

УДК 541.64.539(199+3)

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СЛАБО ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА¹

© 2003 г. А. И. Слуцкер*, Л. А. Лайус**, И. В. Гофман**, В. Л. Гиляров*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

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

Поступила в редакцию 16.09.2002 г.

Принята в печать 02.12.2002 г.

В образцах ПЭ со степенями ориентационной вытяжки от 1 до 4.7 в области температур 220–320 К измерено обратимое термическое расширение как вдоль $\epsilon_{\parallel}(T)$, так и поперек $\epsilon_{\perp}(T)$ оси ориентации. Выявлено, что при монотонности $\epsilon_{\perp}(T)$ имеет место немонотонное изменение $\epsilon_{\parallel}(T)$. Переход от положительных к отрицательным значениям ϵ_{\parallel} происходит тем раньше, чем выше степень ориентации. Немонотонность зависимости $\epsilon_{\parallel}(T)$ объяснена результатом включения при расстекловывании ПЭ конформационного механизма расширения в аморфных областях ПЭ, при котором резко изменяется анизотропия расширения элементов объема полимера.

Цепное строение линейных полимеров порождает особенности их молекулярной динамики: анизотропию вибрационной динамики молекул, появление конформационной динамики при расстекловывании полимера. Эти особенности приводят к многообразию характера и механизмов термического расширения полимерных тел [1–3]. Так, для неориентированных полимеров характерен положительный коэффициент термического расширения (КТР), возрастающий при увеличении температуры полимера. Рост КТР обусловлен как квантовым размораживанием различных форм вибрационной динамики, так и размораживанием конформационной динамики [1]. Для ориентированных полимеров при высокой степени одноосной ориентации наблюдается, как правило, отрицательный КТР в продольном (вдоль оси ориентации) направлении при положительном КТР в поперечном [1]. При этом также абсолютная величина КТР в обоих направлениях увеличивается с повышением температуры.

Если понимание природы термического расширения высокоориентированных полимеров в

значительной мере достигнуто [1], то для полимеров с малыми степенями ориентации результатов существенно меньше. А именно при таких (небольших) степенях ориентации наблюдаются нетривиальные и интересные закономерности термического расширения [4, 5].

Задача настоящей работы – исследование термического расширения ПЭ при вариации степени ориентации образцов в области невысоких значений степени ориентационной вытяжки.

При анализе результатов привлекались данные по термическому расширению кристаллов ПЭ в широкой области температур и по расширению аморфных полимеров.

Для подчеркивания специфики расширения гибкоцепного аморфно-кристаллического полимера (например, ПЭ) приводятся данные по термическому расширению жесткоцепного полимера при вариации степени его ориентации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

При исследовании ПЭ исходными являлись неориентированные образцы цилиндрической формы диаметром 3 мм из ПЭНП со степенью кристалличности ~40%. Образцы подвергали ориентацион-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-064a).

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru (Слуцкер Александр Ильич).

ной вытяжке при 370 К до степени удлинения $\lambda = 1.8, 2.0, 2.3, 2.6, 3.6$ и 4.7 . Образцы имели следующие размеры: вдоль оси ориентации 50 мм, в поперечном направлении – от 3 до 1.4 мм в зависимости от λ .

Для жесткоцепного полимера поли-4,4'-оксидифениленпиромеллитимида (ПМ) образцами служили пленки с $\lambda = 1.0, 1.5$ и 2.1 .

Методика измерения

Термическое расширение измеряли на лабораторной установке с чувствительностью по деформации образцов 3 мкм. Определяли значение относительного расширения $\varepsilon(T) = \Delta l(T)/l_0$, где l_0 – размер образца при начальной температуре, $\Delta l(T)$ – изменение размера образца с ростом температуры как в продольном (вдоль оси ориентации) – $\varepsilon_{\parallel}(T)$, так и в поперечном направлении – $\varepsilon_{\perp}(T)$.

Температурный интервал выбирали таким, чтобы при нагревании образцов обеспечивалась обратимость термической деформации (отсутствие усадки). Интервал исследованных температур составлял 220–320 К для ПЭ и 293–500 К для ПМ.

Данные о термическом расширении решетки кристаллитов полимеров (в продольном и в поперечном направлениях) получали из результатов рентгенодифракционных измерений по угловому сдвигу рефлексов (меридиональных и экваториальных) при изменении температуры на установке ДРОН-1.0 при фильтрованном излучении CuK_{α} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны примеры температурной зависимости продольного расширения образцов ПЭ разной степени ориентации. Подчеркнем, что приведенные здесь и далее зависимости $\varepsilon_{\parallel}(T)$ полностью обратимы по температуре, т.е. усадочные явления отсутствуют. Из рис. 1 видно, что для неориентированного образца ($\lambda = 1$) происходит монотонное (хотя и слегка нелинейное) нарастание положительного расширения с ростом температуры. Для образцов с $\lambda = 2.0$ и 4.7 наблюдается немонотонное изменение расширения: при достижении некоторых температур положительное продольное расширение проходит через максимум и для $\lambda = 4.7$ переходит в отрицательное.

