

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОРИЕНТАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1998 г. Г. К. Ельяшевич*, А. Г. Козлов*, И. Т. Монева**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Институт полимеров Болгарской академии наук
1113 София, Болгария

Поступила в редакцию 01.07.97 г.

Принята в печать 22.10.97 г.

На основе измерений двойного лучепреломления исследованы процессы ориентации на разных стадиях формирования структуры пористых пленок полиэтилена – экструзии, отжига (в условиях, исключающих усадку образца) и одноосного растяжения (стадии порообразования). Получены угловые зависимости интенсивности проходящего света для образцов, характеризуемых различными значениями степени ориентации расплава λ_{ϕ} в процессе кристаллизации. На основе этих зависимостей рассчитаны величины двойного лучепреломления Δl для каждой стадии формирования структуры. Показано, что Δl всегда увеличивается с ростом λ_{ϕ} . Однако при отжиге увеличение ориентации (по сравнению с Δl , достигнутым на первой стадии процесса) практически не зависит от λ_{ϕ} , в то время как на третьей стадии одноосное растяжение отожженных образцов приводит к возрастанию Δl тем большему, чем больше λ_{ϕ} . Полученные результаты проанализированы с точки зрения структурных изменений в материале. Исследована также роль молекулярной массы полиэтилена в изменении Δl .

Процесс формирования структуры при деформации пористых систем включает в себя несколько стадий, так что получаемый материал образуется в результате сложных деформационных и тепловых воздействий [1]. На первой стадии процесса (экструзии) происходит кристаллизация при высокой скорости течения расплава, причем ориентация закристаллизованных образцов определяется кратностью растяжения расплава λ_{ϕ} .

Полученные пленки подвергали на второй стадии процесса отжигу вблизи температуры плавления полимера в условиях, исключающих усадку образца [2]. Отожженные образцы приобретают специфические механические свойства, характеризующиеся весьма высокими значениями обратной упругой деформации (десятки процентов), сопоставимыми с соответствующими значениями для эластомеров, в сочетании с высокими значениями модуля упругости (>1 ГПа), характерными для высокоориентированных систем. Такое сочетание механических свойств дает основание называть эти материалы жесткоэластическими [3, 4].

При одноосном растяжении жесткоэластических материалов на третьей стадии формируется пористая структура, которая стабилизируется с помощью термофиксации на последней, четвертой, стадии процесса. При определенных значе-

ниях параметров процесса формирования пористых структур они становятся проницаемыми для жидкостей и паров [1] и могут служить высокопроницаемыми микрофильтрационными мембранными.

Цель настоящей работы – определение величины ориентации для исходных (закристаллизованных на первой стадии), жесткоэластических и пористых образцов ПЭ и изменения этой величины при термических и деформационных воздействиях на каждой стадии формирования структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве метода исследования использовали трансмиссионный метод измерения ДЛП [5–7]. Исследуемый образец помещали между поляризатором и анализатором в оптической схеме поляризационного микроскопа ("Reichert", Австрия), снабженного фотоэлементом Ф55С (с чувствительностью 1.5×10^{-9} А) для измерения интенсивности проходящего света. Фотоэлемент выводили на прибор для непосредственного измерения интенсивности светового потока (цина деления 1 лк). Использовали монохроматический свет с длиной волны $\lambda = 4800$ Å.

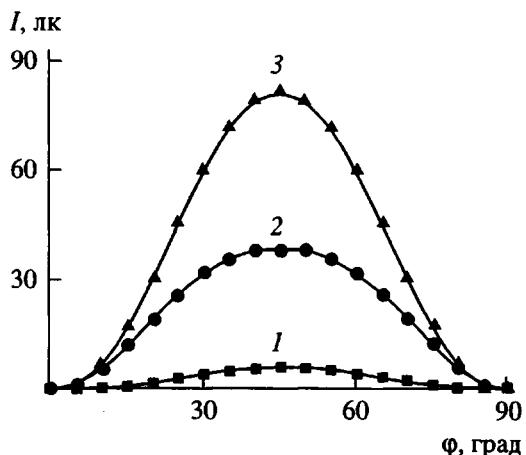


Рис. 1. Зависимость интенсивности проходящего света для исходного образца с $\lambda_\phi = 10.8$ (1) и отожженного (жесткоэластического) образца (2), а также для мембранных (3) от угла ϕ .

