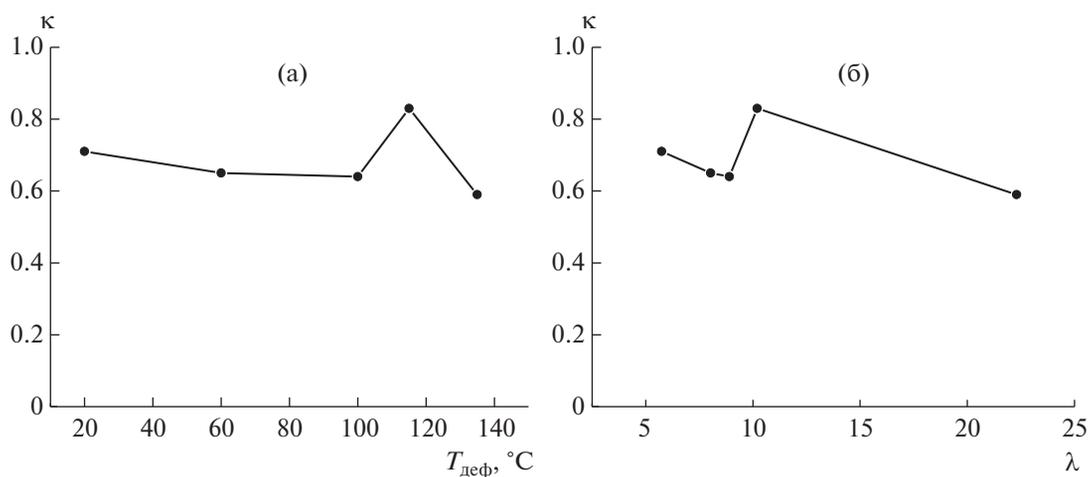
фазе ПЭ. На диаграммах растяжения (рис. 7) видно, что для сверхвысокомолекулярного ПЭ разрывное удлинение  $\lambda_{\text{макс}}$  при температуре деформации 60°C всего в ~1.4 раза больше, чем при комнатной температуре. Это означает, что  $\alpha$ -переход не оказывает существенного влияния на деформируемость сверхвысокомолекулярного ПЭ, что отличает его от образцов ПЭ, изученных в работе [4]. Максимальная вытяжка пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ достигается при температуре деформации 135°C ( $\lambda_{\text{макс}} = 22\text{--}25$ ), когда кристаллическая фаза частично расплавлена. По-видимому, при данной температуре облегчаются процессы разворачивания складок ламелей и образования микрофибрилл. Макрофибриллы, представляющие собой пучок плотно упакованных микрофибрилл, наблюдаются на электронных фотографиях (рис. 11).

После разрыва и прекращения действия внешней силы в деформированных образцах происходит усадка, и их длина существенно уменьшается. На рис. 12 представлен параметр  $k$  (аналогичный параметру  $k$  из работы [20]), показывающий долю остаточной необратимой деформации в общей деформации образца. Сложный характер процессов развития деформации в различных условиях (температура, стадия растяжения) влияет на величину остаточной деформации после предельного растяжения образцов.

При повышении температуры деформации от 20 до 100°C, возрастает составляющая деформации, обусловленная разрушением ван-дер-ваальсовых связей, а количество узлов в сетке зацеплений остается практически постоянным, что



**Рис. 11.** Микрофотографии образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученных при различных режимах ориентационной вытяжки: а – растяжение без термофиксации ( $\lambda_{\text{макс}} = 22$ ,  $\lambda_{\text{ост}} = 13$ ), б – растяжение с термофиксацией ( $\lambda_{\text{макс}} = 20$ ,  $\lambda_{\text{ост}} = 19$ ).



**Рис. 12.** Зависимости параметра  $\kappa$  от температуры деформации (а) и от кратности растяжения (б).

способствует увеличению доли вязкоупругой деформации. В результате после снятия нагрузки происходит значительная усадка, остаточная деформация образцов, растянутых при этих температурах, невысока и составляет около 0.65 от предельной. По-видимому, дальнейшее повышение температуры приводит к росту пластической деформации вследствие вытягивания части макромолекул из кристаллов, что увеличивает долю остаточной деформации при снятии нагрузки. При температуре деформации выше  $115^\circ\text{C}$  происходит значительная ориентационная вытяжка ( $\lambda > 20$ ) всех полимерных цепей, в результате после снятия нагрузки наблюдается наибольшая усадка образцов.

Таким образом, даже при высоких степенях растяжения деформация сверхвысокомолекулярного ПЭ содержит значительную упругую составляющую. В момент разгрузки образца на полимерные цепи начинают действовать силы энтропийной упругости, стремящиеся свернуть вытянутые

макромолекулы, что в свою очередь приводит к уменьшению длины растянутых “лопаток”. Энтропийная сила, действующая на цепь, пропорциональна расстоянию между ее концами (кратности растяжения) и абсолютной температуре [16, 17], поэтому наибольшая усадка, вызванная действием данной силы, наблюдается при температуре деформации  $135^\circ\text{C}$ .