На рис. 2 показаны зависимости расширения ПЭ в более узком температурном интервале, но для большего набора степеней вытяжки с данными

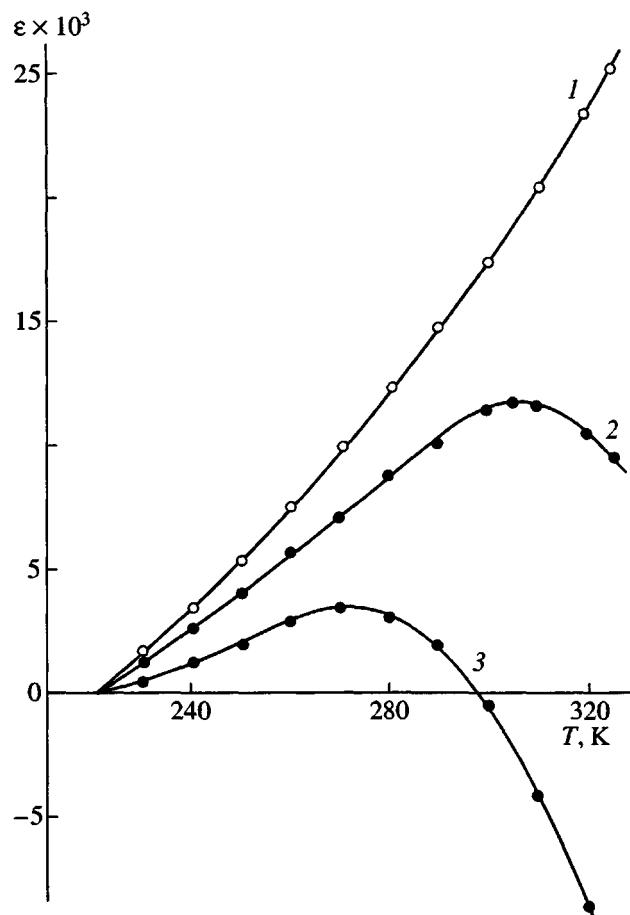


Рис. 1. Термическое расширение образцов ПЭ: 1 – неориентированный ($\lambda = 1$), 2, 3 – образцы с $\lambda = 2$ (2) и 4.7 (3). Кривые 2 и 3 относятся к расширению вдоль оси ориентации.

ми не только по продольному ε_{\parallel} , но и по поперечному ε_{\perp} расширению. Здесь виден тот же (как и на рис. 1) немонотонный характер продольного расширения. В поперечном направлении наблюдается монотонное нарастание расширения с температурой. При этом нарастание расширения усиливается с увеличением степени ориентации ПЭ.

Таким образом, наиболее интересным результатом представляется немонотонность по температуре (вплоть до изменения знака) продольного расширения ПЭ при невысоких степенях ориентации. Подобные особенности продольного расширения ориентируемых гибкоцепных аморфнокристаллических полимеров наблюдались и ранее [4, 5].

Причины немонотонного хода продольного расширения слабо ориентированных аморфно-

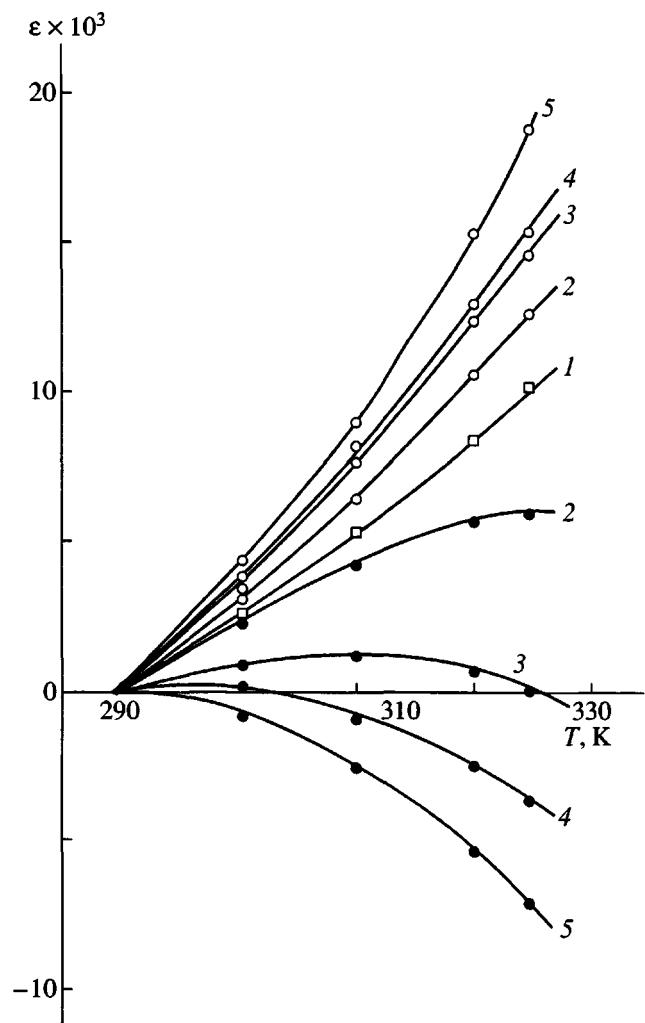


Рис. 2. Продольное (темные кружки) и поперечное (светлые) термическое расширение образцов ПЭ: 1 – неориентированный образец ($\lambda = 1$), 2–5 – образцы с $\lambda = 1.8$ (2), 2.3 (3), 2.6 (4) и 3.6 (5).

