

УДК 541.64:539.3

**АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В МОНОТЕКСТУРИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ
ПОЛИЭТИЛЕНА**

Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А.

С помощью крутильного маятника на частоте $\sim 0,5 \text{ Гц}$ исследована анизотропия механических потерь в монотекстурированных образцах ПЭ высокой и низкой плотности в температурном интервале проявления процессов α - и β -релаксации. Полученные результаты проанализированы в свете двух конкурирующих гипотез, обычно используемых при интерпретации ориентационной зависимости α -пика — гипотезы внутримолекулярного и межмолекулярного сдвига. Показано, что только первая гипотеза не противоречит экспериментальным данным, в частности, механические потери максимальны, когда ориентация образца при измерениях благоприятна для сдвига в плоскости bc в направлении оси c . Этот факт согласуется с гипотезой Пеххольда, связывающей α -релаксацию в ПЭ с кооперативным пароупругим скольжением винтовых дислокаций с вектором Бюргерса [001].

На кривой механических потерь ПЭ в интервале температур от 120 до -65° наблюдаются два максимума поглощения энергии — α - и β - [1, 2]. В ПЭ высокой плотности (ПЭВП), в отличие от ПЭ низкой плотности (ПЭНП), обычно разрешаются две компоненты α -пика [1, 2]. Устойчивый интерес, проявляемый многими исследователями [3—8] к изучению природы этих максимумов, объясняется возможностью получить из таких измерений информацию о молекулярном механизме неупругой деформации ПЭ при низких уровнях напряжения.

Для объяснения механизмов α - и β -релаксационных процессов в ПЭ предлагали различные гипотезы [1—3], ни одну из которых нельзя считать окончательно доказанной. В частности, для α -процесса наиболее интенсивно обсуждаются два механизма [9]: 1) межмолекулярный сдвиг — релаксация вызывается напряжением сдвига, приложенным вдоль межмолекулярных прослоек; 2) внутримолекулярный сдвиг — релаксация вызывается напряжением сдвига типа $(hk0)[001]$, действующим внутри кристалла. Для уточнения этих механизмов целесообразно изучать анизотропию релаксации, т. е. зависимость высоты максимума от ориентации текстурированного образца в поле внешних напряжений. Имеющиеся литературные данные, касающиеся указанного аспекта процесса релаксации [9], противоречивы.

В работах [4, 10—12] использовали такие способы ориентации (одноосное растяжение, зонная кристаллизация, закалка), которые позволяли фиксировать в определенном направлении только одну из кристаллографических осей, что затрудняло однозначную интерпретацию результатов. Анизотропия вязкоупругого поведения ПЭНП при изгибных колебаниях для образцов с почти уникальной ориентацией трех кристаллографических осей описана в работе [9]. Хотя текстура таких образцов (их получали прокаткой предварительно вытянутых пленок) была единичной на уровне элементарной ячейки, она оставалась двойной на уровне надмолекуляр-

ной структуры (имелись два дискретных угла ориентации ламелей относительно кристаллографических осей). Идеальным объектом для исследований подобного рода были бы, безусловно, монокристаллы. К сожалению, пока что не удается вырастить монокристаллы ПЭ достаточно большого размера, чтобы они были пригодны для макроскопических механических измерений. Поэтому мы воспользовались недавно предложенным способом [13] приготовления образцов ПЭ, обладающих единичной текстурой как на уровне элементарной ячейки, так и на уровне суперструктуры. Такие монотекстурированные образцы (их можно рассматривать как макроскопические аналоги монокристаллов) получают посредством прокатки изотропных пластин с последующей тепловой релаксацией.

Ниже приведены результаты сравнительного исследования анизотропии механической релаксации при крутильных колебаниях в монотекстурированных образцах ПЭНП и ПЭВП в интервале температур $-65 - 120^\circ$.

