

УДК 541.64:539 (2+3)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ  
ПРИ МАЛЫХ СТЕПЕНЯХ ДЕФОРМАЦИИ**

Грищенко А. Е., Афонин С. Н., Николаев В. Я., Лапин Г. А.,  
Сказка В. С.

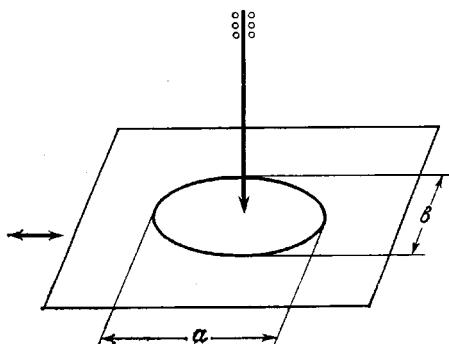
Изучены анизотропия, теплопроводность и малоугловое рассеяние света в пленках ПЭВП. Механизм деформации полиэтилена при малых ( $<1,2$ ) и больших ( $>1,2$ ) степенях вытяжки существенно различен. Деформация ПЭ носит сложный ориентационно-деформационный характер с участием различных уровней молекулярных и надмолекулярных структур. Разработан новый метод определения функции ориентации молекулярных цепей в деформированных полимерных пленках по зависимости анизотропии теплопроводности от степени вытяжки.

Исследование структурных превращений при одноосной деформации ПЭ необходимо для совершенствования технологических процессов получения высокопрочных полиэтиленовых пленок [1]. В процессе деформации структура ПЭ претерпевает существенные изменения от сферолитного строения до высокоориентированного. Имеющиеся литературные данные [2–4] свидетельствуют о различном характере ориентационных явлений в ПЭ при малых и больших деформациях. Однако эти сведения иногда противоречивы, что является следствием различной чувствительности методов, используемых при исследовании, и ее зависимости от молекулярного уровня структурной упорядоченности.

В настоящей работе использовали методы анизотропии теплопроводности и малоуглового рассеяния поляризованного света для оценки степени ориентации молекулярных цепей и изменений в структуре ПЭВП при малых степенях деформации.

Исследовали теплофизические свойства и малоугловое светорассеяние в образцах ПЭВП. Образцы ПЭВП промышленного производства марки 276-73 представляли собой пленки, изготовленные методом экструзии из расплава, их толщина 0,2 мм. Пленки предварительно отжигали в течение 2–3 ч при 150°.

Схема установки по изучению теплопроводности пленок ПЭВП представлена ниже.



Исследуемую пленку закрепляли в зажимах в механизме, предназначенном для растяжения образца. Один из зажимов был жестко закреплен, другой – перемещался с помощью винта. На ориентированную при растяжении пленку снизу наносили слой легкоплавящегося вещества – полиэтиленгликоля ( $M=10^3$ ,  $T_{пл}=36^\circ$ ). Сверху перпендикулярно поверхности пленки к ней подводили точечный источник тепла – медную иглу диаметром 0,2 мм, температуру которой регулировали с помощью элек-

тронагревателя, имеющего регулировку по высоте. Это позволяло осуществлять контакт источника тепла с полимерной пленкой в течение заданного промежутка времени. Механизм растяжения с исследуемой пленкой был изолирован от окружающей среды термокамерой, в которой поддерживали температуру на 3–4° ниже температуры плавления вещества-индикатора. Контур получающейся фигуры плавления представляет собой изотерму плавления и дает возможность вычислить отношение коэффициентов теплопроводности  $\lambda$  вдоль и перпендикулярно оси растяжения.

В общем случае фигура плавления – эллипс, геометрия которого определяется отношением коэффициентов теплопроводности  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  вдоль и поперек оси растяжения по формуле [5]

$$\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} = (a/b)^2, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  – большая и малая оси эллипса плавления.

На рис. 1 представлена экспериментально определенная зависимость  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  от степени вытяжки  $\kappa=l/l_0$  пленки ПЭВП ( $l_0$  и  $l$  – длина исходного и растянутого образцов).