кристаллических полимеров обсуждались в работе [5]. Для объяснения этого эффекта был сделан целый ряд допущений, но предлагаемое объяснение оказалось весьма сложным и ненаглядным, так что трудно было выделить главную причину немонотонности зависимости $\varepsilon_{\parallel}(T)$.

В настоящей работе предлагается более простое и наглядное объяснение, ключевым в котором является учет особенностей анизотропии термического расширения кристаллов и расстеклованных аморфных областей в ПЭ. Для этого привлекаются данные о термическом расширении кристаллов ПЭ [3, 6].

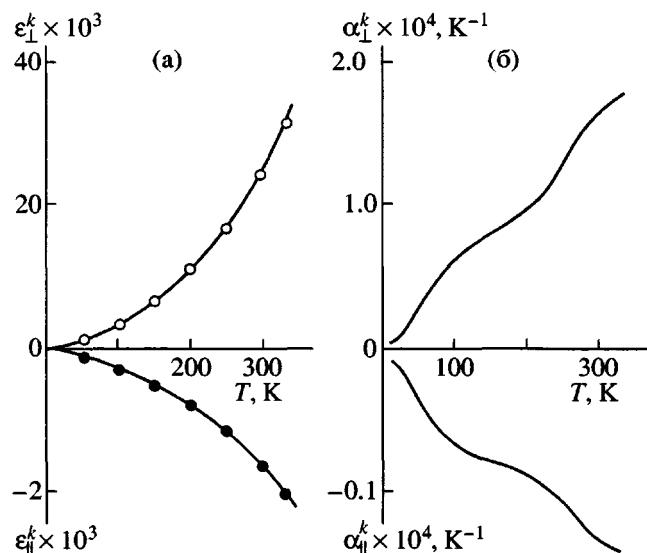


Рис. 3. Термическое расширение кристалла ПЭ: а – продольное ($\varepsilon_{\parallel}^k$) и поперечное (ε_{\perp}^k) расширение; б – продольный (α_{\parallel}^k) и поперечный (α_{\perp}^k) КТР.

На рис. 3 представлены температурные зависимости продольного $\varepsilon_{\parallel}^k$ и поперечного ε_{\perp}^k расширения кристаллов ПЭ. По этим данным получены температурные зависимости КТР ($\alpha = d\varepsilon/dT$) в продольном α_{\parallel}^k и поперечном α_{\perp}^k направлениях (рис. 3б). Видно, что зависимости $\alpha_{\parallel}^k(T)$ и $\alpha_{\perp}^k(T)$ резко различаются по знаку и величинам α . Отрицательный знак α_{\parallel}^k (мембранный эффект [7]) объясняется доминированием поперечных колебаний цепных молекул в кристалле [1, 7–9]. Эти же колебания вызывают положительное поперечное расширение как следствие ангармонизма межмолекулярного взаимодействия. Рост величины α_{\parallel}^k и α_{\perp}^k с температурой обусловлен постепенным квантовым размежеванием поперечных колебаний (сначала – торсионных, затем – изгибных) [8, 9]. Продольные колебания в области 0–300 К практически не возбуждены в силу их высокой (~1000 K) характеристической температуры [1]. Таким образом, термическое расширение кристаллов ПЭ вызвано только вибрационной динамикой молекул с ее квантовыми особенностями.

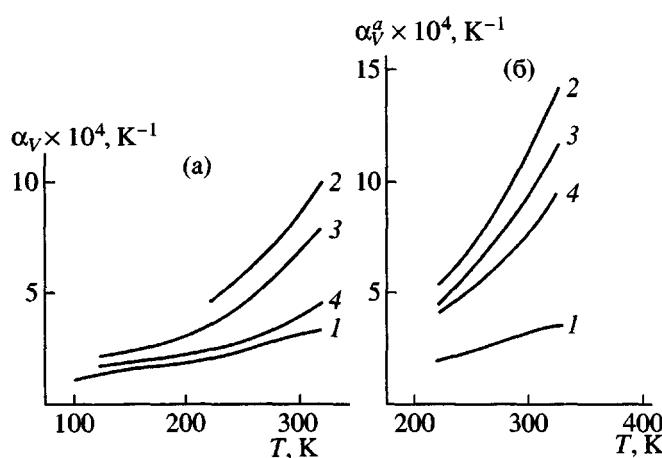


Рис. 4. Объемные КТР полиэтилена: а – кристалл и образцы, б – кристалл и аморфные области в образцах. 1 – кристалл, 2 – неориентированный образец (по данным рис. 1), 3, 4 – неориентированный образец (по данным [5]).