Исходный материал — ПЭНП и ПЭВП отечественного производства со степенью кристалличности ~ 55 и $\sim 70\%$ соответственно имел форму пластина толщиной 5 мм. Прокатку проводили на лабораторном стане при комнатной температуре. Степень деформации ϕ оценивали по относительному уменьшению толщины пластины. Образцы — стержни квадратного сечения со стороной 1–3 мм, длиной 20–50 мм вырезали из прокатанных пластин вдоль и поперек направления прокатки. Механические потери измеряли на обратном крутильном маятнике в режиме свободных колебаний на частоте $\sim 0,5$ Гц. Инерционную массу в виде стержня с ферромагнитными грузами на концах подвешивали над образом на стальной струне (торсион) и уравновешивали противовесом. Дополнительную продольную нагрузку, предназначенную для обеспечения устойчивости колебательного процесса, выбирали достаточно малой, так, чтобы вызванная ею деформация образца ($\sim 10^{-5}$) не влияла на результаты измерений. Амплитуду колебаний (использовали электромагнитный способ возбуждения) регистрировали визуально с помощью оптического «рычага». Максимальная деформация на поверхности образца не превышала 10^{-3} , при этом амплитудная зависимость не была обнаружена. Нагревание образцов осуществляли в электрической трубчатой печи, снабженной фотоэлектронным терморегулятором, охлаждение — в криостате с охлаждающей средой в виде смеси ацетона с сухой углекислотой. Механические потери — $\Delta = \pi \operatorname{tg} \delta$ (δ — угол потерь) рассчитывали по формуле [1]

$$\Delta = \frac{\nu_k^2 \Delta_k - \nu_t^2 \Delta_t}{\nu_k^2 (1 - \Delta_k^2 / 4\pi^2) - \nu_t^2},$$

где Δ_k и ν_k — логарифмический декремент затухания и частота колебаний комбинированной системы (торсион — образец); Δ_t и ν_t — логарифмический декремент и частота торсиона (система без образца). Жесткость торсиона подбирали в зависимости от жесткости образца таким образом, чтобы логарифмический декремент затухания комбинированной системы Δ_k не превышал 0,1 во всем исследованном интервале температур. В этом случае относительная ошибка при определении Δ составляла $\sim 2\%$.

На рис. 1, а, б сравниваются температурные зависимости механических потерь продольных и поперечных образцов ПЭВД для двух степеней деформации. В высокотемпературных частях этих зависимостей наблюдается интенсивный α -пик, на который со стороны низких температур накладывается менее интенсивный β -пик. Аналогичные данные для ПЭНД приведены на рис. 1, в, г. Разрешаются две компоненты α -пика. Как видно, механические потери в том и другом материале выше в продольных образцах, особенно в высокотемпературной области спектра. С увеличением деформации эффекты проявления анизотропии усиливаются.

Проанализируем полученные результаты в рамках упомянутых выше гипотез межламелярного и внутримолекулярного сдвигов. С этой целью выясним, исходя из распределения напряжений при измерении механических потерь, молекулярной и надмолекулярной текстуры образца, какой из двух исследованных случаев ориентации образца в поле внешних напряжений наиболее благоприятен для межламелярного или внутримолекулярного сдвига.

Выберем прямоугольную систему координат с осью z вдоль направления прокатки и осью y в плоскости прокатки (рис. 2). Рассмотрим распре-

деление напряжений, возникающих при измерении механических потерь, когда образец в форме призматического стержня прямоугольного сечения скручивается парой сил, приложенных к одному концу стержня, в то время как другой конец жестко фиксирован. Из решения этой задачи [14] следует, что если ось z — ось кручения, то максимальные касательные

