

УДК 541.64:539.3:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, ОРИЕНТИРОВАННОГО В ГЕНТАНЕ

Годовский Ю. К., Семерикова И. Б.

Методом деформационной калориметрии исследованы процессы одноосного растяжения и сокращения ПЭ, подвергнутого вытяжке в гептане, обладающем пластифицирующим действием. На основе полученных зависимостей работы, теплового эффекта и изменения внутренней энергии от удлинения проведен термодинамический анализ процесса деформации.

Известно, что при деформировании полимеров в жидких средах их структура испытывает своеобразные изменения, зависящие от природы жидкости. Происходящие в результате вытяжки структурные перестройки неизбежно влияют на деформационные свойства и механизм деформации полимера. В работе [1] было изучено влияние ориентации ПЭВП в гептане, обладающем пластифицирующим действием, на структуру полимера. Однако механизм деформации ПЭ, подвергнутого вытяжке в гептане, изучен недостаточно. Поэтому нами было предпринято исследование деформационных свойств с целью выявления механизма деформации такого ПЭ. Для изучения деформационных процессов представлялось целесообразным применить термодинамический подход, который состоит в совместном исследовании зависимостей теплового эффекта, работы и изменения внутренней энергии от деформации. Результативность такого подхода уже была продемонстрирована на примере эластомеров и их смесей [2, 3], блок-сополимеров [4, 5], ориентированных пленок ПЭ фибрillярной структуры [6].

Были исследованы образцы ПЭВП, подвергнутые вытяжке в гептане и последующей сушке в изометрических условиях для удаления жидкости. Подробно способ получения исследуемых материалов изложен в работе [1]. Кратность вытяжки λ составляла 2, 3, 4 и 5.

Кривые растяжения исследуемых образцов, полученные на динамометре при скорости растяжения 0,26%/с, представлены на рис. 1. Для всех образцов область упругих деформаций не превышает 2–4%. Начало ориентационной вытяжки находится в диапазоне деформаций $\varepsilon=30\text{--}40\%$, тогда как для неориентированного ПЭ это происходит при $\varepsilon=8\text{--}15\%$. Модуль упругости E образцов с $\lambda=2$ и 3 практически совпадает с E исходного образца, равным 550 МПа, а при дальнейшем росте λ значение E увеличивается. Относительное удлинение при разрыве с ростом λ от 2 до 5 падает от 400% до 80%.

Исследование процессов поглощения и выделения тепла в ходе деформации проводили на установке, описанной в работе [7]. Образцы для испытаний имели толщину 30–60 мкм, ширину 2–4 и длину ~40 мм, причем направление предварительной вытяжки совпадало с длинной стороной образца. Образец растягивали со скоростью 0,07 и 0,46%/с до заданной величины удлинения. После прекращения растяжения следовала остановка для релаксации напряжения, вслед за которой проводили сокращение с той же скоростью. Затем повторяли нагружение в той же последовательности, увеличивая удлинение. В ходе процесса записывали кривые растяжения. Площади под кривыми соответствовали работе деформации при растяжении A_p и при сокращении A_c . Одновременно получали термограммы – временную зависимость

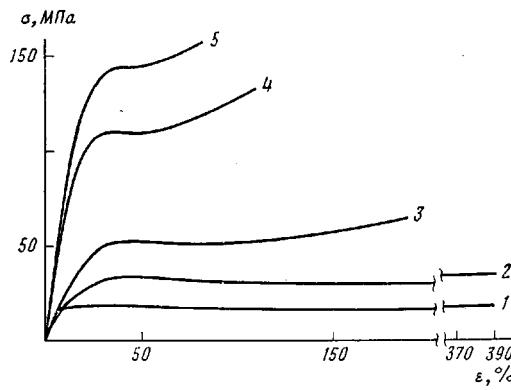


Рис. 1. Зависимость механического напряжения от удлинения для исходного ПЭ (1) и образцов после ориентации в гептане при $\lambda=2$ (2), 3 (3), 4 (4) и 5 (5)

величины δ , связанной с мощностью теплового эффекта \dot{q} уравнением

$$\dot{q} = K \left(\delta + \tau \frac{d\delta}{dt} \right), \quad (1)$$

где K и τ – константы, зависящие от конструкции установки и параметров образца. Принципы анализа термограмм подробно изложены в работе [8]. По площадям термограмм определяли общее количество тепла, поглощенного и (или) выделенного образцом в ходе растяжения и последующей релаксации напряжения Q_p и в ходе сокращения Q_c . Отделить теплоту релаксации от эффекта, сопровождающего только растяжение, не удалось. Зная A_p , A_c , Q_p и Q_c , на основе второго закона термодинамики вычисляли изменение внутренней энергии при растяжении $U_p = A_p + Q_p$ и при сокращении $U_c = A_c + Q_c$.