Величина остаточных деформаций  $\lambda_{\text{ост}}$  имеет важное значение, так как именно она, а не удлинение в момент разрыва  $\lambda_{\text{макс}}$  определяет степень ориентации волокон и ориентированных пленок. Ранее было установлено, что у образцов ПЭ с  $M_w = 38 \times 10^4$ , растянутых при максимально возможной температуре  $118^\circ\text{C}$  до  $\lambda = 18$ , упругая усадка  $\Delta\lambda$  составляет  $\sim 2.5$ , тогда как у сверхвысокомолекулярного ПЭ при температуре деформации  $135^\circ\text{C}$  величина  $\Delta\lambda \sim 9$ .

На следующем этапе работы изучали механические свойства при комнатной температуре у пленочных нитей, полученных ориентационной

**Таблица 2.** Зависимость механических характеристик, степени ориентации и кристалличности пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ от условий растяжения

$T_{ор}, ^\circ\text{C}$	Метод приготовления	$\lambda_{\text{макс}}/\lambda_{\text{ост}}$	$E, \text{МПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$	$C_{кр}, \%$	$\cos^2\theta$	$F_{ор}$
60	А	8.0/5.2	$294 \pm 61$	$153 \pm 15$	$123 \pm 21$	53	0.633	0.45
60	Б	7.0/6.3	$331 \pm 16$	$202 \pm 40$	$166 \pm 27$	55	0.667	0.50
100	А	8.9/5.7	$346 \pm 68$	$268 \pm 20$	$167 \pm 35$	51	0.720	0.58
100	Б	8.0/7.1	$420 \pm 82$	$284 \pm 58$	$156 \pm 44$	55	0.741	0.61
115	А	10.2/8.5	$525 \pm 145$	$318 \pm 44$	$204 \pm 71$	60	0.773	0.66
115	Б	9.0/8.3	$606 \pm 84$	$337 \pm 41$	$148 \pm 31$	68	0.793	0.69
135	А	22.3/13.1	$741 \pm 82$	$145 \pm 26$	$74 \pm 10$	62	0.789	0.68
135	Б	20.0/19.2	$2717 \pm 371$	$231 \pm 25$	$15 \pm 2$	71	0.902	0.85

Примечание.  $T_{ор}$  – температура ориентации,  $\lambda_{\text{макс}}$  – кратность ориентационной вытяжки в момент разрыва,  $\lambda_{\text{ост}}$  – кратность ориентационной вытяжки после упругой усадки,  $F_{ор}$  – фактор ориентации,  $C_{кр}$  – степень кристалличности, определенная методом РСА.

вытяжкой при разной температуре (табл. 2, метод А). Методом РСА определяли степени ориентации и кристалличности растянутых пленок. Обнаружено, что модуль Юнга монотонно увеличивается с ростом температуры вытяжки, а прочность проходит через максимум при  $115^\circ\text{C}$  и затем снижается. Для кристаллизующихся полимеров модуль упругости примерно пропорционален степени кристалличности [21, 22], а прочность при разрыве зависит от разных факторов, наиболее важным из которых является число проходных цепей, соединяющих кристаллиты [14, 15]. В исследованной серии образцы, растянутые при  $135^\circ\text{C}$ , имеют самую высокую кратность вытяжки и соответственно высокие степени кристалличности и ориентации, что приводит к росту модуля упругости. Кроме того, при таких больших удлинениях в полимерах значительно увеличивается концентрация молекулярных разрывов [23], что ослабляет образец. При этом в первую очередь разрываются самые натянутые цепи, связывающие кристаллиты. Как следствие, прочность у нитей, полученных при  $135^\circ\text{C}$ , ниже, чем у нитей, изготовленных при  $115^\circ\text{C}$ .

#### *Влияние термофиксации на структуру и механическое поведение ориентированных пленок*

Чтобы уменьшить релаксационные процессы в момент разгрузки “лопаток” сверхвысокомолекулярного ПЭ, использовали следующую процедуру (метод Б). При удлинениях чуть меньше разрывных ( $\lambda \approx \lambda_{\text{макс}} - 1$ ) траверсу разрывной машины останавливали и деформируемый образец быстро охлаждали в зажимах до комнатной температуры, чтобы предотвратить усадку и зафиксировать образовавшуюся при растяжении структуру с большим количеством распрямленных сегментов цепей. У пленок, приготовленных ме-

тодом Б, при всех температурах деформации усадка незначительна ( $\Delta\lambda \sim 0.8$ ), что обеспечивает сохранение полученной при растяжении ориентированной фибриллярной структуры. Без термофиксации в момент прекращения действия растягивающей силы происходит усадка сегментов молекул во внутрифибриллярных неупорядоченных областях, и микрофибриллы слабо ориентируются вдоль оси деформации (рис. 11).