Данные рис. 3б позволяют найти температурную зависимость объемного КТР кристалла ПЭ (α_V^k)

$$\alpha_V^k(T) = 2\alpha_{\perp}^k(T) + \alpha_{\parallel}^k(T),$$

которая показана на рис. 4а.

Если бы образец ПЭ (как неориентированный, так и ориентированный) состоял только из кристаллитов (т.е. объемная степень кристалличности $\chi = 100\%$), то объемный КТР образца α_V должен был бы равняться α_V^k . Проведем сравнение объемного КТР образцов $\alpha_V(T)$ с объемным КТР кристаллов для неориентированного ПЭ. Для этого найдем линейный КТР неориентированного ПЭ путем дифференцирования зависимости 1 на рис. 1, т.е. $\alpha(T) = d\varepsilon(T)/dT$ (приведен на рис. 6, кривая 1). Тогда объемный КТР изотропного ПЭ $\alpha_V(T) = 3\alpha(T)$ (рис. 4а, кривая 2). Кроме этого на рис. 4а показаны зависимости $\alpha_V(T)$ для неориентированных образцов ПЭ с объемными степенями кристалличности 0.42 и 0.81, взятые из работы [5].

Видно, что зависимость $\alpha_V(T)$ для образцов ПЭ проходит выше и круче, чем $\alpha_V^k(T)$, особенно для образцов с невысокой степенью кристалличности. Для образца с $\chi = 0.81$ значения α_V , хотя и пре-

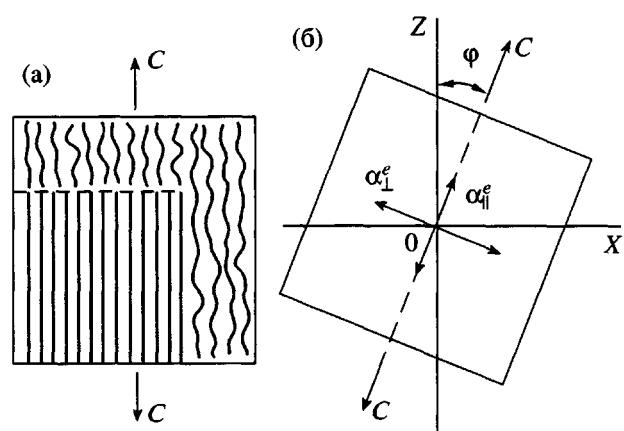


Рис. 5. Схема элемента объема аморфно-кристаллического полимера (а) и схема расположения элемента объема в полимерном теле (б).

вышают α_V^k при тех же температурах, но не столь значительно.

Данные рис. 4а иллюстрируют известное положение о том, что в полимере КТР аморфных областей значительно превышает КТР кристаллов [1].

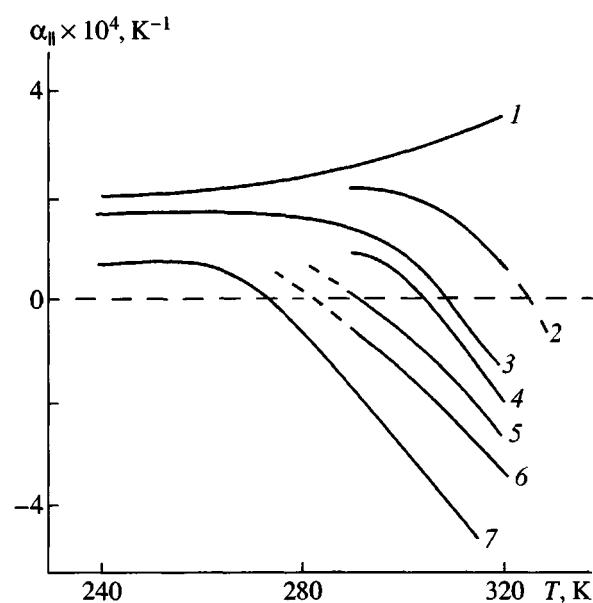


Рис. 6. Продольные КТР образцов ПЭ различной степени ориентации λ (получены по данным рис. 1, 2). 1 – неориентированный образец ($\lambda = 1$), 2–7 – образцы с $\lambda = 1.8$ (2), 2.0 (3), 2.3 (4), 2.6 (5), 3.6 (6) и 4.7 (7).

Собственный объемный КТР аморфной составляющей полимера α_V^a можно оценить, пользуясь аддитивным выражением

$$\alpha_V = \alpha_V^k \chi + \alpha_V^a (1 - \chi) \quad (1)$$

Результаты расчета $\alpha_V^a(T)$ по данным рис. 4а с использованием выражения (1) приведены на рис. 4б в сравнении с $\alpha_V^k(T)$. Для образцов, исследованных в настоящей работе, принято $\chi = 0.4$.

