

УДК 541.64:539(2+3)

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ  
НАПРЯЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА**

***Г. М. Бартенев, | А. П. Бучихин |, А. Л. Ванин,  
Н. М. Лялина, В. А. Тихомиров, А. Д. Щиганов***

В данной работе показано, что релаксация напряжений в ПЭ высокого давления, полученным в трубчатом реакторе (ПЭТ), характеризуется четырьмя процессами, а в ПЭ, полученным в автоклавном реакторе (ПЭА), — тремя, и структура последнего содержит более однородный набор кинетических единиц. Процессы релаксации обусловлены перестройкой структуры полиэтилена различной степени упорядоченности, причем величина энергии активации характеризует степень упорядоченности структуры. Структура ПЭА, в отличие от ПЭТ, характеризуется существенно меньшей концентрацией и большиими размерами микродефектов вследствие больших границ раздела упорядоченных областей. Сочетание двух различных методов — аннигиляции позитронов и релаксационной спектрометрии — позволяет сделать заключение, что ПЭА имеет более однородную структуру, чем ПЭТ. Поэтому обнаруженный эффект спонтанной релаксации наблюдается для ПЭА при более низкой температуре, чем для ПЭТ.

Цель настоящей работы — установить взаимосвязь процессов релаксации напряжений в полиэтилене с его структурой, определяемой прямым количественным методом — методом аннигиляции позитронов.

Согласно современным представлениям [1—5], в кристаллических полимерах места скопления дефектов в кристаллической матрице выполняют роль аморфных участков. Степень дефектности в полимерных кристаллах настолько велика, что можно говорить о количественном соотношении упорядоченных и неупорядоченных частей полимера.

Нами исследован ПЭ высокого давления двух марок ПЭА (автоклавный реактор) и ПЭТ (трубчатый реактор). Согласно рентгеноструктурным исследованиям, степень кристалличности полиэтиленов одинакова. Длительные кривые релаксации напряжений измеряли на релаксометре в интервале температур от 20 до 100° при деформации растяжения  $\epsilon = 20\%$ .

Обработку экспериментальных данных по релаксации напряжений проводили графическим методом Тобольского — Мураками и Бартенева — Брюханова [6—8]. При этом кривая релаксации напряжений при комнатной температуре для ПЭТ описывается суммой четырех экспонент, а для ПЭА — трех с характерными временами релаксации  $\tau_i$  (табл. 1).

Начиная с 60° и выше, промежуточное время релаксации ПЭА  $\tau_2$  вырождается; при 90° для ПЭА при растяжении до заданной деформации напряжение падало сразу до нуля без разрушения образца, что наблюдалось и для ПЭТ при 100°. Это явление спонтанной релаксации наблюдалось ранее для невулканизированного натурального каучука [7—10] и обусловлено ориентацией кристаллического полимера.

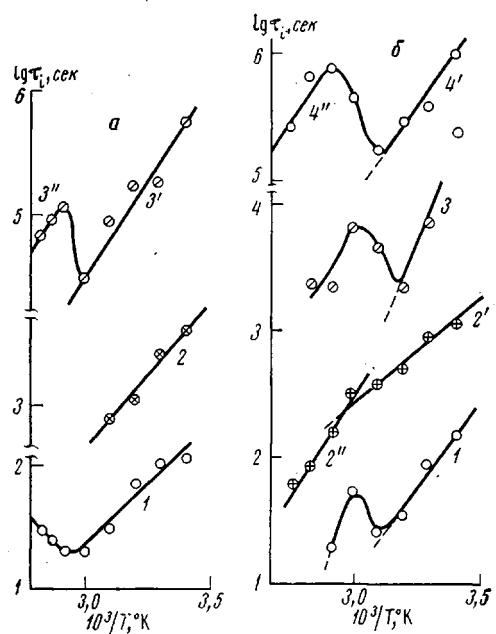
Для ПЭТ при 80° кривая релаксации описывается суммой трех экспонент  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ , так как при высоких температурах время релаксации  $\tau_1$  становится значительно меньше, чем время эксперимента. При 90° для

ПЭТ кривая релаксации характеризуется двумя временами релаксации  $\tau_2$  и  $\tau_4$ , время  $\tau_3$  вырождается.

