

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ АНИЗОТРОПИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

© 1994 г. А. Е. Грищенко

Санкт-Петербургский государственный университет
199164 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Поступила в редакцию 27.09.93 г.

Исследована зависимость анизотропии теплопроводности ПЭ от степени вытяжки k . Произведен расчет эффективной функции ориентации фрагментов молекулярных цепей ПЭ. Полученные теоретические зависимости функции ориентации от степени вытяжки совпадают с экспериментальными. Теплофизические свойства ПЭ описываются моделью, в основе которой лежит представление о том, что при вытяжке полимера происходит ориентация кристаллитов, фрагменты молекулярных цепей ПЭ в которых ориентированы преимущественно перпендикулярно относительно осей максимальной вытянутости кристаллитов. Это приводит к отрицательной функции ориентации молекулярных цепей в области малых k . Распад кристаллитов с ростом k осуществляется экспоненциально. Показатели экспоненты в области малых ($k < 1.5$) и больших ($k > 2.5$) значений k не совпадают, что является следствием сложной морфологии реального материала.

Метод теплопроводности позволяет получать ценную информацию о структуре аморфных и кристаллических полимеров [1]. В ориентированных полимерах обнаруживается эффект анизотропии теплопроводности. При этом теплопроводность оказывается выше в направлении вытяжки полимерного материала, чем в перпендикулярном направлении [2].

Однако в работе [3] была обнаружена "аномальная" зависимость анизотропии теплопроводности ПЭ от степени ориентации. На рис. 1 для примера представлена зависимость $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$ от степени растяжения пленки ПЭ, иллюстрирующая такую "аномалию". Видно, что при небольших степенях ориентации коэффициент теплопроводности вдоль оси ориентации $\lambda_{||}$ оказывается меньше по сравнению с коэффициентом теплопроводности ПЭ в направлении, перпендикулярном оси ориентации λ_{\perp} , а при больших степенях вытяжки $\lambda_{||}$ начинает превосходить λ_{\perp} , при этом $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$ стремится к насыщению, когда $k \rightarrow \infty$.

Настоящая работа посвящена анализу обнаруженного эффекта [3] и его объяснению в рамках двухфазной модели ПЭ. Ее основными элементами являются ламелярные кристаллиты, образованные сложенными на себя цепными молекулами ПЭ, и аморфная фаза, представляющая собой незакристаллизованные молекулярные фрагменты, соединяющие кристаллиты.

ТЕОРИЯ

При приложении растягивающего напряжения элементы структуры ПЭ ориентируются, что и приводит к макроскопической анизотропии

теплопроводности $\Delta\lambda = \lambda_{||} - \lambda_{\perp}$. Приписав каждому элементу структуры собственные значения коэффициентов теплопроводности вдоль $\lambda_{||}^0$ и перпендикулярно λ_{\perp}^0 , можно определить вклад в макроскопическую анизотропию теплопроводности этих элементов [3]

$$\Delta\lambda = F(\vartheta) (\lambda_{||}^0 - \lambda_{\perp}^0), \quad (1)$$

$$F(\vartheta) = \frac{1}{2} (3\overline{\cos^2\vartheta} - 1). \quad (2)$$

Здесь $\overline{\cos^2\vartheta}$ — средний квадрат косинуса угла ориентации элемента структуры относительно оси вытяжки, $F(\vartheta)$ — функция ориентации молекулярных цепей.

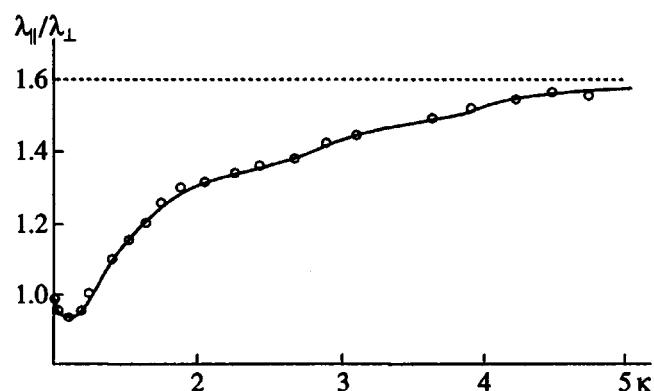


Рис. 1. Зависимость $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$ от k полиэтилена низкого давления.

Для оценки эффективного значения функции ориентации необходимо учесть эффекты, связанные с ориентацией кристаллитов, их разрушением в процессе вытяжки и ориентацией молекулярных цепочек, входящих в аморфную фазу. Для упрощения анализа последним эффектом можно пренебречь.