Расхождению зависимостей $\alpha_V^a(T)$ для разных образцов ПЭ не следует в данном случае придавать существенного значения ввиду приближенности оценки α_V^a .

Видно, что $\alpha_V^a(T)$ существенно превосходят значения $\alpha_V^k(T)$, причем это различие резко возрастает с повышением температуры. Нарастание $\alpha_V^a(T)$ интенсифицируется выше 200 К, т.е. после начала расстекловывания ПЭ (температура стеклования ПЭ ~ 150 К [1]), т.е. усиливающееся нарастание объемного КТР аморфных областей ПЭ происходит по мере возрастания интенсивности конформационной динамики.

Причины повышенного по сравнению с α_V^k значения α_V^a в области $T \sim 100$ К, когда еще доминирует вибрационная динамика, требуют самостоятельного обсуждения.

В данной работе основное внимание уделено тепловому поведению аморфной составляющей ПЭ в расстеклованном состоянии (в области 250–320 К). Оценки значений объемного КТР $\alpha_V(T)$ для образцов ПЭ с разной степенью ориентации, проведенные по данным рис. 2 и взятые из работы [5], приводят к результатам, близким к зависимостям $\alpha_V(T)$ для неориентированного ПЭ. Как видно из рис. 1, немонотонный ход продольного расширения ориентированных образцов ПЭ $\epsilon_{||}(T)$ эффективно проявляется именно при расстекловывании. Это позволяет заключить, что не только резкое нарастание объемного КТР с температурой, но и немонотонность зависимости $\epsilon_{||}(T)$ также связана с расстекловыванием ПЭ. Однако

объяснить эту немонотонность просто возрастанием объемного КТР вряд ли возможно.

Поэтому следует обратиться к более детальному рассмотрению термического расширения элементов объема полимерного тела, а именно, к учету анизотропии расширения элементов объема.

Как показано в работах [1, 6], видно из рис. 3 и уже отмечалось выше, термическое расширение кристалла отличается резкой анизотропией. Количественным выражением этой анизотропии может служить отношение $\alpha_{||}^k/\alpha_{\perp}^k$. Величина этого отношения определена из данных рис. 3б. Оказалось, что $\alpha_{||}^k/\alpha_{\perp}^k \approx -0.08$ при всех температурах.

Таким образом, для кристалла ПЭ показатель анизотропии мал по абсолютной величине и, что важно подчеркнуть, практически постоянен во всем интервале температур 0–320 К.

Иначе обстоит дело для аморфной составляющей. Как следует из анализа рентгеновской дифракции на аморфных полимерах (“аморфного гало”), структура аморфного полимера не является системой совершенно хаотически “перепутанных” цепных молекул, а состоит из областей (доменов) внутри которых участки молекул расположены параллельно (разумеется, очень приблизительно) друг другу. Продольные (вдоль оси молекул) и поперечные размеры таких областей составляют несколько нанометров [10].

Итак, элементы объема аморфного полимера могут рассматриваться как весьма отдаленное, но все же подобие кристаллита с выделенными продольным (вдоль оси молекул) и поперечным направлениями. Тогда и для этих элементов объема аморфных полимеров можно ввести понятие продольного $\alpha_{||}^a$ и поперечного α_{\perp}^a термического расширения.

Полагаем, что в стеклообразном состоянии полимера, когда доминирует вибрационная динамика, “аморфные” элементы по характеру термического расширения (величине и анизотропии) не будут сильно отличаться от кристаллических.

При расстекловывании вступает в действие новый механизм расширения – конформационный. Происходящее с ростом температуры увеличение концентрации гош-конформеров, более коротких,

чем транс-конформеры, вызывает уменьшение осевой длины молекул (отрицательное продольное расширение доменов) и соответствующее увеличение средних поперечных размеров молекул (положительное поперечное расширение доменов) [2].

Для ряда аморфных полимеров путем комбинации дилатометрических и рентгенодифракционных измерений были оценены продольные α_{\parallel}^a и поперечные α_{\perp}^a КТР элементов их объема [11].

Оказалось, что по мере расстекловывания полимеров продольные и поперечные КТР элементов объема возрастают и достигают следующих значений:

$$\alpha_{\parallel}^a \approx -(15-20) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{и } \alpha_{\perp}^a \approx (10-15) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

Поскольку для кристаллитов ПЭ при $T = 300$ К величины $\alpha_{\parallel}^k = -0.12 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_{\perp}^k = 1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, значения КТР аморфных областей в продольном направлении на ~ 2 порядка, а в поперечном – на ~ 1 порядок больше, чем для кристаллитов.

