

по сульфонамидной связи, приводящего к уменьшению молекулярной массы полимеров при окислении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 699.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А., Антипов Б. Г. // Высокомолек. соед.. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 311.
3. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А., Антипов Б. Г., Шандицев Б. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 139.
4. Тюленеева И. М., Москвичев Ю. А., Миронов Г. С., Фарберов М. И., Крюкова Г. Г., Титова Т. С., Чернова И. К., Мандросова Ф. М. // Основной органический синтез. и нефтехимия. Вып. 2. Ярославль, 1975. С. 93.
5. Pinkus A. G., Tsuji J. // J. Organ. Chem. 1974. V. 39. № 4. P. 497.
6. Соколов Л. Б., Логунова В. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 321.
7. Pausacker K. H. // J. Chem. Soc. 1953. № 1. P. 107.
8. Bahter I., Cameron D. W. // J. Chem. Soc. C. 1968. № 14. P. 1447.
9. Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 7. С. 1548.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
18.XII.1986

УДК 541.64:539.3

РОЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ РЕЛАКСАЦИИ ОДНООСНО ДЕФОРМИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Валиотти Н. Б., Ненахов С. А., Заиков Г. Е.

Обратимое изменение линейных размеров в процессах одноосной ориентации и последующего нагревания – хорошо известное явление [1–9]. Если в случае высоких значений кратности вытяжки может наблюдаться неполное восстановление линейных размеров при нагревании вследствие необратимых изменений в структуре полимера, то для небольших деформаций усадка реализуется полностью, что служит важным условием стабильности размеров и формы изделий из таких материалов в процессе эксплуатации.

Несмотря на широкие исследования изменения линейных размеров ориентированных полимеров при нагревании вопрос о полноте восстановления деформации даже при небольших степенях вытяжки остается до конца невыясненным. В работах [5, 6] было показано, что в некоторых случаях на начальных стадиях нагревания ориентированных полимеров наблюдается термическое расширение материала, а затем по мере увеличения температуры происходит усадка. В то же время некоторые исследователи отмечали уменьшение линейных размеров ориентированных полимеров в процессе термической усадки, которое при достижении некоторой температуры сменялось их увеличением [5, 7–9].

Очевидно, что изменение линейных размеров ориентированного полимерного образца при нагревании будет определяться двумя процессами: релаксацией деформации или усадкой, приводящей к сокращению образца, и увеличением размера вследствие термического расширения мате-

риала. Поэтому представляло интерес исследовать влияние термического расширения, его вклад и особенности проявления в процессе усадки при нагревании ориентированных полимеров, полученных в различных условиях деформирования.

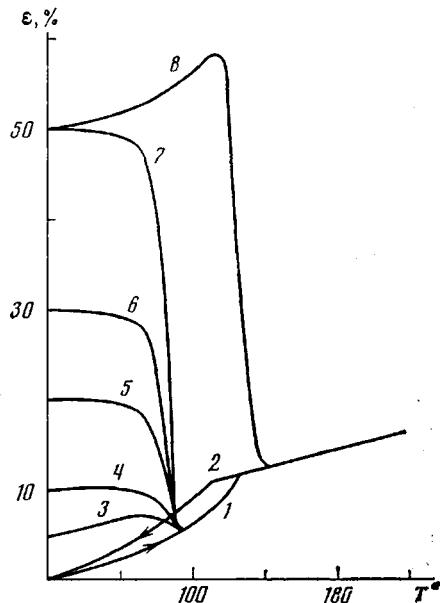
В экспериментах использовали спицкий ПЭВП. Исходные свойства, методика подготовки и ориентации образцов описаны в работе [6]. Изменение линейных размеров образцов в процессах термического расширения и усадки определяли дилатометрическим методом на установке УИП-70М при скорости нагревания 5 град/мин.

На рисунке представлены зависимости относительных удлинений ε исходного изотропного и ориентированных образцов ПЭВП при нагревании от 20 до 200°. Изменение ε исходного изотропного образца при нагревании (кривая 1) представляет типичную зависимость для кристаллических полимеров: по мере увеличения температуры вплоть до температуры плавления ПЭ (125°) ε возрастает и при температуре, равной $T_{пл}$, на кривой наблюдается перегиб. При охлаждении (кривая 2) отчетливо проявляется гистерезис, который объясняется переохлаждением расплава полимера [2]. При повторном нагревании и охлаждении исходного образца наблюдаются полностью воспроизводимые зависимости, что указывает на достижение равновесных значений относительных удлинений ε_p при каждой температуре.

Для образцов, ориентированных при температуре ниже $T_{пл}$ материала в зависимости от достигнутой относительной деформации ε_{op} при ориентации можно наблюдать различный характер изменения ε от температуры. При $\varepsilon_{op} < \varepsilon_{инв}$ ($\varepsilon_{инв}$ — деформация, при которой термическое расширение на начальных стадиях нагревания компенсировано, и для данного материала и заданных условий ориентации составляет 10%) линейные размеры возрастают при нагревании (кривая 3), затем протекает усадка до достижения значения ε_p , соответствующего исходному изотропному образцу на кривой нагревания (кривая 1), и затем ε увеличивается, как и в случае исходного образца. Зависимости изменения ε при охлаждении, повторных нагреваний и охлаждении соответствуют аналогичным зависимостям для исходного изотропного образца, указывая на полноту реализации усадки.