Для одноосно ориентированного двулучепреломляющего образца, помещенного между скрещенными поляроидами, интенсивность проходящего света I_ϕ определяется выражением

$$I_\phi = I_0 \sin^2 2\phi \sin^2 \delta / 2, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего линейно поляризованного света; ϕ – ориентационный угол между оптической осью образца и направлением поляризации света; δ – разность фаз обычного и необыкновенного лучей, которую вносит образец толщиной d , имеющий двулучепреломление Δn . Разность фаз δ можно записать в виде

$$\delta = 2\pi d \Delta n / \lambda \quad (2)$$

Комбинируя формулы (1) и (2), запишем выражение для расчета Δn по измеряемым экспериментально величинам

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{I_\phi}{I_0} \sin^2 2\phi} \quad (3)$$

Объектами исследования служили исходные (закристаллизованные при разных значениях λ_ϕ), жесткоэластические (отожженные) и пористые образцы пленок¹ линейного ПЭНД ($M_w = 1.4 \times 10^5$).

Для каждого исследуемого образца была получена угловая зависимость интенсивности проходящего света при повороте образца вокруг направления падающего луча. Измерения проводи-

ли в интервале углов 0° – 360° через 5° . На рис. 1 показаны угловые зависимости проходящего света для исходного (кривая 1), жесткоэластического (кривая 2) и пористого (кривая 3) образцов, закристаллизованных при $\lambda_\phi = 10.8$. Аналогичные зависимости были получены и для образцов с другими значениями λ_ϕ . В случае пористых образцов измерения интенсивности проводили в иммерсионной среде, которой являлось силиконовое масло с показателем преломления $n = 1.52$, близким к показателю преломления для ПЭ. Видно, что для всех трех кривых максимальная интенсивность проходящего света наблюдается под углом $\phi = 45^\circ$, т.е. направление преимущественной ориентации в исследованных пленках соответствует направлению оси экструзии (или растяжения), поэтому для дальнейших расчетов величины Δn выбирали значение интенсивности I_ϕ , соответствующее этому углу. Тогда формула (3) примет вид

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \left(\sqrt{\frac{I_\phi}{I_0}} \right) \quad (4)$$

Из рис. 1 также следует, что ориентация образца, определяемая величиной интенсивности прошедшего поляризованного света и характеризуемая при помощи Δn , увеличивается как при отжиге, так и на стадии формирования пористой структуры. Картина распределения интенсивности прошедшего света оказалась идентичной в каждом из четырех квадрантов, что свидетельствует об однородности расположения анизотропных элементов в объеме пленки. Увеличение ориентации образца на стадии отжига связано с тем, что отжиг проводили при фиксированных размерах образца в направлении, совпадающем с направлением ориентации в процессе кристаллизации. Эти условия, препятствующие усадке образца при отжиге, приводят к возникновению внутренних напряжений в образце, которые в свою очередь вызывают перемещение элементов структуры в направлении ориентации.

Возрастание ориентации на третьей стадии обусловлено ориентирующими деформационными воздействиями при одноосном растяжении жесткоэластических образцов (растяжение проводили при комнатной температуре) вдоль направления ориентации. Рассчитали значения Δn , соответствующие этим изменениям интенсивности проходящего света, для образцов, имеющих разные λ_ϕ , и построили зависимости этих значений Δn от λ_ϕ (рис. 2). Рисунок 2 показывает, что Δn увеличивается с ростом λ_ϕ на всех стадиях формирования структуры. Этот результат можно проанализировать на основе проведенных ранее исследований с помощью метода рентгеновского рассеяния под большими и малыми углами [2, 8].

¹ Получены в Институте высокомолекулярных соединений РАН. Все оптические измерения проводили в Институте полимеров Болгарской академии наук.