Особенно важно подчеркнуть, что показатель анизотропии расширения “аморфных” элементов объема возрастает и достигает значений $\alpha_{\parallel}^a/\alpha_{\perp}^a \sim -1$. Таким образом, данный показатель, оставаясь таким же отрицательным, как и для полимерного кристалла, приходит к величинам, существенно (на ~ 1 порядок) большим, чем для кристалла.

Именно это обстоятельство позволяет объяснить немонотонный ход продольного расширения ПЭ и зависимость момента наступления немонотонности от степени ориентации.

Схему элементов объема аморфно-кристаллического полимера (каким является ПЭ) представим, как показано на рис. 5а.

Отметим, что “квазипараллельность” молекул в аморфных областях, которая в аморфных полимерах вызывалась естественной выгодой более плотной упаковки [10], в аморфно-кристаллическом полимере должна только усиливаться ввиду “прилегания” и “стыковки” молекул с границами кристаллитов.

Для простоты, претендую лишь на качественное рассмотрение, будем считать показанные на рис. 5а сечения всего элемента и кристаллита в нем квадратными. Тогда при объемной степени кристалличности χ линейная степень кристалличности (по всем трем направлениям) составит $q = \chi^{1/3}$. Так, если $\chi \approx 0.4$ (что приблизительно отвечает исследуемому ПЭ), то $q \approx 0.75$.

Обозначив, как и раньше, α_{\parallel}^k и α_{\parallel}^a – продольные, а α_{\perp}^k и α_{\perp}^a – поперечные линейные КТР кристаллической и аморфной областей соответственно, получим для всего элемента объема продольный линейный КТР

$$\alpha_{\parallel}^e = q\alpha_{\parallel}^k + (1-q)\alpha_{\parallel}^a$$

и поперечный линейный КТР

$$\alpha_{\perp}^e = q\alpha_{\perp}^k + (1-q)\alpha_{\perp}^a$$

Показатель анизотропии КТР всего элемента объема при $q = 0.75$ имеет следующий вид:

$$\frac{\alpha_{\parallel}^e}{\alpha_{\perp}^e} = \frac{3\alpha_{\parallel}^k + \alpha_{\parallel}^a}{3\alpha_{\perp}^k + \alpha_{\perp}^a}$$

Можно полагать, что в застеклованном полимере

$$\alpha_{\parallel}^a \sim \alpha_{\parallel}^k, \quad \alpha_{\perp}^a \sim \alpha_{\perp}^k$$

Тогда при низких температурах $\alpha_{\parallel}^e/\alpha_{\perp}^e \sim \alpha_{\parallel}^k/\alpha_{\perp}^k \sim -0.1$.

По мере расстекловывания α_{\parallel}^a и α_{\perp}^a возрастают и все более превышают значения α_{\parallel}^k и α_{\perp}^k . Поскольку же, как указано выше, α_{\parallel}^a и α_{\perp}^a сопоставимы по величине (в отличие от $\alpha_{\parallel}^k \ll \alpha_{\perp}^k$), с ростом температуры и переходом в расстеклованное состояние показатель анизотропии элемента объема, т.е. отношение $\alpha_{\parallel}^e/\alpha_{\perp}^e$, оставаясь отрицательным, возрастает по величине, стремясь к значению ~ -1 .

Таким образом, можно заключить, что после прохождения температуры стеклования все более существенную роль начинает играть отрица-

Связь температуры смены знака продольного КТР с ориентацией кристаллитов в ПЭ

λ	Φ_m , град	$(\alpha_{ }^e/\alpha_{\perp}^e)_{\alpha_{ }=0} = -\operatorname{tg}\phi_m$	$T_{\alpha_{ }=0}$, К
1.8	19	-0.34	324
2.0	18	-0.32	310
2.3	16	-0.28	305
2.6	15	-0.27	290
3.6	11.5	-0.20	282
4.7	9	-0.16	272

тельное продольное расширение (т.е. сокращение) элемента объема.

Перейдем теперь к полимерному телу как к системе, собранной из элементов объема. Выделим в теле некоторое направление 0Z и рассмотрим элемент объема, продольная ось которого составляет с направлением 0Z угол ϕ .

Имея в виду описание ситуации на качественном уровне, ограничимся для простоты рассмотрением плоской модели (рис. 5б). Тогда составляющая КТР элемента по оси 0Z

$$\alpha_z^e = \alpha_{\perp}^e \sin \phi + \alpha_{||}^e \cos \phi = \alpha_{\perp}^e \sin \phi \left(1 + \frac{\alpha_{||}^e}{\alpha_{\perp}^e} \frac{1}{\operatorname{tg} \phi} \right), \quad (2)$$

а в ортогональном направлении – по оси 0X

$$\alpha_x^e = \alpha_{\perp}^e \cos \phi + \alpha_{||}^e \sin \phi = \alpha_{\perp}^e \sin \phi \left(1 + \frac{\alpha_{||}^e}{\alpha_{\perp}^e} \operatorname{tg} \phi \right) \quad (3)$$

Выражение (2) позволяет объяснить немонотонные температурные зависимости $\epsilon_{||}(T)$ для образцов ПЭ с разной степенью ориентации. На рис. 6 представлены температурные зависимости продольных КТР, полученные из данных рис. 1 и 2. Немонотонность зависимостей $\epsilon_{||}(T)$ проявляется на зависимостях $\alpha_{||}(T)$ в виде перехода от положительных величин $\alpha_{||}$ к отрицательным с прохождением через значение $\alpha_{||}(T) = 0$.