Условимся, что доминирующими структурными элементами ПЭ являются кристаллиты, молекулярные цепочки в которых ориентированы преимущественно перпендикулярно оси наибольшей вытянутости кристаллитов. Кроме того, предположим, что разрушение кристаллитов начинает осуществляться с самых малых степеней растяжения и происходит вплоть до полной ориентации цепей ПЭ вдоль растяжения при больших значениях коэффициента растяжения $\kappa = l/l_0$ (l_0 и l – длина исходного и растянутого полимерного образца соответственно).

При одноосном растяжении ПЭ-пленки происходит ориентация кристаллитов вдоль оси растяжения. С учетом нашего предположения это должно привести к ориентации закристаллизованных фрагментов молекулярных цепочек преимущественно перпендикулярно оси растяжения.

Функция ориентации (формулы (1) и (2)) является количественной мерой ориентации молекулярных цепочек. Видно, что при $\kappa = 1$ $F(\vartheta) = 0$, так

как $\cos^2 \vartheta = 1/3$. При полной ориентации кристаллитов $\vartheta = \pi/2$, $\cos^2 \vartheta = 0$ и $F(\vartheta) = -1/2$.

Если $F(\vartheta)$ обратно пропорциональна степени вытяжки κ , то

$$F_0(\vartheta) = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right). \quad (3)$$

Здесь $F_0(\vartheta)$ – функция ориентации молекулярных цепочек, составляющих кристаллит, без учета его разрушения.

Допустим, что и разрушение кристаллитов происходит обратно пропорционально κ . Тогда число неразрушенных кристаллитов в образце, подвергнутом растяжению, определится соотношением

$$N = N_0 \frac{1}{\kappa}. \quad (4)$$

Следовательно, вклад в функцию ориентации молекулярных цепочек, входящих в кристаллиты, с учетом разрушения кристаллитов (формулы (3) и (4)), можно выразить как

$$F(\vartheta) = \frac{N}{N_0} F_0(\vartheta) = -\frac{1}{2\kappa} \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right). \quad (5)$$

С другой стороны, "освободившиеся" в результате разрушения кристаллитов молекулярные цепочки вносят вклад в функцию ориентации, ориентируясь вдоль оси растяжения.

Обозначим функцию ориентации "освободившихся" фрагментов молекулярных цепей $\Phi(\vartheta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$. Тогда при $\kappa \rightarrow \infty$ ($1/\kappa \rightarrow 0$) "свободные" цепочки ориентируются параллельно оси растяжения, т.е. $\Phi(\vartheta) = 1$. При этом функция ориентации свободных цепочек без учета концентрационных эффектов определится так:

$$\Phi_0(\vartheta) = 1 - \frac{1}{\kappa}. \quad (6)$$

В процессе разрушения кристаллитов концентрация "освободившихся" молекулярных цепочек возрастает. Зависимость концентрации свободных цепочек Φ от параметра $1/\kappa$ может быть представлена следующим образом:

$$\Phi = \Phi_0 \frac{1}{\kappa} + \Phi_\infty \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right).$$

Здесь Φ_0 – концентрация свободных цепочек при $1/\kappa = 1$, Φ_∞ – то же при $1/\kappa = 0$.

Следовательно, с учетом того, что $\Phi_0 = 0$, а $\Phi_\infty = 1$, имеем

$$\Phi = 1 - \frac{1}{\kappa}. \quad (7)$$

Тогда вклад в функцию ориентации свободных цепочек с учетом роста их концентрации при растяжении полимерной пленки (формулы (6) и (7)) примет вид

$$\Phi(\vartheta) = \Phi \Phi_0(\vartheta) = \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right)^2. \quad (8)$$

Очевидно, что результирующая функция ориентации молекулярных цепочек $\mathcal{F}(\vartheta)$ может быть представлена как сумма (5) и (8):

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\vartheta) &= -\frac{1}{2\kappa} \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right) + \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right)^2 = \\ &= \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right) \left(1 - \frac{3}{2\kappa} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Если предположить, что изменение функции ориентации и разрушение кристаллитов при растяжении образцов осуществляются с ростом κ по экспоненте (а не обратно пропорционально κ), то вместо формулы (9) можно записать

$$\mathcal{F}(\vartheta) = [1 - \exp \beta(1 - \kappa)] \left[1 - \frac{3}{2} \exp \beta(1 - \kappa) \right]. \quad (10)$$

Здесь β – эмпирический коэффициент, по смыслу характеризующий способность кристаллитов разрушаться при растяжении полимерного образца.