Исследования показали, что закристаллизованные образцы имеют ламеллярную структуру, так что ламели расположены параллельно друг другу и перпендикулярно направлению ориентации. Рентгеновский большой период составляет в исходных образцах 250 Å, а степень кристалличности образца равна 50%, причем эти величины и, следовательно, размер кристаллита не зависят от λ_{ϕ} .

Отжиг вблизи температуры плавления приводит к существенному возрастанию рентгеновского большого периода до 350 Å и степени кристалличности до 60% за счет вовлечения цепей из аморфной части в кристаллиты [9], так что значительная часть проходных цепей оказывается в той или иной степени натянутой. В то же время рентгеновские исследования показали, что изменения ориентации кристаллитов при отжиге не происходит: угол ориентации между нормалью к плоскости ламелей и направлением ориентации не изменяется, несколько уменьшается только угол разориентации, характеризующий разброс в степени ориентации, что свидетельствует об увеличении однородности в ориентации кристаллических элементов структуры. Это означает, что изменения Δn на стадии отжига обусловлены возрастанием степени ориентации цепей в аморфной фазе, которые становятся практически полностью натянутыми в результате трансформации кристаллической структуры при отжиге в случае фиксации концов образца.

На рис. 2 и 3 (кривая 1) видно также, что увеличение степени ориентации в процессе отжига практически не зависит от λ_{ϕ} . Это вполне понятно, поскольку параметры кристаллической структуры (размер кристаллита, степень кристалличности) и в исходных, и в отожженных образцах от λ_{ϕ} не зависят [8]: они определяются температурой кристаллизации на первой стадии формирования исходных образцов и температурой отжига на второй, которые были одинаковыми для всех образцов, полученных во всем интервале изменения λ_{ϕ} . Отсюда ясно, что и изменения в аморфной фазе, обусловленные перестройкой кристаллической структуры, оказываются не зависящими от λ_{ϕ} .

На третьей стадии процесса при одноосном растяжении жесткоэластического образца происходит раздвижение и изгиб ламелей, в результате чего в образце возникают разрывы сплошности (поры). Однако это сопровождается разрывом стягивающих ламели проходных цепей и образованием все большего числа новых натянутых соединений между ламелями. Этот процесс происходит тем более интенсивно, чем выше степень ориентации исходного образца. Такими явлениями может быть объяснено возрастание вклада в Δn на третьей стадии процесса (формирование

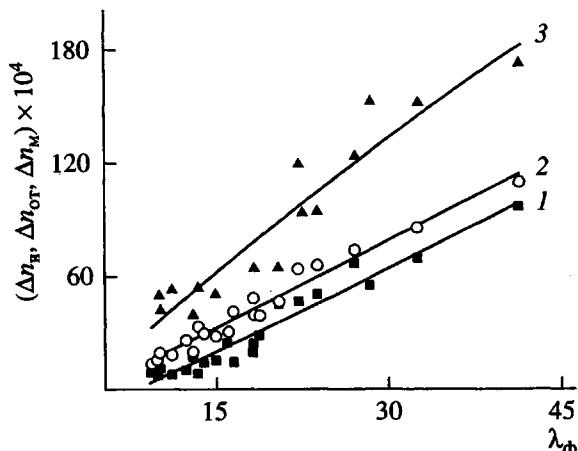


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления Δn для исходных (1) и отожженных (жесткоэластических) образцов (2), а также для мембранны (3) от кратности фильерной вытяжки λ_{ϕ} .

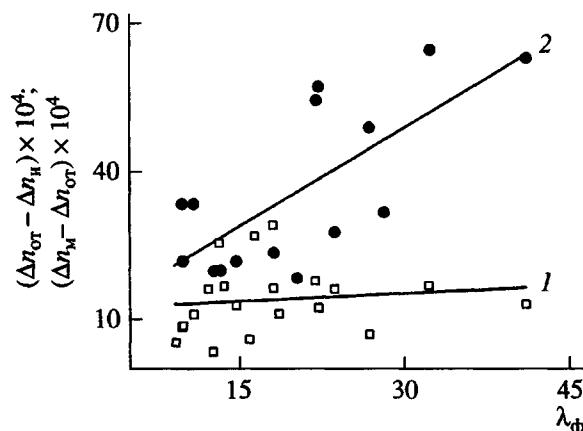


Рис. 3. Зависимость изменения двойного лучепреломления на стадии отжига (1) и на стадии одноосного растяжения (2) от кратности фильерной вытяжки λ_{ϕ} .