Для рассмотрения механизмов релаксации напряжения оценим энергию активации элементарных процессов релаксации. Известно, что время релаксации выражается формулой

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT}, \quad (1)$$

где  $B_i$  — предэкспоненциальный коэффициент и  $U_i$  — энергия активации  $i$ -го процесса релаксации,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Для определения энергии активации  $U_i$  отдельных релаксационных процессов медленной стадии по формуле (1) необходимо знать коэффициент  $B_i$ . Так как значение  $B_i$  неизвестно для медленных процессов, то определяли температурный коэффициент времени релаксации процессов  $\alpha_i = d(\ln \tau_i)/d(1/kT)$ . Если в рассматриваемом температурном интервале энергия активации не зависит от температуры, то температурный коэффициент  $\alpha_i$  совпадает по значению с энергией активации  $U_i$ . Температурный коэффициент времени релаксации отдельных процессов определялся из тангенса угла наклона кривых зависимостей  $\lg \tau_i = f(1/T)$  с использованием формулы (1), представленных на рисунке. Эти зависимости обнаруживают отклонение от линейности для ПЭТ выше  $50^\circ$  и для ПЭА — выше  $60^\circ$ . Мы пытались определить на линейных участках полученных зависимостей температурный коэффициент времени релаксации  $\alpha_i$ . Полученные значения приведены в табл. 1.



Зависимость  $\lg \tau_i$  от  $1/T$ :

**6** — для ПЭА: 1 —  $\tau_1$ ; 2 —  $\tau_2$ ; 3' —  $\tau_3'$ ; 3'' —  $\tau_3''$ ;  
**6** — для ПЭТ: 1 —  $\tau_1$ ; 2' —  $\tau_2'$ ; 2'' —  $\tau_2''$ ; 3 —  $\tau_3$ ;  
 4' —  $\tau_4'$ ; 4'' —  $\tau_4''$

Для ПЭА релаксация напряжения в интервале  $20-50^\circ$  характеризуется  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  и тремя температурными коэффициентами времени релаксации:  $\alpha_1=9$ ,  $\alpha_2=11$ ,  $\alpha_3=14$  ккал/моль. При температурах выше  $50^\circ$  второй процесс релаксации вырождается, и времена релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_3$  возрастают вследствие рекристаллизации и ориентации кристаллитов в процессе релаксации [7]. Температурный коэффициент релаксации  $\alpha_3$  при высоких

Таблица 1

Релаксационные характеристики полиэтилена

$\alpha_i$ , ккал/моль	$B_i \cdot 10^6$ , сек.	$\omega_i \cdot 10^{13}$ , $\text{см}^3$	$a_i \cdot 10^2$ , $\text{\AA}$	$\alpha_i$ , ккал/моль	$B_i \cdot 10^6$ , сек.	$\omega_i \cdot 10^{13}$ , $\text{см}^3$	$a_i \cdot 10^4$ , $\text{\AA}$
ПЭА							
$\alpha_1=9$	3,0	1,0	47	$\alpha_1=13$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	3,3
$\alpha_2=11$	3,0	1,0	47	$\alpha_2=9$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	13	100
$\alpha_3'=14$	2,5	1,0	47	$\alpha_2''=14$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	7,4
$\alpha_3''=14$	0,2	8,0	93	$\alpha_3=22$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	0,06
ПЭТ							
				$\alpha_4'=14$	4,0	14,0	48
				$\alpha_4''=14$	$10^2$	76	92

температурах равен 14 ккал/моль. Следует отметить, что в ПЭА три процесса характеризуются тремя различными значениями  $\alpha_i$ , но одним и тем же предэкспоненциальным коэффициентом  $B_i$  (1). Можно предположить, что эти три процесса релаксации связаны с перестройкой структуры кристаллических областей различной степени упорядоченности.

Ранее было показано, что энергия активации вязкого течения в зависимости от степени разветвленности ПЭ изменяется от 7 до 12 ккал/моль [11]. По данным динамических измерений [12, 13], энергия активации различных процессов релаксации в разветвленном ПЭ колеблется от 5 до 20 ккал/моль в зависимости от степени кристалличности. Поэтому рассчитанный нами коэффициент времени релаксации  $\alpha_i$  можно отождествить с энергией активации процесса релаксации  $U_i$ . И, таким образом, можно считать, что величина энергии активации процесса релаксации характеризует степень упорядоченности структуры.

