

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДАМИ  
ФОТОУПРУГОСТИ И ТОРСИОННОГО МАЯТНИКА

Грищенко А. Е., Афонин С. Н., Артемьев В. А.,  
Мясников Г. Д., Ковальский А. Ф., Сказка В. С.

Изучены температурные зависимости двойного лучепреломления и разности фаз между напряжением и двойным лучепреломлением пленок ПЭ в синусоидальном механическом поле. Изучали пленки ПЭ различной степени сшивки и различной степени вытяжки. Обнаружено, что разность фаз  $\phi$  между напряжением  $\sigma$  и двойным лучепреломлением  $\Delta n$  меняет знак с положительного на отрицательный в области температур 40–70°. Результаты интерпретируются в терминах двухфазной модели ПЭ, содержащей аморфную фазу, имеющую положительную оптическую анизотропию и кристаллическую фазу с отрицательной анизотропией.

Известно [1–4], что в полимерах наблюдается сложный комплекс релаксационных явлений, связанных с наличием в них большого числа структурных элементов: химических радикалов, сегментов, макромолекул и т. д. Для изучения этих явлений широко применяются динамические методы исследования полимеров, использование которых особенно плодотворно при изучении процессов с малыми временами релаксации.

Одним из новых методов релаксационной спектроскопии полимеров является метод двойного лучепреломления полимерных пленок в осциллирующем механическом поле [5–12].

В настоящей работе приводятся данные фотоупругости пленок ПЭ в синусоидальном механическом поле.

В работе исследованы сшитые образцы ПЭ высокого давления, приготовленные в виде пленок толщиной 0,02 см. Сшивание производилось  $\gamma$ -излучением изотопа  $^{60}\text{Co}$  в воздушной атмосфере при мощности дозы 2,5 мрад/ч. Благодаря сшивке пленки ПЭ сохраняли свою форму даже при температурах выше температуры плавления. Кроме того, исследованы ориентированные пленки ПЭ, полученные методом экструзии из расплава и имеющие различную степень вытяжки  $k$ . Были исследованы образцы с  $k=1, 2, 3, 6$ .

Изучены температурные зависимости двойного лучепреломления и разности фаз между напряжением и двойным лучепреломлением  $\Delta n$  пленок ПЭ в синусоидальном механическом поле. Измерения производились на частоте  $\nu=0,1$  Гц. Амплитуды относительной деформации  $\epsilon$  измеряемых образцов во всех экспериментах не превышали 5%. Механическое напряжение подавалось на образец с помощью механической системы через пружину, имеющую малый коэффициент упругости. Деформация образца была на порядок меньше деформации пружины, что позволяло считать механическое напряжение пропорциональным деформации пружины. Деформация образца и пружины регистрировалась с помощью бесконтактных сельсинов СБ-2. Сигналы с первого и второго сельсинов подавались на вход X и Y

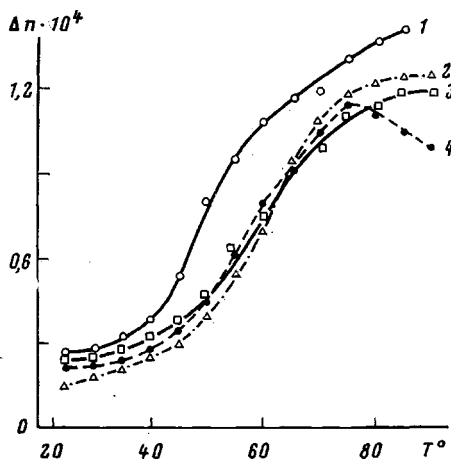


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от температуры для сшитых образцов ПЭ с среднесеточной молекулярной массой  $M_c \cdot 10^{-3}$ : 25 (1); 0,25 (2); 0,12 (3); 0,07 (4)