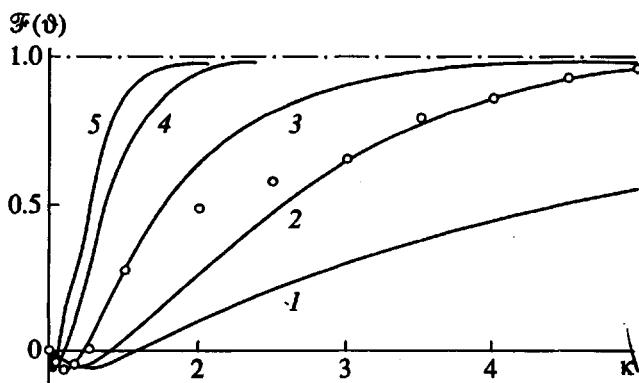


Рис. 2. Теоретические зависимости эффективной функции ориентации $\mathcal{F}(v)$ от степени вытяжки k . 1 по формуле (9); 2 - 5 - по формуле (10) при $\beta = 1$ (2), 2 (3), 4 (4) и 6 (5). Точки - экспериментальные значения функции ориентации.

На рис. 2 представлены теоретические зависимости функции ориентации $\mathcal{F}(v)$ от степени растяжения k полимерных пленок (формулы (9) и (10)).

Сопоставим теоретические зависимости с результатами опыта. В работе [3] показано, что исследования анизотропии теплопроводности позволяют определить экспериментальные значения функции ориентации при любых степенях растяжения k .

$$\mathcal{F}(v) = \frac{3\lambda_0(\lambda_{||}/\lambda_{\perp} - 1)}{(\lambda_{||}^0 - \lambda_{\perp}^0)(\lambda_{||}/\lambda_{\perp} + 2)}, \quad (11)$$

где $\lambda_0 = 0.43 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$ [4], $\lambda_{||}^0 = 0.58 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$, $\lambda_{\perp}^0 = 0.36 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$ [3], $\lambda_{||}/\lambda_{\perp}$ – экспериментальные

значения анизотропии теплопроводности при соответствующих растяжениях k .

Рассчитанные таким образом значения $\mathcal{F}(v)$ представлены на рис. 2 в виде точек.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что теория удовлетворительно описывает общий характер зависимости анизотропии теплопроводности от k . Наиболее существенным результатом здесь является объяснение отрицательных значений функции ориентации $\mathcal{F}(v)$ при малых растяжениях k .

При этом в области $k < 1.5$ наилучшее соответствие теории и эксперимента достигается с использованием формулы (10) при $\beta = 2$, а в области $k > 2.5$ при $\beta = 1$. Это свидетельствует прежде всего о том, что при ориентационной вытяжке ПЭ кристаллические образования разрушаются с ростом k по экспоненциальному закону. Изменение показателя экспоненты в области $1.5 < k < 2.5$ указывает на сложный ориентационно-деформационный характер вытяжки ПЭ.

В целом описанные результаты свидетельствуют о большой роли анизодиаметрических структур, в которых молекулярные фрагменты ПЭ-цепочек ориентированы преимущественно перпендикулярно оси наибольших вытянутостей этих структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
- Новиченок Л.Н., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров. Минск: Наука и техника, 1971.
- Грищенко А.Е., Афонин С.Н., Николаев В.Я., Лапин Г.А., Сказка В.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 614.
- Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 1005.

Mechanism of Polyethylene Deformation as Studied by the Method of Anisotropy in Thermal Conductivity

A. E. Grishchenko

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9,
St. Petersburg, 199164 Russia

Abstract – The dependence of anisotropy in thermal conductivity of PE on draw ratio k was studied. Effective function of orientation of fragments of PE molecular chains was calculated. The theoretical dependences of orientation function on draw ratio were shown to correlate with the corresponding experimental data. Thermo-physical properties of PE were well described by the model, according to which polymer drawing is accompanied by orientation of crystallites, in which fragments of PE molecular chains are oriented primarily along the principal drawing axis of crystallites. As a result, at low k , function of orientation of molecular chains is negative. With increasing k , breakdown of crystallites was described by exponential law. At low ($k < 1.5$) and high ($k > 2.5$) values of k , the exponents appeared to be quite different due to a somewhat complicated morphology of real polyethylenes.