При $\varepsilon_{op} = \varepsilon_{инв}$ (кривая 4) при нагревании размеры не изменяются вплоть до температуры начала усадки ~70°, затем наблюдается усадка до достижения равновесного значения ε_p , соответствующего исходному образцу при данной температуре с последующим увеличением размеров, вызванным термическим расширением материала. Для $\varepsilon_{op} > \varepsilon_{инв}$ (кривые 5—7) усадка образцов и связанное с ней уменьшение размеров наблюдаются уже на ранних стадиях нагревания до достижения ε_p . Дальнейшее изменение ε протекает, как и в случае исходного изотропного образца.

Для образца, ориентированного при температуре выше $T_{пл}$ (кривая 8)



Зависимость относительных удлинений от температуры образцов ПЭВП, исходного изотропного при нагревании (1) и охлаждении (2), вытянутого при 70 (3—7) и 135° (8) до относительного удлинения 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6) и 50% (7, 8)

даже при относительно больших удлинениях (50%) при нагревании до температуры, близкой к $T_{\text{пл}}$, наблюдается увеличение размеров, причем кривая в этой области температур симбатна кривой для исходного ПЭ, затем протекает усадка, и при температурах больших $T_{\text{пл}}$ ε достигает своего равновесного значения. В этом случае зависимость изменения ε от температуры аналогична зависимости для образца, ориентированного при температуре ниже $T_{\text{пл}}$ и $\varepsilon_{\text{оп}} < \varepsilon_{\text{равн}}$. Действительно, в условиях, когда кристаллическая фаза ПЭ находится в расплаве, $\varepsilon_{\text{равн}}$ будет иметь очень высокие значения, порядка нескольких сотен процентов [10].

Таким образом, для ориентированных образцов с относительной деформацией $\varepsilon_{\text{оп}} < \varepsilon_{\text{равн}}$ при нагревании будут наблюдаться увеличение ε вплоть до температуры усадки, затем усадка до достижения равновесного значения ε_p , соответствующего исходному изотропному образцу при данной температуре. Для ориентированных образцов с $\varepsilon_{\text{оп}} > \varepsilon_{\text{равн}}$ усадка наблюдается на ранних стадиях нагревания, а термическое расширение, предшествующее усадке, отсутствует. Дальнейшее увеличение размеров образцов после достижения равновесного значения ε_p во всех без исключения случаях – следствие термического расширения материала, и образцы ведут себя, как и следовало ожидать, подобно исходному изотропному образцу.

Следует особо отметить тот факт, что при малых деформациях роль термического расширения при нагревании ориентированных полимерных образцов становится превалирующей, и создается впечатление, что усадка вообще не происходит, а увеличивается деформация (кривая 3). Это справедливо и при отжиге ориентированных полимерных образцов в изотермических условиях, причем равновесное значение линейных размеров образца после отжига будет соответствовать значению ε на кривой нагревания изотропного образца при температуре, равной температуре отжига. Так, для образца ПЭВП, вытянутого до относительного удлинения $\varepsilon = 5\%$, равновесное значение ε_p после отжига при 190° будет составлять 15%. Увеличение деформации для ориентированных полимеров с малыми степенями вытяжки наблюдали как при нагревании с постоянной скоростью [7], так и при отжиге при постоянной температуре [11]. Однако, как показывают проведенные нами исследования, стадии, соответствующей увеличению деформации и являющейся следствием термического расширения материала, обязательно предшествуют стадия усадки, сопровождающаяся уменьшением размеров образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Li-Yui, Choy C. L., Porter R. S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 657.
2. Forgacs P., Dobo J. // Radiat. Phys. Chem. 1978. V. 11. P. 113.
3. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Цаплин Б. А., Баранова С. А., Высоцкая З. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 572.
4. Decandia F., Russo R., Vittoria V. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. P. 1175.
5. Хлябич П. П., Верховец А. П., Утевский Л. Е., Пукшанский М. Д., Сирота А. Г. // Пласт. массы. 1981. № 6. С. 32.
6. Валиотти И. Б., Ненахов С. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9.
7. Герасимов В. И., Занепгин В. Д., Смирнов В. Д., Иванов М. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1615.
8. Hinrichsen G., Luedecke W., Springer H. // Thermochim. Acta. 1983. V. 61. P. 161.
9. Баронин Г. С., Минкин Е. В., Кербер М. Л., Акутин М. С. // Пласт. массы. 1982. № 5. С. 44.
10. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. С. 176.
11. Мате К., Бодор Г., Гелей Ф. // Механика композит. материалов. 1982. № 2. С. 356.