

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ
ПЛОТНОСТИ НА ОСОБЕННОСТИ ЕГО ПОВЕДЕНИЯ
В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ**

*Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н.,
Годовский Ю. К., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е.*

Методами ЭПР-спектроскопии с использованием радикала-зонда, деформационной калориметрии и рентгеноструктурного анализа изучено поведение ориентированного ПЭ высокой плотности в условиях нагружения. Получена зависимость сегментальной подвижности, теплового эффекта и плотности образцов от деформации. Показана определяющая роль анизотропии в поведении полимера в области упругих деформаций. Растяжение слабоориентированных пленок сопровождается ростом сегментальной подвижности макроцепей, поглощением тепла и уменьшением плотности аморфной фазы. Для высокоориентированных образцов обнаружены противоположные изменения.

Известно, что аморфно-кристаллические полимеры являются сложными гетерогенными системами. В то время как кристаллические области в них могут быть хорошо охарактеризованы с помощью различных структурных методов, изучение строения аморфных областей крайне затруднительно из-за сложности их строения. Но именно строение аморфных областей определяет многие физико-механические свойства высокомолекулярных соединений. Поэтому поиск методов, позволяющих определить строение аморфных областей, является актуальной задачей при структурных исследованиях полимеров. В работах [1–3] был впервые применен метод парамагнитного зонда для изучения поведения аморфной фазы изотактического ПП и ПЭ при растяжении. Этим методом удалось зафиксировать изменение сегментальной подвижности при нагружении и (что особенно важно) обнаружить существенное различие в поведении образцов с разной степенью ориентации аморфной фазы. Эти результаты были удовлетворительно объяснены с позиций термодинамики упругого деформирования [2, 3]. В упругой зоне нагружения наблюдается связь между изменениями кинетических параметров радикала-зонда и термодинамических параметров полимерного образца при деформации.

В работах [4–7] была обнаружена взаимосвязь между тепловым эффектом упругого деформирования ориентированных аморфно-кристаллических полимеров и строением аморфной фазы исследуемых образцов. Известно [4], что тепловой эффект при упругом растяжении кристаллических полимеров определяется изменением колебательной энтропии, которое в свою очередь является следствием изменения объема аморфной фазы. Проведенные измерения коэффициента Пуассона ряда полимерных волокон [8, 9] также показывают, что упругое нагружение образцов ПЭ высокой плотности (ПЭВП), ПП и ПЭТФ может сопровождаться как увеличением ($\mu > 0,5$), так и уменьшением объема ($\mu < 0,5$).

Данная работа была поставлена с целью более глубокого понимания той информации, которая может быть получена методом радикала-зонда путем сопоставления его с прямыми методами изучения термодинамики и структуры нагруженных полимеров, такими как деформационная калориметрия и рентгеноструктурный анализ.

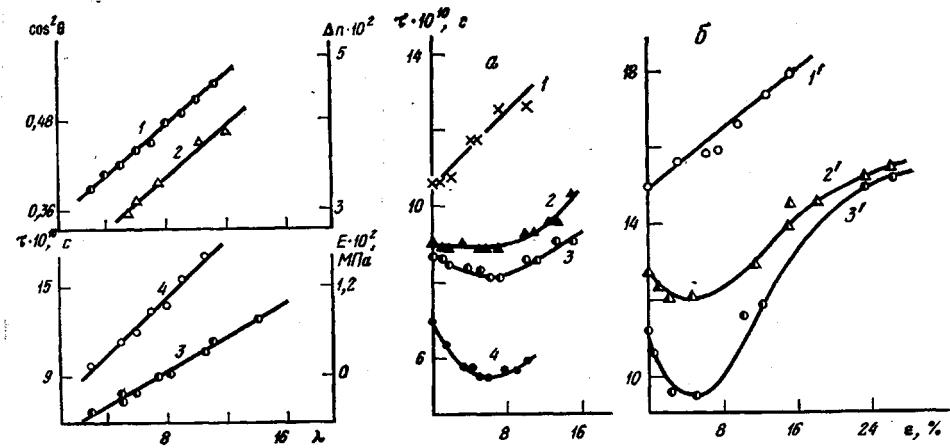


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость параметров Δn (1), $\cos^2 \theta$ (2), τ (3) и E (4), характеризующих степень ориентации, от степени вытяжки λ ПЭ-1

Рис. 2. Зависимость τ от ε для ПЭ-1 с радикалом-зондом I (а) и II (б). $\lambda=10,5$ (1); 10,0 (1'); 8,2 (2); 7,0 (3, 2'); 4,5 (3') и 4,0 (4)