Изуучены температурные зависимости двойного лучепреломления и разности фаз между напряжением и двойным лучепреломлением  $\Delta n$  пленок ПЭ в синусоидальном механическом поле. Измерения производились на частоте  $\nu=0,1$  Гц. Амплитуды относительной деформации  $\epsilon$  измеряемых образцов во всех экспериментах не превышали 5%. Механическое напряжение подавалось на образец с помощью механической системы через пружину, имеющую малый коэффициент упругости. Деформация образца была на порядок меньше деформации пружины, что позволяло считать механическое напряжение пропорциональным деформации пружины. Деформация образца и пружины регистрировалась с помощью бесконтактных сельсинов СБ-2. Сигналы с первого и второго сельсинов подавались на вход X и Y

самописца ПДП4-002. А сигналы с сельсина, регистрирующего деформацию пружины, и с фотоумножителя, регистрирующего величину  $\Delta n$ , подавались на вход X и Y второго самописца. Оптическая схема установки описана ранее [8, 9].

Получаемые с помощью самописцев фигуры Лиссажу (эллипсы) позволили определить в каждом случае зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от напряжения, разность фаз между  $\sigma$  и  $\Delta n$ .

На рис. 1 представлены зависимости  $\Delta n=f(T)$  пленок сшитых образцов ПЭ, а на рис. 2 — зависимости  $\varphi=f(T)$  сшитых и ориентированных вдоль направления вытяжки образцов ПЭ.

Изучена температурная зависимость тангенса угла потерь  $\text{tg } \delta$  облученных образцов ПЭ методом торсионного маятника (рис. 3).

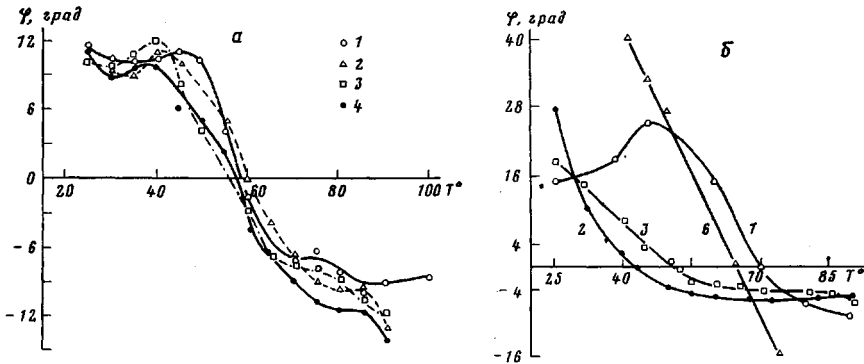


Рис. 2. Температурная зависимость разности фаз  $\varphi$  между напряжением  $\sigma$  и двойным лучепреломлением  $\Delta n$  для сшитого (а) и ориентированного ПЭ (б). а: значения  $M_c$  те же, что и на рис. 1 (1-4); б: цифры у кривых означают степень вытяжки образцов  $\kappa$

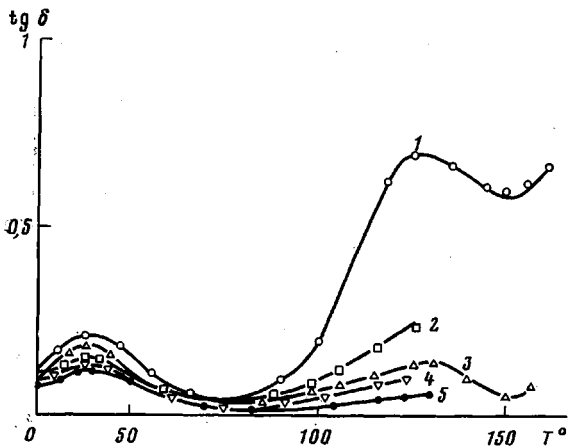


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для сшитых образцов ПЭ. Значения  $M_c$  те же, что и на рис. 1 (1-4) и  $M_c=0,03 \cdot 10^3$  (5)