Таким образом, требуется выяснить условия изменения знака $\alpha_{||}(T)$.

Примем направление ориентации (вытяжки) полимера за ось Z на рис. 5б. Тогда угол ϕ на этом рисунке можно приближенно трактовать как средний угол разориентации С-осей элементов объема полимера. Для ориентированного аморф-

но-кристаллического полимера этот угол, естественно, близок к среднему углу разориентации кристаллитов.

При таком рассмотрении можно принять продольный КТР полиэтилена равным составляющей КТР элемента объема по оси 0Z, т.е. $\alpha_{||} = \alpha_z^e$ и $\alpha_{\perp} = \alpha_x^e$.

Поскольку величина $\alpha_{\perp}^e \sin \phi$ в выражении (2) положительна, то знак $\alpha_{||}$ определяется знаком второго сомножителя (в скобках). Условию перехода $\alpha_{||}$ от положительных значений к отрицательным, т.е. условию $\alpha_{||} = 0$, отвечает равенство

$$1 + \frac{\alpha_{||}^e}{\alpha_{\perp}^e} \frac{1}{\operatorname{tg} \phi} = 0$$

Отсюда

$$\left(\frac{\alpha_{||}^e}{\alpha_{\perp}^e} \right)_{\alpha_{||}=0} = -\operatorname{tg} \phi \quad (4)$$

Смысл равенства (4) заключается в том, что $\alpha_{||}(T)$ проходит через нуль (а, соответственно, $\epsilon_{||}(T)$ – через максимум), когда показатель анизотропии расширения элемента объема, возрастая с температурой, достигает значения, равного тангенсу среднего угла разориентации. Отсюда следует, что чем выше ориентация полимера (чем меньше средний угол разориентации), тем раньше по температуре наступает максимум в зависимостях $\epsilon_{||}(T)$. Именно это и наблюдается на рис. 1 и 2.

Проведем некоторые приближенные количественные оценки. Рентгенодифракционные измерения азимутального размытия экваториальных рефлексов ориентированного полимера позволяют определить средний угол разориентации кристаллитов Φ_m для различных значений ориентационного удлинения λ [12]. Оценочные значения Φ_m для исследованных образцов ПЭ представлены в таблице. Здесь же приведены показатели анизотропии расширения элементов объема, найденные по выражению (4) и отвечающие $\alpha_{||} = 0$, а также температуры, при которых $\alpha_{||} = 0$. Из таблицы видна зависимость показателя анизотропии термического расширения элементов объема ПЭ от

температуры, а именно – монотонный рост величины показателя с повышением температуры.

Разумеется, количественные оценки показателя анизотропии элементов объема ПЭ и его изменения с температурой являются весьма приближенными (поскольку оценки производили на основе плоской, а не объемной модели). Тем не менее, результаты этих оценок представляются достаточно реалистичными, а предлагаемое объяснение немонотонной зависимости продольного расширения ПЭ от температуры – достаточно обоснованным.

Что касается поперечного расширения этих же образцов, то, как видно из выражения (3) для α_{\perp} , в данном диапазоне изменения температуры (до 320 К), углов разориентации ($\sim 9^\circ$ – 19°) и показателя анизотропии расширения (до -0.34) знак α_{\perp} остается положительным. Это означает монотонность нарастания $\alpha_{\perp}(T)$ с температурой, что и наблюдается экспериментально (рис. 2).

Для неориентированного полимера можно, чисто качественно, ввиду использования плоской, а не объемной модели (рис. 5), применить выражения (2) и (3), положив $\phi_m \sim 45^\circ$ и $\operatorname{tg} \phi_m = 1$. Тогда

$$\alpha = \alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp} = 0.7 \alpha_{\perp}^e (1 + \alpha_{\parallel}^e / \alpha_{\perp}^e)$$

Точное выражение для реального трехмерного неориентированного полимера имеет вид

$$\alpha = \frac{1}{3} \alpha_v^e = \frac{1}{3} (2\alpha_{\perp}^e + \alpha_{\parallel}^e) = \frac{2}{3} \alpha_{\perp}^e \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha_{\parallel}^e}{\alpha_{\perp}^e} \right)$$

В обоих случаях в том же диапазоне изменения показателя анизотропии расширения знак линейного КТР остается положительным. Это соответствует результатам измерения КТР неориентированного ПЭ (рис. 1).

Итак, основным результатом работы является заключение о том, что немонотонное по температуре продольное расширение образцов ПЭ при невысоких степенях ориентационной вытяжки обусловлено постепенным размораживанием конформационной динамики (расстекловыванием аморфных областей), вызывающим достаточно сильное изменение анизотропии термического расширения элементов объема ПЭ.