В работе использовали неингибиционные образцы ПЭВП с молекулярными и структурными параметрами, приведенными в таблице. Изотропные ПЭ-пленки получали прессованием порошков и гранул в прессе с нагревателем при 150° и давлении $1,5 \cdot 10^7$ Па, после чего пленки охлаждали со скоростью 2 град/мин. Образцы ПЭ-1, ПЭ-3, ПЭ-4 в виде лопаточек с рабочей частью $20 \times 5 \times 2$ мм³ растягивали на воздухе при 108° со скоростью передвижения зажима 8 мм/мин. Образцы ПЭ-1 ориентировали методом локального нагревания при 90° . Степень растяжения образцов характеризовали кратностью вытяжки λ . Степень ориентации определяли поляризационной ИК-спектроскопией в ПЭ-1 по дихроизму полосы 1450 см⁻¹ и рассчитывали по

формуле $\cos^2 \theta = \frac{4R-3}{3(R+2)}$ [10], а также методом двойного лучепреломления ($\Delta n -$

оптическая разность хода) с использованием поляризационного микроскопа МИН-8 и поворотного кальпитового компенсатора КПК-2. Модуль Юнга E определяли по зависимости ε от σ на начальной стадии деформации.

Характеристика образцов

Образец	λ	$CH_3/1000 C$	$M \cdot 10^{-5}$	γ
ПЭ-1	3–15	0,5	1,4	2
ПЭ-2	15	1	3,0	2
ПЭ-3	9	1	0,4	3–4
ПЭ-4	4	1	70	2

Примечание. λ — степень вытяжки, $CH_3/1000 C$ — число разветвлений, γ — полидисперсность.

Теплофизические исследования проводили на деформационном микрокалориметре на основе измерения тепловых потоков, предложенного Тианом и Кальве [11], и тензометрического определения усилий при деформировании. Конструкция микрокалориметра описана в работе [12]. Устойчивая чувствительность микрокалориметра составляла при 20° $4 \cdot 10^{-7}$ Вт/мм шкалы потенциометра. Точность интегральных тепловых эффектов 3%. Методика калориметрических измерений состояла в следующем: после терmostатирования системы образец растягивали в направлении оси ориентации со скоростью 0,03 мм/с до заданной величины деформации, регистрируя при этом одновременное изменение теплового потока и усилие растяжения. Измеряя интегральный и баллистический тепловой эффект, растягивающее усилие ($\pm 2\%$), абсолютную деформацию образца ($\pm 0,1\%$), определяли зависимость теплового эффекта и приложенного напряжения от относительной деформации. Сегментальную подвижность изучали с помощью парамагнитного зонда методом ЭПР. В качестве зонда был использован стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилциперидин-1-оксил (I) и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (II), которые вводили в полимерную пленку из паров до концентрации 10^{-3} моль/л. Время корреляции τ , характеризующее вращательную подвижность зонда, рассчитывали согласно известному методу [13]. Полимерные образцы длиной $(0,7-1) \cdot 10^{-1}$, шириной $(5-7) \cdot 10^{-3}$ и толщиной $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ помещали в ЭПР-

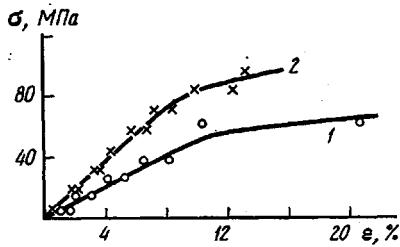


Рис. 3. Зависимость σ - ε для ПЭ-1 с $\lambda=6$ (1) и 8 (2)

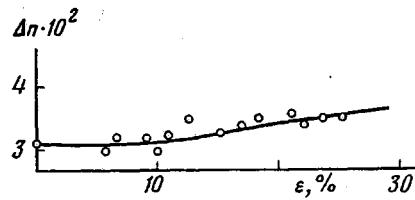


Рис. 4. Зависимость Δn от величины деформации образцов ПЭ-1 ($\lambda=7$)

спектрометр и нагружали в режиме $\sigma=\text{const}$. Одновременно с записью спектра ЭПР автоматически регистрировали величину деформации образца ε , ошибка измерения которой составляла $\pm 0,5\%$. Основные структурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 и на малоугловом рентгеновской установке КРМ-1 на $\text{Cu}K\alpha$ -излучении ($\lambda=1,542 \cdot 10^{-8}$ см). В данной работе для определения изменений плотности кристаллической ρ_c и аморфной области ρ_a при упругой деформации ориентированного ПЭ использовали метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния [14, 15].