По сравнению с ориентированными пленками из серии А образцы, подвергнутые термофиксации, имеют более высокую степень кристалличности  $C_{кр}$  и фактор ориентации  $F_{ор}$  (табл. 2), а также больший размер кристаллитов в направлении 002 (18 и 22 нм соответственно). Это свидетельствует о том, что при резком охлаждении вытянутых пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, находящихся в поле механических напряжений, в них интенсивно идет процесс ориентационной кристаллизации, причем образующиеся кристаллиты ориентированы  $c$ -осью в направлении действующей силы. Наибольший прирост  $C_{кр}$  и  $F_{ор}$  наблюдается для пленок, растянутых при максимальной температуре ( $135^\circ\text{C}$ ), при которой кристаллизация межламельных прослоек проходит с наибольшей скоростью. У таких пленок термофиксация приводит к росту модуля упругости почти в 4 раза и существенному увеличению прочности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена деформация пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ со средневязкостной молекулярной массой  $4.3 \times 10^6$  в зависимости от режима термообработки и условий растяжения. Установлено, что при температуре монолитиза-

ции  $T < 120^\circ\text{C}$  в прессованных пленках в значительной степени сохраняется морфология реакторного порошка, для которой характерно высокое содержание кристаллической фазы, состоящей из КВЦ. В межкристаллитных прослойках КВЦ находятся главным образом распрямленные проходные молекулы с небольшим количеством складок и петель. Рекристаллизация при  $T > 145^\circ\text{C}$  приводит к снижению общей степени кристалличности, образованию КСЦ и сильному перепутыванию цепей в неупорядоченно зоне, что снижает предельную кратность вытягивания таких пленок. Пленки, полученные монолитизацией при  $120\text{--}140^\circ\text{C}$ , имеют комбинированную структуру. Предельная кратность растяжения пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ увеличивается с повышением температуры вытягивания, достигая максимального значения вблизи температуры плавления ( $135^\circ\text{C}$ ). Вытянутые “лопатки” имеют ориентированную микрофибриллярную структуру. После разгрузки образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ происходит значительная усадка, вызывающая снижение предельной кратности вытяжки и разориентацию молекулярных цепей. Термофиксация (резкое охлаждение образца с закрепленными концами) позволяет зафиксировать структуру с большим количеством выпрямленных сегментов молекул. Увеличение фактора ориентации и степени кристалличности ориентированных пленочных нитей приводит к росту их механических показателей.

В заключение выражаем благодарность В.П. Галицыну за любезно предоставленные образцы реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН (тема 45).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуль В.Е., Кулезнёв В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972.
2. Бартнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
3. Enikolopian N.S., Akopian E.L., Styrikovitch N.M., Ketchekian A.S., Nikolskii V.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 6. P. 1203.
4. Antipov E.M., Artamonova S.D., Samusenko I.V., Pelzbauer Z. // J. Macromol. Sci., Phys. 1991. V. 30. № 3. P. 245.
5. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И., Печенкин А.Д., Бухгалтер В.И., Поляков А.В. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия, 1982.
6. Пахомов П.М., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2012.
7. Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N.I., Bakeev N.F. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 12. P. 950.
8. Иванчев С.С., Руппель Е.И., Озерин А.Н. // Докл. РАН. 2016. Т. 468. № 5. С. 538.
9. Мясникова Л.П., Варюхин В.Н., Марихин В.А., Дроботыко В.Ф., Письменова Н.Е., Терехов С.А. // Физика и техника высоких давлений. 2017. Т. 27. № 1. С. 7.
10. Hermans P.H., Weidinger A. // Makromolek. Chem., Macromol. Chem. Phys. 1961. V. 44. № 1. P. 24.
11. Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К., Пахомов П.М. // Вест. ТвГУ. Сер. Химия. 2013. Вып. 16. С. 106.
12. Байдакова М.В., Дороватовский П.В., Зубавичус Я.В., Иванькова Е.М., Иванчев С.С., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Яговкина М.А. // Физика тв. тела. 2018. Т. 60. № 9. С. 1847.
13. Aulov V.A., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Makarov S.V., Kuchkina I.O., Pantyukhin A.A., Bakeev N.F., Pavlov Yu.S. // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 6. P. 620.
14. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
15. Oleinik E.F. // Polymer Science C. 2003. V. 45. № 12. P. 17.
16. Бартнев Г.М., Зелнев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976.
17. Treloar L.R.G. Introduction to Polymer Science. London: Wikeham Publ. LTD, 1970.
18. Hong K., Strobl G. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 5. P. 483.
19. Hartmann B., Lee G.F., Wong W. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 11. P. 823.
20. Garishin O.K., Gerasin V.A., Guseva M.A. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 12. P. 1187.
21. Peacock A.J., Mandelkern L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 11. P. 1917.
22. Kennedy M.A., Peacock A.J., Mandelkern L. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 19. P. 5297.
23. Цобкалло Е.С., Корсуков В.Е., Сталевич А.М., Савицкий А.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. P. 1100.