пористой структуры) с увеличением λ_{ϕ} (рис. 3, кривая 2). Некоторый разброс данных на рис. 3 может быть обусловлен обычными для экструдированных пленок факторами, такими как неоднородность вдоль и поперек направления экструзии, а также и специфическими для этого материала факторами, например, наличием замкнутых пор и других дефектов структуры. Отметим, что проницаемость пористых структур, измеренная с помощью фильтрационной ячейки, при значениях λ_{ϕ} , превышающих переключационный порог, также увеличивается с λ_{ϕ} [1].

Были также измерены Δn в зависимости от λ_{ϕ} для трех серий образцов ПЭНД, несколько различающихся по показателю текучести расплава

(в интервале от 1.7 до 3.0 г/10 мин). Характер зависимостей Δn от λ_s оказался одинаковым для всех исследованных серий образцов. Однако величины Δn оказались различными: они несколько понижаются с возрастанием показателя текучести расплава (т.е. с уменьшением M_w), что коррелирует с ходом зависимости проницаемости от M_w . Но интервал изменений M_w был слишком узок, чтобы можно было говорить о зависимости проницаемости (и степени ориентации) от ММ, а наблюдавшиеся значительно более низкие значения проницаемости для образцов ПЭНД с $M_w = 2.35 \times 10^5$ по сравнению с проницаемостью образцов всех трех серий, исследованных в данной работе, и ее зависимость от показателя текучести расплава позволяют предполагать, что проницаемость (и степень ориентации) имеет максимум на зависимости от ММ в указанном интервале изменения M_w .

Абсолютные значения Δn для исследованных нами образцов ПЭ соответствуют по порядку величины наблюдаемым значениям данного параметра для высокоориентированных систем из этого полимера [10], однако, не являются предельно достижимыми.

Представленные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с данными, получен-

ными для исследуемых образцов другими, в частности структурными методами [1–3, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельяшевич Г.К., Бицкий А.Э., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1175.
2. Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Розова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37. № 12. С. 2035.
3. Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 723.
4. Park I.K., Noether H.D. // Colloid Polym. Sci. 1975. V. 253. № 10. P. 824.
5. Рабек Я.Ф. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Ч. 2. С. 207.
6. Moneva I.T. // Oriented Polymer Materials. Heidelberg: Huthig and Wepf Verlag Zug, 1996. P. 241.
7. Moneva I.T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 1501.
8. Rosova E.Yu., Karpov E.A., Lavrentyev V.K., Elyashевич Г.К. // Twelfth Intern. Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Sorrento, Napoli, 1996. Extended Abstracts. P. 317.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1. Гл. 3.
10. Забицкий А. Теоретические основы формования волокон. М.: Химия, 1979. С. 242.

Study of Polyethylene Orientation in the Course of Porous Structure Formation

G. K. El'yashevich*, A. G. Kozlov*, and I. T. Moneva**

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences,
Sofia, 1113 Bulgaria

Abstract—Orientation of polyethylene films in various stages of porous structure formation, including extrusion, annealing (under conditions preventing shrinkage), and uniaxial extension (stage of pore formation) was studied using the optical birefringence method. The angular dependences of the transmitted light intensity were measured in samples with varied degree of melt orientation λ_s in the course of crystallization. On the basis of these measurements, the birefringence Δn was determined for each stage of the PE structure formation. The Δn values were found to grow with increasing λ_s . However, the increase in orientation attained in the stage of annealing (compared to Δn achieved in the first stage) is virtually independent of λ_s , whereas uniaxial drawing of annealed samples brings about the larger increment in Δn , the higher is the λ_s value. The results obtained are interpreted in terms of structural changes occurring in the material. The role of molecular mass of the polymer in the pattern of changes of Δn is investigated.