Наиболее подробно в работе исследовали ПЭ-1.

На рис. 1 приведены данные, полученные различными методами и характеризующие степень ориентации образцов ПЭ-1. Величины Δn и $\cos^2 \theta$ характеризуют суммарную ориентацию кристаллической и аморфной фаз, тогда как τ и E связаны с анизотропией только аморфной составляющей. Известно [8], что ориентация кристаллической фазы достигает насыщения при небольших λ , дальнейшая вытяжка сопровождается лишь ее незначительными изменениями. А для аморфной части выход на плато степени ориентации реализуется при более высокой кратности вытяжки. Поэтому характер зависимости Δn и $\cos^2 \theta$ в значительной степени определяется изменениями, происходящими в аморфной фазе. В рассматриваемом диапазоне вытяжки наблюдается линейная зависимость указанных параметров от λ . Эти результаты хорошо согласуются с лит. данными [10, 13], свидетельствующими об увеличении плотности аморфной фазы с вытяжкой, о росте числа проходных цепей, об изменении конформационного набора за счет перехода *гωш*-изомеров в *транс*-форму. Следовательно, с ростом степени ориентации уменьшается эффективный объем, занимаемый макромолекулой в аморфной фазе, и сегментальная подвижность (растет величина τ).

Интерес к степени анизотропии образцов с различной степенью вытяжки не случаен. Именно этот параметр определяет характер поведения образца в упругой зоне нагружения. Например, к нему весьма чувствительно изменение таких величин, как сегментальная подвижность [2, 3], теплоизделие [5] и плотность [5–7, 8, 14]. Отметим, что в дальнейшем при обсуждении результатов будет часто использоваться величина λ как весьма наглядная характеристика образца, хотя более правильно было бы пользоваться каким-либо параметром, приведенным на рис. 1 и непосредственно характеризующим ориентацию аморфной фазы образца. Но ввиду их линейной зависимости от λ , последняя в данном случае также может служить мерой степени анизотропии. Однако в тех случаях, когда сравниваемые образцы ориентировались различными способами и одна и та же степень ориентации могла достигаться при различных λ , проводилась оценка последней по времени корреляции τ . Величине τ в данном случае отдавалось предпочтение, так как она целиком определяется упорядоченностью одной лишь аморфной фазы без вклада кристаллической составляющей.

На рис. 2 показана зависимость изменения сегментальной подвижности при деформации ориентированных образцов ПЭ-1 с различной λ . Видно, что на начальном этапе растяжения поведение этих образцов оказывается в значительной степени различным. Для слабоориентированных образцов ($\lambda < 8$) наблюдаются два участка. На первом из них (до $\varepsilon=6\%$) происходит

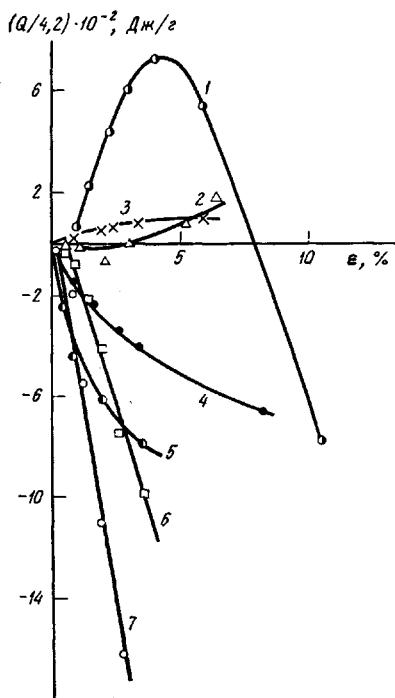


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость величины теплового эффекта от деформации образцов ПЭ-1 с $\lambda=5$ (1); 7,5 (2); 6 (3); 11 (4); 14 (5); 15 (6) и 23 (7)

Рис. 6. Зависимость интенсивности тепловыделения $\operatorname{tg} \beta$ (1) и изменения времени корреляции радикала-зонда $\operatorname{tg} \alpha$ (2) при деформации от степени вытяжки в упругой области растяжения (α и β – начальные углы наклона зависимостей $\tau-\varepsilon$ и $Q-\varepsilon$ соответственно)