ПЭТ имеет более сложную структуру. В интервале температур 20–60° релаксация напряжений характеризуется  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_4$  и  $U_1=13$ ,  $U_2'=9$ ,  $U_3=22$ ,  $U_4'=14$  ккал/моль. При более высоких температурах энергия активации второго и четвертого процессов релаксации составляет 14 ккал/моль, для первого и третьего процессов релаксации оценить энергию активации не удалось.

Определение энергии активации  $U_i$  отдельных процессов релаксации позволило определить размеры кинетических единиц. Известно, что значение  $B_i$  связано с размерами кинетических единиц. Расшифровка коэффициента  $B_i$  в уравнении (1) сделана в работе [14], где была предложена следующая формула для определения объема кинетической единицы:

$$\omega_i = [B_i^6 (6kT/\rho)^3]^{1/5}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность полимера,  $\omega_i \approx a_i^3$ ,  $a_i$  — линейный размер кинетических единиц. Расчетные значения  $\omega_i$  и  $a_i$  представлены в табл. 1. Полученные значения согласуются с размерами упорядоченных областей для ПЭ по данным электронной микроскопии и рентгеновских исследований [1–5, 15, 16]. Для ПЭТ при температурах 20–60° в процессе релаксации напряжений участвовали кинетические единицы четырех сортов ( $a_1=330$ ,  $a_2'=10^4$ ,  $a_3=6$ ,  $a_4'=4,8 \cdot 10^3$  Å). Можно предположить, что кинетические единицы первого и четвертого процессов (близкие по значениям  $U_i$ ) отличаются в основном размерами упорядоченных областей. Кинетические единицы второго процесса  $\tau_2$  соответствуют наименее упорядоченным областям ( $U_2'=9$  ккал/моль), в то время как кинетические единицы процесса  $\tau_3$  — наиболее упорядоченным областям ( $U_3 \approx 22$  ккал/моль). Причем размер этих областей ( $a_3 \approx 6$  Å) соответствует размеру элементарных кристаллитов ПЭ. При более высоких температурах в процессе релаксации напряжений возрастает степень упорядоченности вследствие рекристаллизации и ориентации упорядоченных (кристаллических) областей, что приводит к увеличению энергии активации второго процесса  $U_2''=14$  ккал/моль и возрастанию размеров кинетических единиц четвертого процесса.

Таким образом, в процессе релаксации напряжения ПЭТ имеет место сложная перестройка структуры вследствие кристаллизации и ориентации, что приводит к увеличению энергии активации и размеров кинетических единиц отдельных процессов релаксации [7, 16]. ПЭА имеет более однородную структуру (см. табл. 1), чем ПЭТ при 20–50°; кинетические единицы имеют одни и те же размеры и отличаются степенью упорядоченности. При более высоких температурах процессы ориентации усиливаются, и процесс релаксации напряжения характеризуется только двумя временами релаксации ( $\tau_1$  и  $\tau_3$ ), причем размеры кинетических единиц самого длительного процесса возрастают вдвое вследствие ориентации ( $a_3'=4700$  Å;  $a_3''=2300$  Å). Именно поэтому эффект спонтанной релаксации наблюдается для ПЭА при 90°, а для ПЭТ — при 100°.

Для выяснения микроструктуры ПЭТ и ПЭА прямым количественным методом были получены экспериментальные кривые угловых корреляций и спектры задержанных совпадений аннигиляционного излучения позитронов [17].

Измерения временных спектров в ПЭТ и ПЭА проводили на установке с разрешением не хуже  $10^{-9}$  сек., вследствие чего удалось надежно разрешить лишь одну, наиболее долгоживущую компоненту, характеризующуюся средним временем жизни  $\tau_2$  и интенсивностью  $I_2$ . Спектры угловых корреляций ПЭТ и ПЭА были получены на установке с щелевой геометрией коллиматоров, причем форма приборной линии спектрометра хорошо аппроксимировалась гауссовой кривой со среднеквадратичным отклонением  $\sigma \approx 0.8$ . В качестве источника позитронов использовался изотоп  $^{22}\text{Na}$ , активностью 5 мкюри. Фон случайных совпадений не превышал 3 % от числа совпадений в пике кривой, которое составляло в каждом случае не менее 10 000.