Для измерения малоуглового светорассеяния использовали фотоэлектрическую установку, источником света в которой служил лазер ЛГ-73. Определяли интенсивность  $I_H$ , горизонтально-поляризованной компоненты рассеянного света при вертикальном расположении электрического вектора световой волны в падающем пучке. Получающиеся дифрактограммы имели обычный четырехлепестковый вид, аналогичный показанному в работе [6]. Измеряли азимутальный угол  $\mu$  отклонения лепестка от вертикали (направления электрического вектора в падающей световой волне) и угол  $\theta_m$ , соответствующий максимуму  $I_H$  в лепестке, отсчитываемый от направления падающего пучка света. Согласно теории [6], угол  $\theta_m$  характеризует диаметр  $D$  сферолитов, рассеивающих свет

$$D = \frac{\lambda}{\pi \cdot \sin(\theta_m/2)}$$

Здесь  $\lambda$  – длина волны света. Степень деформации сферолитов [7]

$$D/D_0 = (\tan \mu)^{1/2},$$

где  $D_0$  – диаметр сферолита для недеформированной пленки.

Зависимости углов  $\mu$  и  $\theta_m$  от степени вытяжки  $\kappa$  для измеренных образцов ПЭВП представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 1, для исходного образца  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}=1$ . С увеличением  $\kappa$  отношение  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  уменьшается, проходит через минимум, а при  $\kappa=1,2$  вновь оказывается равным единице. Далее  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  монотонно возрастает, достигая насыщения при больших значениях  $\kappa$ . Такой ход зависимости  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}=f(\kappa)$  обусловлен ориентацией анизотропных элементов структуры ПЭВП в процессе вытяжки. Анизотропию теплофизических свойств ПЭ можно выразить с помощью тензора, описывающего молекулярные свойства элементов структуры. Преимущественная ориентация элементов приводит к макроскопической анизотропии теплопроводности ( $\lambda_{\parallel}-\lambda_{\perp}$ ).

Известно, что для единичной макромолекулы  $\lambda_{\parallel}>\lambda_{\perp}$  [8], так как перенос тепла вдоль цепи определяется валентными связями, а в перпендикулярном направлении – слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Обозначим коэффициент теплопроводности вдоль молекулярной цепи ПЭ  $\lambda_{\parallel}^0$ , а перпендикулярно цепи –  $\lambda_{\perp}^0$ . Тогда, учитывая, что предельное значение  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}=1,6$  (рис. 1) при  $\kappa\rightarrow\infty$  записываем

$$\frac{\lambda_{\parallel}^0}{\lambda_{\perp}^0} = \lim_{\kappa\rightarrow\infty} \frac{\lambda_{\parallel}}{\lambda_{\perp}} = 1,6 \quad (2)$$

Из предположения об аксиальной симметрии тензора теплопроводности элемента цепи (статистического сегмента) ПЭ следует

$$\lambda_0 = \frac{1}{3} (\lambda_{\parallel}^0 + 2\lambda_{\perp}^0), \quad (3)$$

где  $\lambda_0$  – теплопроводность неориентированного ПЭ. Величину  $\lambda_0$  через макроскопические характеристики  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$  можно выразить соотношением

$$\lambda_0 = \frac{1}{3} (\lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}) \quad (4)$$

Из выражений (2) и (3), используя для ПЭ табличное значение  $\lambda_0=0,43$  Вт/м град [9], находим  $\lambda_{\parallel}^0=0,58$  Вт/м град;  $\lambda_{\perp}^0=0,36$  Вт/м град.