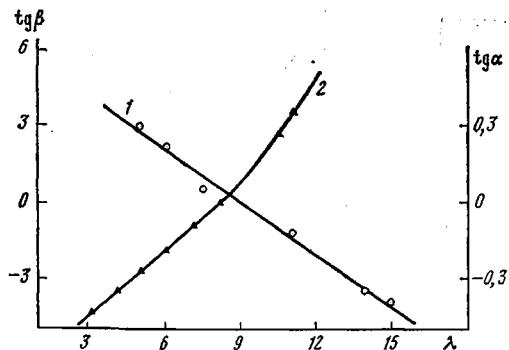


Рис. 6

дит увеличение подвижности, причем все в меньшей степени с дальнейшим ростом λ , и, наконец, для образца с $\lambda=8,2$ время корреляции вообще не меняется в рассматриваемом диапазоне деформации. А у более ориентированных образцов ($\lambda>8,2$) подвижность уменьшается с самого начала растяжения. Что касается второго участка кривых ($\varepsilon>6\%$), то у всех образцов независимо от величины λ сегментальная подвижность уменьшается.

Отметим, что характер поведения $\tau(\varepsilon)$ не зависит от специфики применяемого радикала-зонда. Как видно из рис. 2, он аналогичен для двух различных нитроксильных радикалов. Это указывает на то, что изменение подвижности зонда несет информацию о структурных изменениях полимерной матрицы.

Основное внимание в данной работе уделяется начальной стадии, т. е. стадии обратимых деформаций, поэтому второй участок кривых на рис. 2 будет обсужден кратко.

О диапазоне обратимой деформации можно судить по данным, представленным на рис. 3 и 4. Линейная зависимость между деформацией и напряжением образцов ПЭ-1 наблюдается лишь до $\varepsilon \approx 6-8\%$. Последующее отклонение от линейности можно объяснить вкладом необратимой деформации. Это подтверждается тем, что степень ориентации образцов ПЭ-1 сохраняется неизменной при растяжении лишь до $\varepsilon \approx 10\%$ (рис. 4). При дальнейшем увеличении деформации наблюдается рост Δn . Данные по Δn были получены для образцов, растянутых в рамках и релаксирующих при заданной ε в течение 1 ч. После этого они извлекались из рамок. Таким образом, Δn характеризует долю необратимой деформации.

Можно заключить, что при $\varepsilon>6\%$ осуществляется доориентация аморфной фазы образца путем как обратимых конформационных переходов, так и необратимых процессов. Это и приводит к уменьшению сегментальной подвижности.

Перейдем к рассмотрению результатов калориметрических измерений. На рис. 5 представлена зависимость удельного теплового эффекта от деформации с различной степенью вытяжки. Видно, что начальная стадия растяжения малоориентированных образцов (до $\lambda \sim 8-9$) сопровождается

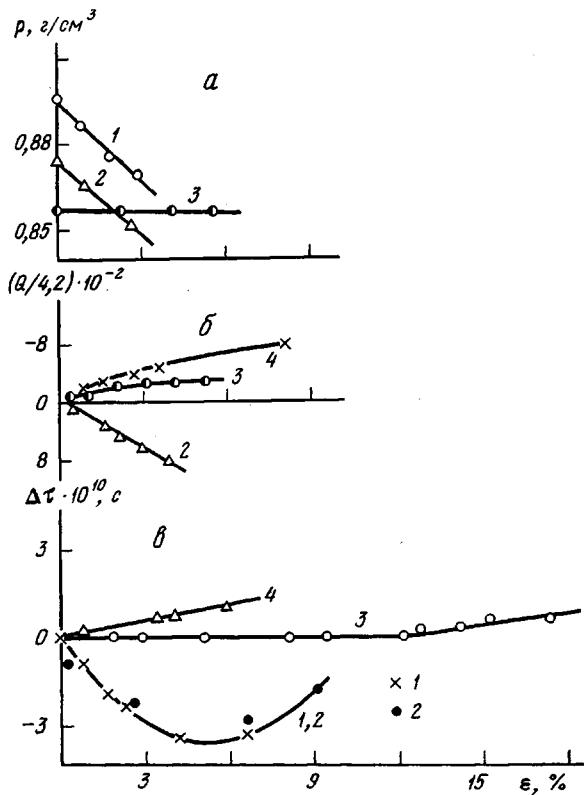


Рис. 7. Изменение плотности ρ аморфной фазы (а), теплового эффекта Q (б) и сегментальной подвижности $\Delta\tau$ (в) при деформации образцов ПЭ-2 с $\lambda=15$ (1); ПЭ-3 с $\lambda=9$ (2); ПЭ-4 с $\lambda=4$ (3) и ПЭ-1 с $\lambda=11$ (4)