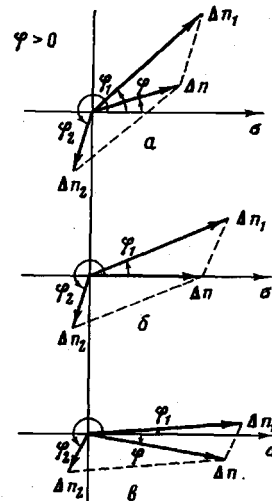


Рис. 4

Рис. 4. Векторная диаграмма суммарного двойного лучепреломления пленок ПЭ для объяснения экспериментальных зависимостей  $\Delta n=f(T)$  и  $\varphi=f(T)$  при  $T < 55^\circ$  (а),  $T = 55^\circ$  (б),  $T > 55^\circ$  (в)

Двойное лучепреломление часто используется в качестве меры общей ориентации цепных молекул в кристаллической и аморфной фазах [13]. Так, например, изучение двойного лучепреломления показало, что молекулярные цепи в сферолитах ПЭ расположены перпендикулярно радиусу сферолита [14].

Очевидно, что величина и знак двойного лучепреломления  $\Delta n$  являются следствием ориентационного и координационного порядка в расположении молекулярных цепей в структурах, составляющих полимер. В случае

полимера с положительной анизотропией цепных молекул, каковым является ПЭ, знак оптической анизотропии надмолекулярных образований может быть как положительным (в фибриллярных структурах), так и отрицательным (в кристаллах, образованных макромолекулами, сложенными на себя). Это обстоятельство позволяет использовать метод двойного лучепреломления для изучения морфологии надмолекулярных образований.

В общем случае величина двойного лучепреломления  $\Delta n$  равна [6]

$$\Delta n = x_k f_k \Delta n_k^0 + (1 - x_k) f_a \Delta n_a^0 + \Delta n_f,$$

где  $x_k$  — массовая доля кристаллической фазы;  $f_k$  и  $f_a$  — функции ориентации одноосных кристаллов и молекул соответственно кристаллической и аморфной фаз;  $\Delta n_k^0$  и  $\Delta n_a^0$  — двойное лучепреломление полностью ориентированных кристаллической и аморфной фаз;  $\Delta n_f$  — эффект формы.

Согласно рентгенографическим данным кристалличность ПЭ при нагревании постепенно уменьшается [13]. Это должно сказаться на величине двойного лучепреломления, возникающего в пленках ПЭ при приложении к ним механического напряжения.

Из рис. 1 видно, что величина  $\Delta n$  для исследованных образцов при  $25^\circ$  и  $\sigma = 2,5 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> равна  $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ . Следует отметить, что при совершенной ориентации молекулярных цепей ПЭ величина  $\Delta n$ , рассчитанная на основании данных о поляризуемости связей, равна  $6 \cdot 10^{-2}$ . Это свидетельствует о том, что общая ориентация кристаллической и аморфной областей при использованных в работе механических напряжениях была небольшой. При нагревании образцов величина  $\Delta n$  при тех же напряжениях резко возрастает, особенно в области температур  $55-60^\circ$ , достигая при  $95^\circ$  значения  $\Delta n = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ . В этой же области температур разность фаз  $\phi$  между напряжением  $\sigma$  и двойным лучепреломлением  $\Delta n$  меняет знак.

Инверсия знака  $\phi$  однозначно свидетельствует о том, что двойное лучепреломление ПЭ является следствием наличия в ПЭ нескольких (по крайней мере двух) механизмов, связанных со структурами, обладающими разными знаками оптической анизотропии.

Припишем структурам с положительной и отрицательной анизотропией значения двойного лучепреломления  $\Delta n_1$  и  $\Delta n_2$ , а разности фаз между  $\sigma$  и  $\Delta n_1$  и  $\Delta n_2$  обозначим через  $\phi_1$  и  $\phi_2$  в соответствии с формулами

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{2} \sigma_0 (1 + \cos \omega t) \\ \Delta n_1 &= \frac{1}{2} \Delta n_{01} [1 + \cos(\omega t + \phi_1)] \\ \Delta n_2 &= \frac{1}{2} \Delta n_{02} [1 + \cos(\omega t + \phi_2)], \end{aligned}$$