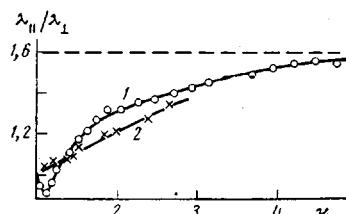


Рис. 1

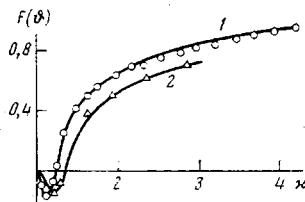


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость  $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$  от степени вытяжки  $\kappa$  для пленок ПЭВП (1) и ПММА (2)

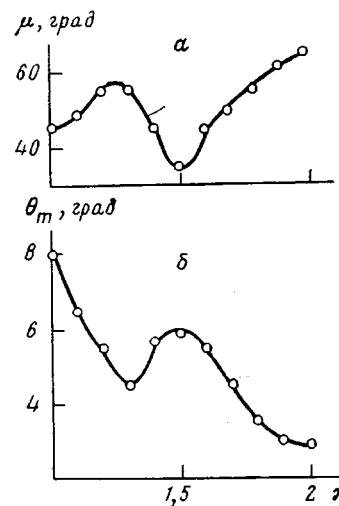


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости азимутального угла  $\mu$  и положения лепестка маловолнового рассеяния света (а) и угла максимального рассеяния  $\theta_m$  в лепестке (б) от  $\kappa$

Рис. 3. Зависимости функции ориентации  $F(\theta)$  от  $\kappa$  для ПЭВП, построенные по данным настоящей работы (1) и по результатам работы [10] (2)

При частичной ориентации сегментов цепи вдоль оси растяжения, вклад в макроскопическую анизотропию теплопроводности определяем следующим образом:

$$\lambda_{||}-\lambda_{\perp}=F(\theta)(\lambda_{||}^0-\lambda_{\perp}^0)$$

$$F(\theta)=\frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\theta}-1), \quad (5)$$

где  $\overline{\cos^2\theta}$  — средний квадрат косинуса угла ориентации сегмента относительно оси вытяжки,  $F(\theta)$  — функция ориентации молекулярных цепей ПЭ.

Из соотношений (1) и (3)–(5) для каждой степени вытяжки  $\kappa$  можно вычислить функцию ориентации  $F(\theta)$

$$F(\theta)=\frac{3\lambda_0[(a/b)^2-1]}{(\lambda_{||}^0-\lambda_{\perp}^0)[(a/b)^2+2]} \quad (6)$$

На рис. 3 представлена найденная по формуле (6) зависимость  $F(\theta)$  от  $\kappa$ . Там же приведена для сравнения аналогичная зависимость, полученная в работе [10] по результатам измерения двойного лучепреломления пленок ПЭ. Видно, что зависимость  $F(\theta)=f(\kappa)$ , определенная методом анизотропии теплопроводности, удовлетворительно совпадает с аналогичной зависимостью, определенной другим методом.

Обнаруженные закономерности теплофизического поведения ориентированных образцов ПЭВП могут быть объяснены в рамках двухфазной модели ПЭ, основными элементами которой являются ламеллярные кристаллиты, образованные сложенными на себя цепными молекулами ПЭ и аморфная фаза, представляющая собой незакристаллизованные молекулярные цепи (или части цепей), соединяющие кристаллиты. Тогда, при малых растяжениях образца, анизометрические кристаллические структуры ориентируются большой осью эллипсоида, моделирующего кристаллит, вдоль оси растяжения. Так как молекулярные цепи ориентированы преимущественно перпендикулярно большой оси кристаллита [3], одна ось вытяжки (ориентация) влечет за собой ориентацию молекулярных

цепей в основном перпендикулярно оси вытяжки. Именно поэтому при небольших степенях вытяжки ( $\kappa < 1,2$ )  $F(\theta) < 0$ .

С увеличением степени вытяжки, когда ориентация кристаллических образований достигает насыщения, дальнейшая вытяжка образцов приводит к разрушению исходных кристаллитов и ориентации большей доли молекулярных цепей главным образом параллельно оси вытяжки. Из рис. 3 видно, что при  $\kappa > 1,2$  функция ориентации принимает положительные значения. При больших  $\kappa$   $F(\theta) \rightarrow 1$ , чему соответствует  $\theta \rightarrow 0$ , а  $\cos^2 \theta \rightarrow 1$ .