эндотермическим эффектом, а для более вытянутых образцов наблюдается выделение тепла. Это хорошо согласуется с калориметрическими данными, ранее полученными для различных полимеров, включая и ПЭВП [4–7]. Для решения поставленной в работе задачи было необходимо сравнить результаты, полученные используемыми здесь методами для одних и тех же полимерных образцов. Такое сопоставление приведено на рис. 6, где показано влияние анизотропии образцов ПЭ-1 на интенсивность тепловыделения и изменения сегментальной подвижности при нагружении. Видно, что оба параметра чувствительны к изменению степени ориентации. Это однозначно доказывает существование связи между изменениями кинетических параметров радикала-зонда и термодинамических параметров полимерного образца при деформации в упругой зоне погружения. Критерием может служить практическое совпадение точки перехода от экзотермического к эндотермическому процессу при нагружении и соответственно от повышения сегментальной подвижности к уменьшению ее. Для данного полимера и условий проведения опытов эта точка соответствует $\lambda = -8,5 \pm 0,5$. При такой степени вытяжки рассматриваемые параметры не изменяются.

Для сравнения опыты проводились и с другими образцами ПЭВП, отличающимися от ПЭ-1 своими молекулярными параметрами (ММ и ММР). На рис. 7 показано изменение плотности, сегментальной подвижности и тепловыделения для различных ПЭ. Анализируя эти данные, можно сделать вывод о том, что действительно рост сегментальной подвижности макроцепей в аморфной фазе при нагружении обусловлен разуплотнением (рис. 7, а, в, кривые 1 и 2). При неизменной плотности величина τ также остается неизменной (рис. 7, а, в, кривая 3). Отметим, однако, что в последнем случае наблюдается некоторое выделение тепла (рис. 7, б, кривая 3). Это, видимо, обусловлено спецификой данного образца. Последний,

обладая высокой ММ, с трудом поддается ориентационной вытяжке (для него предельная степень вытяжки равна четырем).

Таким образом, кинетическая информация, получаемая методом paramagnитного радикала-зонда, имеет непосредственную связь с изменениями в структуре и в термодинамическом состоянии полимеров, находящихся под воздействием нагрузки. Упругая деформация слабоориентированных образцов ПЭВП сопровождается увеличением сегментальной подвижности, эндотермическим эффектом и уменьшением плотности аморфной фазы, у высокоориентированных же образцов при упругой деформации подвижность уменьшается, тепло выделяется и структура аморфной фазы уплотняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов А. А., Карпова С. Г., Подкова Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 868.
2. Попов А. А., Карпова С. Г., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2401.
3. Popov A. A., Karpova S. G., Zaikov G. E. Plaste und Kautschuk, 1982, № 9, S. 511.
4. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 216.
5. Чвалун С. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, М.: МФТИ, 1981, 168 с.
6. Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 359.
7. Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1381.
8. Садыкова Ф. Х. Хим. волокна, 1971, № 9, с. 45.
9. Halley D. W., Pinnock P. R., Ward I. U. J. Mater. Sci., 1969, v. 4, № 2, p. 152.
10. Брошинов С. В., Веттегрень В. И., Коржавин Л. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, ч. 97.
11. Кальве Э., Прат А. Микроколориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 350.
12. Годовский Ю. К., Слонимский П. Л., Алексеев В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 1181.
13. Туйчиев Ш., Султанов И., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 9, с. 2025.
14. Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1061.
15. Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1061.

Институт химической физики АН СССР

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию

15.VII.1982

INFLUENCE OF ANISOTROPY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE ON ITS BEHAVIOUR IN CONDITIONS OF UNIAXIAL STRETCHING

Karpova S. G., Popov A. A., Chvalun S. N.,
Godovskii Yu. K., Zubov Yu. A., Zaikov G. Ye.

Summary

The behaviour of oriented HDPE in conditions of loading has been studied by ESR-spectroscopy using radical probe, deformational calorimetry and X-ray analysis methods. The dependences of segmental mobility, heat effect and density of samples on the strain were obtained. The significant role of anisotropy in behaviour of a polymer in the region of elastic strain was shown. Stretching of slightly oriented films was accompanied by increase of segmental mobility of macrochains, heat absorption and decrease of density of amorphous phase. For high-oriented samples the opposite changes were found.