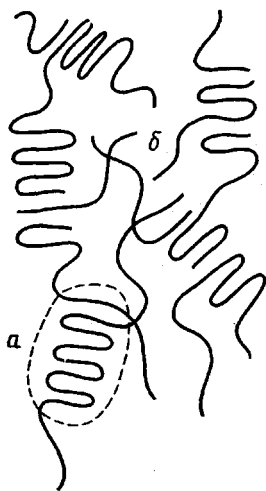
где  $\sigma_0$ ,  $\Delta n_{01}$ ,  $\Delta n_{02}$  — максимальные значения напряжения и двойного лучепреломления, относящиеся к структурам, обладающим различными знаками оптической анизотропии;  $\omega$  — круговая частота синусоидального напряжения, прикладываемого к образцу.

Тогда, в соответствии с векторной диаграммой Садрона [15] суммарное двойное лучепреломление  $\Delta n$  может быть выражено как векторная сумма составляющих векторов  $\Delta n_1$  и  $\Delta n_2$

$$\Delta n = \Delta n_1 + \Delta n_2$$

Как видно из рис. 4, незначительные изменения в величинах  $\Delta n_1$  и  $\Delta n_2$  могут привести к тому, что разность фаз  $\phi$  между напряжением  $\sigma$  и суммарным двойным лучепреломлением оказывается равной нулю (рис. 4, б) и даже меняет знак с положительного на отрицательный (рис. 4, в).

Предлагаемое объяснение наблюдаемых явлений хорошо согласуется с молекулярной моделью, схематически изображенной ниже.



Основными элементами этой модели являются ламеллярные кристаллиты, образованные сложенными на себя цепными молекулами ПЭ и аморфная фаза, представляющая собой незакристаллизованные молекулярные цепи (или части цепей), соединяющие кристаллиты. При приложении к образцам растягивающего напряжения аморфные цепи ориентируются вдоль направления растяжения, а так как разность главных сегментных поляризуемостей ПЭ  $(\alpha_1 - \alpha_2) > 0$  [16], то эти цепи будут вносить положительный вклад в суммарное двойное лучепреломление ( $\Delta n_1 > 0$ ).

При растяжении образца кристаллиты ориентируются так, что кристаллографические оси  $c$  (ориентация цепей в кристаллите) ориентируются преимущественно тангенциально относительно направления растяжения [14]. Следовательно, вклад кристаллитов в суммарное двойное лучепреломление характеризуется отрицательным знаком двойного лучепреломления ( $\Delta n_2 < 0$ ).

В пользу обсуждаемой модели свидетельствуют экспериментальные данные о механических потерях, представленные на рис. 3. Для всех исследованных образцов экспериментально обнаружено два максимума потерь при  $40$  и  $125^\circ$ . Максимум  $\text{tg } \delta$  при  $40^\circ$  наблюдался и другими авторами [1, 2] и объясняется подвижностью в кристаллических областях. Максимум при  $125^\circ$ , очевидно, соответствует температуре плавления ПЭ, т. е. связан с сегментальной подвижностью молекулярных цепей ПЭ.

Таким образом, в области температур от  $40$  до  $125^\circ$  в ПЭ наблюдаются эффекты, связанные с подвижностью как кристаллических образований, так и аморфных цепей. При этом нагревание образцов выше  $40^\circ$  приводит к постепенному уменьшению степени кристалличности, увеличению массовой доли аморфной фазы. По-видимому, сначала плавятся маленькие кристаллиты, потом большие. Все это приводит в области температур  $55-60^\circ$  к эффекту увеличения суммарного двойного лучепреломления  $\Delta n$  и инверсии знака разности фаз  $\varphi$  между напряжением  $\sigma$  и  $\Delta n$ .

Использование для описания свойств ПЭ двухфазной модели, состоящей из кристаллитов и аморфной части, хорошо согласуется с экспериментальными данными для двойного лучепреломления ориентированных пленок ПЭ.