Основная цель работы заключается в определении количества и радиуса микрополостей — дефектов — в данных образцах. Согласно работе [18], атомы позитрония Ps в полимерах могут находиться в двух состояниях — квазисвободном и локализованном в микрополостях. Причем скорость захвата позитрония в ловушку  $K$  и скорости аннигиляции в квазисвободном  $\lambda_a$  и локализованном состоянии  $\lambda_{av}$  связаны с параметрами временного спектра следующим образом:

$$I_2 = \frac{3}{4} (PK/\lambda_a + K - \lambda_{av}); \quad \lambda_{av} = 1/\tau_2 \quad (3)$$

Так как квазисвободное состояние атома позитрония осуществляется лишь в бездефектных областях полимера, т. е. в микрокристаллитах, обладающих приблизительно одинаковой плотностью для ПЭТ, ПЭА и полипропилена Marlex-50 (М), то справедливо следующее

$$\lambda_a \text{ ПЭТ} = \lambda_a \text{ ПЭА} = \lambda_a \text{ М} \quad (4)$$

Значение скорости аннигиляции в квазисвободном состоянии атома позитрония  $\lambda_a^M$  для Marlex-50 было определено в работе [19]. Вероятность образования Р позитрония в полимерах зависит лишь от степени кристалличности, которая примерно одинакова для ПЭТ, ПЭА и Marlex-50, т. е., согласно работе [18], справедливо

$$P_{\text{ПЭТ}} = P_{\text{ПЭА}} = P_M \quad (5)$$

Знание Р,  $\lambda_a$ , а также учет экспериментально определенных  $I_2$  и  $\tau_2$  для ПЭТ и ПЭА позволяет определить скорость захвата атома позитрония в ловушку  $K$  (табл. 2), причем  $K$  находится из уравнения (3).

Согласно работам [18, 20],

$$\lambda_{av} = \lambda_a P(\kappa R) \quad (6)$$

где  $\kappa = \sqrt{4m_e E_{\text{Ps}}/\hbar^2}$ ,  $P(\kappa R) = \sin^2 \kappa R / 1 - \kappa R \operatorname{ctg} \kappa R$  — квантовомеханическая вероятность выхода атома позитрония за пределы ловушки (расчет для сферической ямы с прямоугольными стенками). В работе [21] показано, что в большинстве органических веществ энергия позитрония в невозмущенной среде равна  $\sim 1$  эВ. Используя это предположение, уравнение (6), экспериментальные данные, а также условия сшивки в среде на границе ямы, получим значения радиусов микрополостей  $R$  в исследуемом ПЭ (табл. 2).

Определение размеров микрополостей может быть также независимо проведено с помощью экспериментов по изучению угловой корреляции двухфотонной аннигиляции позитронов. Узкая компонента кривых угловых корреляций  $N(\theta)$  обусловливается самоаннигиляцией атомов *пара*-позитрония в квазисвободном  $N_f(\theta)$  и локализованном  $N_v(\theta)$  состояниях и свя-

зана с импульсным распределением атомов *пара*-позитрония в этих состояниях.

Из работы [18] следует,

$$N(\theta) = \left[ N_v(\theta) + \frac{\lambda_a}{K} N_f(\theta) \right] \left( 1 + \frac{\lambda_a}{K} \right) \quad (7)$$

(все распределения нормированы на единицу).

Из соотношения (7) при известной форме распределения  $N_f(\theta)$  [22] и экспериментально полученного  $N(\theta)$  можно определить распределение  $N_v(\theta)$ , анализируя которое, получить значения глубины и радиуса потенциальной ямы дырок. Согласно работе [23], с учетом конечного разрешения установки

$$N_{v_{\text{теор}}}(θ) = A \int_{-∞}^∞ e^{(θ - θ_0)^2/2σ^2} \int_0^∞ \frac{F_v(p)}{p} dp dθ \quad (8)$$