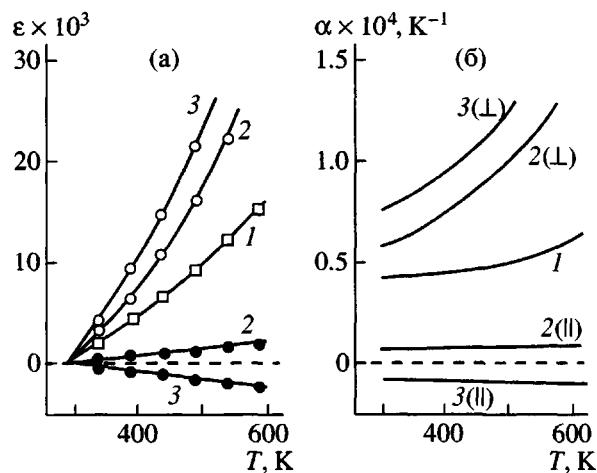


Рис. 7. Термическое расширение жесткоцепного полимера ПМ: а – продольное (темные кружки) и поперечное (светлые) расширение образцов, б – продольный α_{\parallel} и поперечный α_{\perp} КТР образцов. 1 – неориентированный образец ($\lambda = 1$), 2, 3 – образцы с $\lambda = 1.5$ (2) и 2.0 (3).

В подтверждение такого заключения о роли конформационной динамики можно привести данные по влиянию степени ориентации на термическое расширение жесткоцепного полимера (ПМ), где в исследованном диапазоне температуры имеет место только вибрационная динамика, а конформационная динамика не возникает.

На рис. 7а представлены температурные зависимости продольного и поперечного расширения образцов ПМ. Все зависимости являются монотонными по температуре, т.е. здесь, несмотря на значительно более широкий, чем для ПЭ, диапазон температуры, присущие ПЭ особенности продольного расширения не наблюдаются.

Температурные зависимости КТР, полученные из наклонов зависимостей $\varepsilon(T)$, показаны на рис. 7б. Видно, что величина КТР плавно нарастает с повышением температуры.

Для образцов ПМ значения объемного КТР во всей области температуры составляют $\alpha_v \sim (1.5-2) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, что практически совпадает со значением $\alpha_v \sim 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ кристаллитов в близких к ПМ по структуре жесткоцепных полимерах – поли-*n*-фенилентерефталамиде и полиамидобензимидазоле [13]. В этом также проявляется резкое отличие от ПЭ, у которого объемный КТР образцов значительно превышал КТР кристалли-

тов (особенно – при расстекловывании ПЭ). Близость значений α_V и α_V^k для ПМ означает, что расширение во всей температурной области обусловлено только вибрационной динамикой молекул при отсутствии конформационной динамики. В связи с этим для ПМ немонотонность продольного расширения не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
2. Слуцкер А.И., Лайус Л.А., Гофман И.В., Гиляров В.Л., Поликарпов Ю.И. // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 7. С. 1327.
3. Слуцкер А.И., Веттегрен В.И., Гиляров В.Л., Дадобаев Г., Кулик В.Б., Титенков Л.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1168.
4. Gibson A.G., Ward I.M. // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 1838.
5. Choi C.L., Chen F.C., Young K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 2. P. 335.
6. Дадобаев Г., Слуцкер А.И. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 7. С. 1936.
7. Лишиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 22. № 4. С. 475.
8. Chen F.C., Choi C.L., Wong S.P., Young K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 971.
9. Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Дадобаев Г., Лайус Л.А., Гофман И.В., Поликарпов Ю.И. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 5. С. 923.
10. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
11. Слуцкер А.И., Филиппов В.Э. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2386.
12. Громов А.Е., Слуцкер А.И. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 8. С. 2185.
13. Слуцкер А.И., Лайус Л.А., Гиляров В.Л., Гофман И.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1543.

Specific Features of Thermal Expansion of a Weakly Oriented Polyethylene

A. I. Slutsker*, L. A. Laius**, I. V. Gofman**, and V. L. Gilyarov*

* Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

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

Abstract—For PE samples with draw ratios varying from 1 to 4.7 at temperatures from 220 to 320 K, a reversible thermal expansion along ϵ_{\parallel} and perpendicular ϵ_{\perp} to the orientation axis was measured. As was found, when the $\epsilon_{\perp}(T)$ dependence is monotonic, changes in $\epsilon_{\parallel}(T)$ appear to be nonmonotonic. The higher the degree of orientation, the earlier the transition from positive to negative values of ϵ_{\parallel} occurs. A nonmonotonic character of the $\epsilon_{\parallel}(T)$ dependence may be explained by the fact that, upon glass transition of PE to its rubbery state, the conformational mechanism of thermal expansion in amorphous regions of PE comes into play; in this case, the anisotropy of thermal expansion of structural elements in polymer volume dramatically changes.