Из рис. 2, б видно, что разность фаз  $\varphi = f(T)$  существенно зависит и от  $\kappa$ : с увеличением  $\kappa$  от 1 до 2 зависимость  $\varphi(T)$  смещается в сторону низких температур, а при дальнейшем увеличении  $\kappa$  вновь смещается в сторону высоких температур.

Можно предположить, что при малых степенях растяжения происходит ориентация надмолекулярных структур, сохраняющих в первом приближении свою индивидуальность. При больших же степенях вытяжки ( $\kappa > 2$ ) происходит деформация («разборка») надмолекулярных образований и возникновение в конечном итоге фибриллярных структур, в которых молекулярные цепи расположены параллельно направлению растяжения.

Различный характер ориентационных явлений в ПЭ при  $\kappa < 2$  и  $\kappa > 2$  следует и из экспериментальных данных, полученных другими авторами, в частности из рентгеноструктурных исследований [17] и из исследований кривых «напряжение — деформация» [14, 17].

Исследование температурной зависимости разности фаз между  $\sigma$  и  $\Delta n$  (рис. 2, б) иллюстрирует высокую чувствительность метода двойного лучепреломления в осциллирующем механическом поле к структурным изменениям, происходящим в полимере при его деформации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Boyer R. F.* Rubber Rev., 1963, v. 36, № 5, p. 1303.
2. Переходы и релаксационные явления в полимерах: Сб. статей/Составитель Бойер Р. М.: Мир, 1968. 384 с.
3. Релаксационные явления в полимерах: Сб. статей/Под ред. Бартенева Г. М., Зеленева Ю. В. М.: Химия, 1972. 340 с.
4. *Бартнев Г. М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
5. *Stein R. S., Onogi S., Keedy D. A. J.* Polymer Sci., 1962, v. 57, № 165, p. 804.
6. *Stein R. S., Onogi S., Sasaguri K., Keedy D. A. J.* Appl. Phys., 1963, v. 34, № 1, p. 80.
7. *Read B. E.* Polymer, 1964, v. 5, № 1, p. 1.
8. *Грищенко А. Е., Мызников В. Г., Афонин С. Н., Сказка В. С.* Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 504.
9. *Grischtschenko A. E., Skaska W. S.* Plaste und Kautschuk, 1977, B. 24, № 11, S. 754.
10. *Грищенко А. Е., Мызников В. Г., Афонин С. Н., Дейнека Ю. Б., Сказка В. С.* Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 53.
11. *Suehiro S., Yamada T., Inagaki H., Kyu T., Nomura S., Kawai H. J.* Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 4, p. 763.
12. *Kyu T., Suehiro S., Kawai H.* Polymer J., 1980, v. 12, № 4, p. 251.
13. *Банн Ч.* В кн.: Полиэтилен и другие полиолефины/Пер. с англ. под ред. Козлова П. В. и Платэ Н. А. М.: Мир, 1964, с. 431.
14. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. 627 с.
15. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
16. *Грищенко А. Е., Погосян Р. С.* Вестник ЛГУ, 1976, № 16, с. 59.
17. *Джейл Ф. Х.* Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968. 551 с.

Сыктывкарский государственный  
университет им. 50-летия СССР  
Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
1.XII.1980

#### STUDY OF THE STRUCTURE AND MOLECULAR MOBILITY OF CRYSTALLINE POLYETHYLENE BY PHOTOELASTICITY AND TORSION PENDULUM METHODS

*Grishchenko A. Ye., Afonin S. N., Artem'ev V. A.,  
Myasnikov G. D., Koval'skii A. F., Skazka V. S.*

#### Summary

The temperature dependences of birefringence and phase difference between stress and birefringence of PE films in sinusoidal mechanical field have been studied. The PE films of various degree of crosslinking and various degree of stretching were studied. The change of the sign of the displacement in phase  $\varphi$  between stress  $\sigma$  and birefringence  $\Delta n$  from positive to negative one was observed in the 40-70° temperature range. The results are interpreted in terms of two-phase PE model containing amorphous phase with positive optical anisotropy and crystalline phase with negative optical anisotropy.