Термограммы процессов растяжения и сокращения имеют качественные различия в зависимости от величины удлинения. При малых удлинениях ($<4\%$) образцов с $\lambda=3, 4$ и 5 наблюдается один экзотермический пик ($Q_p < 0$, рис. 2, кривая 1). Сокращение в этом случае характеризуется одним эндопиком (кривая 2). Значение ε , превышающее 3–4%, приводит к появлению на термограмме второго экзотермического пика, причем в области умеренных ε второй процесс тепловыделения происходит после прекращения растяжения (кривая 3), а при дальнейшем росте ε – непосредственно в процессе растяжения (кривая 5). При этом высота первого пика слабо зависит от удлинения, а высота второго быстро растет. При сравнении термограмм растяжения двух последовательных пиков в области $\varepsilon > 4\%$ отмечается несовпадение начальных участков: высота максимума первого экзоэффекта несколько снижается в последующем цикле, а удлинение, при котором начинается второй процесс тепловыделения, снижается.

Процесс сокращения имеет свои особенности. При всех исследованных деформациях ε образцов с кратностью вытяжки 3, 4 и 5 наблюдается резкий экзотермический пик, а начиная с некоторого ε кроме него происходит еще последующее интенсивное тепловыделение, величина которого растет быстрее, чем величина начального эндоЭффекта. Образец, растянутый в гептане в 2 раза, в отличие от других исследованных образцов, при растяжении на малые удлинения характеризуется эндоЭффектом, а при сокращении – экзоэффектом.

Анализ полученных данных (рис. 1) позволяет выделить три стадии деформирования. Первая из них характеризуется линейной зависимостью механического напряжения от удлинения и отсутствием остаточных деформаций (область упругих деформаций). По протяженности этой стадии (2–4%) исследуемые образцы не отличаются от исходного ПЭ. Дальнейшее увеличение ε приводит к отклонениям от линейности на зависимости $\sigma(\varepsilon)$ и возникновению остаточных деформаций (переходная область). При $\varepsilon=30$ –40% напряжение достигает максимума (предел текучести) и да-

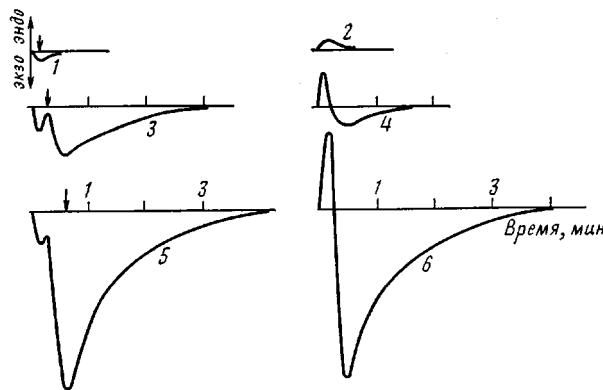


Рис. 2. Термограммы растяжения (1, 3, 5) и сокращения (2, 4, 6) образца с $\lambda=4$ в области упругих деформаций (1, 2) и в переходной области (3–6). $\varepsilon=1,0$ (1, 2); 5,9 (3, 4) и 12,4% (5, 6). Стрелками отмечен момент окончания растяжения

лее слабо зависит от удлинения вплоть до разрыва (стадия ориентационной вытяжки).