Импульсное распределение атомов *пара*-позитрония  $F_v(p)$  в потенциальной яме радиуса  $R$  и глубины  $U$  рассчитано в работе [21]. Определение этих параметров для ПЭТ и ПЭА проводилось методом наименьших квадратов, чтобы обеспечить наилучшее согласие функции  $N_{v_{\text{теор}}}(\theta)$  вида (8) с экспериментальным угловым распределением  $N_v(\theta)$ , полученным на основании выражения (7). Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Аннигиляционные характеристики ПЭТ и ПЭА

Полиэтилен	$τ_2 \cdot 10^3$ , сек.	$I_2$ , %	$R$ , Å	$K$ , $\text{сек}^{-1}$	$N_v$ , $\text{см}^{-3}$
ПЭА	$2,8 \pm 0,2$	24	$4,5 \pm 0,5$	$1 \cdot 10^9 \pm (30\%)$	$0,15 \cdot 10^{16}$
ПЭТ	$2,2 \pm 0,2$	47,5	$3,4 \pm 0,5$	$4 \cdot 10^9 \pm (30\%)$	$1,1 \cdot 10^{16}$

Хорошее совпадение размеров микрополостей, полученных из анализа временных измерений и угловых спектров, говорит о правильности сделанных допущений. В табл. 2 приведена также оценка минимального количества микрополостей

$$K = n_v \pi R^2 v, \quad (9)$$

где  $K$  — скорость захвата Ps в ловушку,  $R$  — радиус ловушки,  $n_v$  — концентрация ловушек,  $v$  — средняя скорость атома позитрония, рассчитанная по распределению Максвелла.

Таким образом, структура ПЭА наряду с большой однородностью набора кинетических единиц отличается от структуры ПЭТ существенно меньшей концентрации микродефектов (на порядок), что естественно ожидать для более упорядоченных систем. Большие размеры микрополостей — дефектов — в случае ПЭА обязаны своим происхождением наличию границ раздела фаз упорядоченных областей в кристаллических полимерах, которые по сравнению с ПЭТ имеют большие собственные размеры.

Таким образом, сочетание двух совершенно различных физических методов позволяет получить новую информацию о связи микроструктуры полимеров с их свойствами.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физикохимии полимеров, «Химия», 1967.

3. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968.
  4. Н. Ф. Бакеев, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 41.
  5. Г. П. Андрианова, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 162.
  6. А. V. Tobolsky, K. Murakami, J. Polymer Sci., 40, 443, 1959.
  7. А. В. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
  8. Г. М. Бартенев, А. В. Брюханов, Сб. Вопросы физики и механики твердых тел, МГПИ им. Потемкина, 1960, стр. 109.
  9. G. M. Brown, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 17, 547, 1955.
  10. Г. Фокс, Сб. Химия и технология полимеров, 1966, № 10, 5.
  11. А. N. Gent, Trans. Faraday Soc., 50, 521, 1954.
  12. W. G. Oakes, D. W. Robinson, J. Polymer Sci., 14, 505, 1954.
  13. И. Хопкинс, К. Керкджиан, Физическая акустика, под ред. У. Мезона, т. 2, «Мир», 1969, стр. 110.
  14. Г. М. Бартенев, Н. В. Ермилова, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 378.
  15. Ю. К. Свчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 170, 1368, 1966; Высокомолек. соед., А11, 329, 1969.
  16. Т. И. Волкова, В. И. Громов, В. Г. Баранова, С. Я. Френкель, Э. С. Эфильян, Механика полимеров, 1969, 771.
  17. В. И. Гольданский, Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», 1968.
  18. Г. М. Бартенев, А. П. Бучихин, А. Д. Цыганов, Докл. АН СССР, 217, 536, 1974.
  19. W. Brandt, S. Berko, W. Walker, Phys. Rev., 120, 1289, 1960.
  20. А. П. Бучихин, В. И. Гольданский, В. П. Шанторович, Ж. экспер. и теорет. физ., 13, 624, 1971.
  21. А. П. Бучихин, В. И. Гольданский, А. О. Татур, В. П. Шанторович, Ж. экспер. и теорет. физ., 60, 1136, 1971.
  22. P. Colombino, B. Fiscella, L. Trocchi, Nuovo Cimento, 38, 707, 1965.
  23. S. de Benedetti, C. Cowan, W. Konneker, H. Primakoff, Phys. Rev., 77, 205, 1950.
-