Можно ожидать, что значения  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  для аморфных полимеров будут непрерывно возрастать с ростом  $\kappa$  в соответствии с ориентацией цепных молекул вдоль оси растяжения. Экспериментальная зависимость  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} = f(\kappa)$  для аморфного ПММА подтверждает это предположение (рис. 1).

Полученные результаты показывают, что механизм деформации ПЭ при малых ( $\kappa < 1,2$ ) и больших ( $\kappa > 1,2$ ) степенях вытяжки существенно различен. Это подтверждается данными, полученными при измерении малоуглового рассеяния света. С ростом  $\kappa$  до 1,2 азимутальный угол  $\mu$  (рис. 2, а) увеличивается, что свидетельствует о возрастании асимметрии сферолитных образований при деформации ПЭ. Затем наблюдается уменьшение  $\mu$ , а при  $\kappa > 1,5$   $\mu$  вновь возрастает с увеличением  $\kappa$ . Зависимость угла максимального рассеяния в лепестке  $\theta_m$  от  $\kappa$  также носит «аномальный» характер в области  $1,2 < \kappa < 1,5$  (рис. 2, б). Эти зависимости отражают сложные молекулярные процессы, происходящие при деформации ПЭ и влияющие на изменение размеров и асимметрии сферолитов с ростом  $\kappa$ . В области малых  $\kappa$  доминирующим механизмом является деформация сферолитов. Она обусловлена ориентацией более простых элементов, составляющих сферолит. Когда силы упругости, возникающие при растяжении полимера, превышают силы взаимодействия между этими элементами, происходит разрушение сферолитов и образование фибрillярной структуры.

Уменьшение значений параметра  $\mu$  в области  $1,3 < \kappa < 1,5$ , свидетельствующее об уменьшении эффективной геометрической асимметрии сферолитов, по-видимому, связано с «разборкой» структур деформированного сферолита преимущественно в верхней и нижней областях сферолита при неизменном поперечном сечении [7].

Естественно, что количественное сопоставление степеней ориентации и размеров элементов структуры ПЭ, полученных различными методами, затруднено, поскольку разные методы чувствительны к различным уровням надмолекулярной организации полимера.

Ориентация лучей сферолита в процессе деформации при малых степенях вытяжки ( $\kappa < 1,2$ ) влечет за собой ориентацию молекулярных цепей ПЭ преимущественно перпендикулярно оси растяжения, что и приводит к уменьшению анизотропии теплопроводности  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  на начальных стадиях вытяжки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров/Под ред. Будтова В. П., Мясникова Г. Д. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1982. 129 с.
2. Джейл Ф. Х. Полимерные моноокристаллы. Л.: Химия, 1968. 551 с.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, т. 1. 628 с.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2. 573 с.
5. Новиченок Л. Н., Шульман З. П. Теплофизические свойства полимеров. Минск: Наука и техника, 1971. 117 с.
6. Штейн Р. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров/Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966, с. 131.
7. Гинзбург Б. М., Рашидов Д., Монева И. Т. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2237.
8. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 1005.
10. Stein R. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, p. 709.

**STUDY OF STRUCTURAL CHANGES IN POLYETHYLENE  
FOR LOW DEGREES OF DEFORMATION**

**Grishchenko A. Ye., Afonin S. N., Nikolaev V. Ya., Lapin G. A..  
Skazka V. S.**

**S u m m a r y**

Anisotropy of heat conductivity and small-angle light scattering in LDPE films have been studied. The mechanism of the PE strain is essentially different for low ( $<1.2$ ) and high ( $>1.2$ ) degrees of stretching. The strain of PE has the complicated orientational-deformational character with participation of various levels of molecular and supermolecular structures. The new method of determination of the orientation function for molecular chains in strained polymer films from the dependence of anisotropy of heat conductivity on the degree of stretching is proposed.