Для понимания полученных в работе экспериментальных результатов полезно рассмотреть представления о структуре исследуемых ПЭ в сравнении с обычным ориентированным на воздухе ПЭ. Хорошо известно, что аморфные области кристаллических полимеров имеют неоднородное строение. Так, в ориентированных полимерах, обладающих четко выраженной фибриллярной структурой, выделяют внутрифибриллярные и межфибриллярные аморфные области, которые ведут себя по-разному при упругом нагружении полимера: первые разуплотняются и дают эндоэффект, а вторые уплотняются и дают экзоэффект, так что знак и величина суммарного теплового эффекта зависят от соотношения указанных областей [6]. При этом кристаллиты не дают вклада в теплоту растяжения. В исследуемых образцах ПЭ провести подобное разделение аморфной фазы на структурные элементы весьма затруднительно ввиду более сложной структуры полимера, формируемой в результате растяжения в жидкости. Рентгеноструктурный анализ ПЭ [1], растянутого в гептане, показал, что на начальной стадии вытяжки ($\lambda=2-3$) происходит раздвижение ламелей без их деформации, а при дальнейшем росте λ до 4–5 слоевая текстура нарушается за счет появления и увеличения угла наклона ламелей. Во всем исследованном диапазоне значений λ фибриллярная структура не обнаружена. Таким образом, в образцах ПЭ, растянутых в гептане в 2–5 раз, ламеллярная структура значительно изменена, а фибриллярная еще не сформировалась.

При исследовании тепловых эффектов деформации было обнаружено, что исходный ПЭ и вытянутый в гептане в 2 раза, при упругом растяжении поглощают тепло, а образцы, вытянутые в 3–5 раз, – выделяют. Используя уравнение

$$Q = \frac{\beta T E \varepsilon}{\rho} \quad (2)$$

(Q – тепловой эффект единицы массы образца, E – модуль упругости, ρ – плотность, T – абсолютная температура, β – коэффициент линейного теплового расширения вдоль оси растяжения) для зависимости теплового эффекта Q от относительного удлинения ε при упругом растяжении [2], получили

$$\begin{array}{ccccccc} \beta \cdot 10^5, \text{град}^{-1} & 0,5 \pm 0,5 & -1,5 \pm 1 & -0,5 \pm 0,5 & -0,5 \pm 0,5 & 16 \pm 1 \\ \lambda & 2 & 3 & 4 & 5 & 1 (\text{исходный}) \end{array}$$

Видно, что в результате вытяжки ПЭ в гептане абсолютное значение β уменьшилось на порядок по сравнению с исходным образцом. Смена знака β при переходе от образца, вытянутого в 2 раза, к образцам с более высокой кратностью вытяжки отражает известную тенденцию уменьшения

при росте λ . Снижение коэффициента линейного теплового расширения в результате вытяжки связано с изменением конформационного состояния проходных цепей в аморфных областях, повышением степени их вытянутости [2].

Характер зависимости β от λ для исследуемых образцов свидетельствует, что основные изменения конформационного состояния макромолекул при вытяжке в гептане происходят в диапазоне $\lambda=2-3$, а затем ($\lambda=4-5$) меняются слабо. В то же время модуль упругости образцов, вытянутых в 2–3 раза, изменяется незначительно по сравнению с исходным образцом (660 и 500 МПа соответственно), а при $\lambda=4-5$ возрастает в 2–3 раза. Известно, что при ориентации кристаллических полимеров увеличение модуля обусловлено не только конформационными переходами макромолекул, но и в значительной мере изменением межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях [2]. Поэтому наблюдаемая зависимость модуля от λ может свидетельствовать о практической неизменности межмолекулярного взаимодействия при вытяжке в гептане по $\lambda=3$ и его усилении при дальнейшей вытяжке. С учетом представлений о структуре исследуемых образцов [1] полученные данные о тепловом расширении и модуле упругости могут быть суммированы следующим образом. В результате вытяжки ПЭ в гептане до $\lambda=2-3$ структурные перестройки не затрагивают кристаллическую фазу, а происходят изменения конформационного состояния цепей в аморфных областях без существенного изменения межмолекулярного взаимодействия. Это снижает коэффициент линейного теплового расширения, но не отражается на модуле упругости. Дальнейшая вытяжка ($\lambda=4-5$) приводит к структурным перестройкам кристаллической части (появление угла наклона ламелей) и усилению межмолекулярного взаимодействия цепей в аморфных областях, что не влияет на β , но приводит к упрочнению материала.

Область обратимых деформаций, в которой справедливо соотношение (2), для исследуемых образцов ПЭ составляет 2–4%, что заметно меньше соответствующей величины для ориентированных на воздухе полимеров с фибрillярной структурой (10–15%; [2]). Более низкая способность к обратимым деформациям связана, по-видимому, с тем, что в исследуемых ПЭ фибрillярная структура не сформировалась, а ламелярная значительно изменена. Вследствие наклона ламелей относительно оси растяжения кристаллическая структура становится неустойчивой, вытягивание отдельных напряженных цепей из ламелей и разрушение ламелей облегчается. Это обуславливает необратимый характер деформации и должно приводить к дополнительному выделению тепла. Действительно, в переходной области деформаций между пределом упругости и пределом текучести на термограмме растяжения наблюдается два экзотермических пика (рис. 2, кривые 3, 5). Одновременный анализ термограмм растяжения и сокращения (кривые 3, 4 и 5, 6) показывает, что при этом нарушается обратимость теплового эффекта. Это позволяет заключить, что второй экзотермический пик при растяжении отражает вклад процессов пластической деформации, связанных с проскальзыванием макромолекул относительно друг друга, а также с разрушением ламелей. При появлении второго пика на термограмме общий тепловой эффект растяжения увеличивается с ростом удлинения быстрее, чем в области упругих деформаций (рис. 3, кривые 1–4). Из рис. 3 также видно, что при деформации образцов с более высокой кратностью предварительной вытяжки в гептане тепла выделяется больше. Это свидетельствует о зависимости интенсивности необратимых процессов при деформации ориентированного в гептане ПЭ от глубины структурных перестроек, происходящих в результате вытяжки в гептане.

Анализ термограмм процесса сокращения показывает, что при переходе от малых к умеренным деформациям на начальный эндоэффект накладывается экзоэффект (рис. 2, кривые 4, 6), которому соответствовал бы на термограмме растяжения эндоэффект при условии обратимости процесса, обуславливающего эти тепловые эффекты. Наблюданное отсутствие эндоэффекта при растяжении позволяет отнести выделение тепла при сокращении к вкладу пластической составляющей в общую деформацию. Ве-

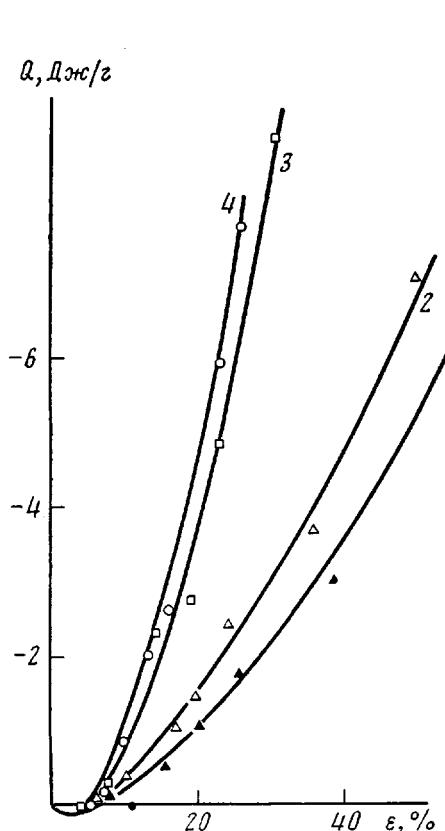


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость теплового эффекта от удлинения при растяжении ПЭ, ориентированного в гептане при $\lambda=2$ (1), 3 (2), 4 (3) и 5 (4)

Рис. 4. Зависимость вкладов поглощения (1, 2) и выделения тепла ($1'$, $2'$) в процессе сокращения от величины деформации для образцов с $\lambda=3$ (1, $1'$) и 5 (2, $2'$)

Рис. 5. Зависимость работы (1, 3) и изменения внутренней энергии (2, 4) от удлинения при растяжении (1, 2) и сокращении (3, 4) образца с $\lambda=4$

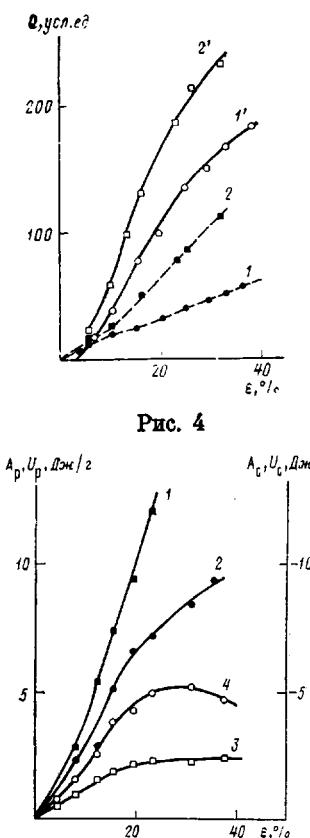


Рис. 4

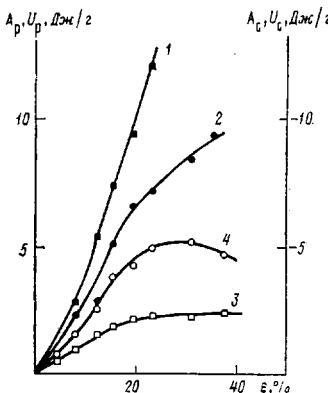


Рис. 5

личина эзоэффекта, сопровождающего сокращение, быстро увеличивается с ростом удлинения и при $\varepsilon=20\%$ в 3 раза превышает по абсолютной величине эндокллад (рис. 4). Из рис. 4 видно, что вклад эндоэффекта при сокращении увеличивается с ростом ε не только в области упругих деформаций (при отсутствии эзоэффекта), но и далее, когда появляются необратимые деформации. Такое поведение свидетельствует, по-видимому, о том, что при возникновении пластических деформаций упругий механизм не прекращает действовать, т. е. два механизма работают одновременно. Увеличение эндоклада в теплоту сокращения с ростом ε в переходной области удлинений позволяет думать, что при растяжении второй ник обусловлен не только пластическими, но частично обратимыми деформациями.

Представляет интерес вопрос об изменении энергетического состояния исследуемого ПЭ в результате происходящих при деформации необратимых

Отношение изменения внутренней энергии при растяжении к совершенной работе

$\lambda, \%$	Значения U_p/A_p при $\varepsilon (\%)$					$\lambda, \%$	Значения U_p/A_p при $\varepsilon (\%)$				
	5	10	15	20	30		5	10	15	20	30
100	0,71	0,82	0,83	0,82	0,77	300	0,83	0,64	0,60	0,66	0,51
200	0,75	0,83	0,80	0,74	0,71	400	1,0	0,81	0,65	0,55	0,44

изменений. На рис. 5 представлены зависимости работы и изменения внутренней энергии от величины удлинения в процессах растяжения и сокращения. Часть работы, совершающейся над образцом в процессе растяжения, рассеивается в виде тепла, а часть идет на увеличение внутренней энергии. При сокращении внутренняя энергия убывает в результате рассеяния тепла и совершения работы самим образцом. Соотношение изменений внутренней энергии при растяжении и при сокращении таково, что в результате цикла внутренняя энергия накапливается. Для сравнения изменения энергетического состояния образцов с разной кратностью вытяжки рассчитали отношение изменения внутренней энергии к работе при растяжении U_p/A_p . Эти данные представлены в таблице. Видно, что указанное отношение при одинаковых удлинениях ϵ меньше для образцов с более высокой кратностью вытяжки λ , т. е. способность ПЭ накапливать при необратимом растяжении внутреннюю энергию снижается при увеличении кратности предварительной вытяжки ПЭ в гептане. Таким образом, переход от стадии упругого растяжения на стадию перехода к ориентационной вытяжке сопровождается появлением остаточных удлинений и выделением значительного количества тепла. Происходящие при этом структурные перестройки характеризуются накоплением внутренней энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Штанчаев А. Ш., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2445.
2. Годовский Ю. К. Термодинамика полимеров. М.: Химия, 1982.
3. Годовский Ю. К., Бессонова Н. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2731.
4. Годовский Ю. К., Тараков С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2097.
5. Тараков С. Г., Цванкин Д. Я., Годовский Ю. К. Композиционные полимерные материалы, 1980, вып. 8, с. 13.
6. Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 672.
7. Годовский Ю. К. Термодинамические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
8. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984. 192 с.

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

Поступила в редакцию
1.VII.1985

THERMODYNAMIC STUDY OF UNIAXIAL STRETCHING OF POLYETHYLENE ORIENTED IN HEPTANE

Godovskii Yu. K., Semerikova I. B.

Summary

Uniaxial elongation and contraction of PE stretched in heptane acting as a plasticizer have been studied by strain calorimetry method. Basing on obtained dependences of the work, heat effect and internal energy change on the elongation thermodynamics of deformation is analysed.