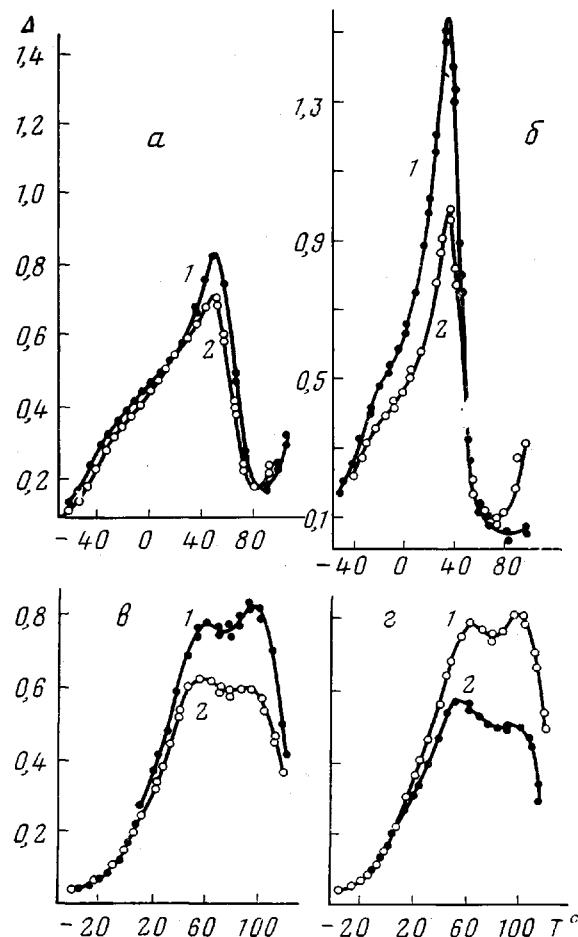


Рис. 1. Анизотропия механических потерь в ПЭВД (а, б) и ПЭНД (в, г) после прокатки при $\psi=40$ (а), 80 (б), 69 (в) и 77% (г) и последующего отжига в течение 1 ч при 81° (а, б) и 110° (в, г); 1 — продольный, 2 — поперечный образец

напряжения будут действовать по площадкам, перпендикулярным оси z , вдоль направления x и y (τ_{xz} и τ_{yz}), и по закону парности, по площадкам, параллельным оси z вдоль z (τ_{zz} и τ_{zy}).

Согласно данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [13] в прокатанном, а затем отожженном ПЭ базовая поверхность ламелей параллельна оси y и наклонена под углом $\sim 36^\circ$ к оси z (рис. 3). Для указанной ориентации максимальные касательные напряжения вдоль базовых поверхностей ламелей будут возникать при кручении вокруг оси y , т. е. в поперечных образцах. Поэтому в соответствии с гипотезой межламellarного сдвига следовало ожидать большей величины механических потерь в поперечных образцах по сравнению с продольными, что противоречит наблюдениям.

Обратимся к гипотезе внутриматеринского сдвига. По данным широколучевой рентгеновской дифракции [13] в рассматриваемых образцах кристаллографическая ось b располагается в плоскости прокатки, перпендикулярно направлению прокатки; кристаллографические оси a и c лежат в плоскости xz в направлениях, близких к координатным осям x и z соответственно (рис. 3). Для заданной ориентации единичной ячейки при испытании продольных образцов (ось кручения — ось z) наибольшую величину будут иметь тангенциальные компоненты тензора напряжений τ_{zx} , τ_{xz} , τ_{zy} и τ_{yz} ; при испытании поперечных образцов (ось кручения — ось y) максимальными будут компоненты — τ_{yx} , τ_{xy} , τ_{zy} и τ_{yz} . С учетом наблюдаемой анизотропии (механические потери выше в продольных образцах) приходим к заключению, что преобразованную роль в проявлении процесса α -релаксации играют касательные напряжения τ_{zx} и τ_{xz} , вызывающие сдвиг в плоскости bc в направлении оси c и в плоскости

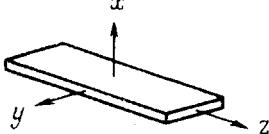


Рис. 2. Обозначение главных направлений в прокатанной пластине

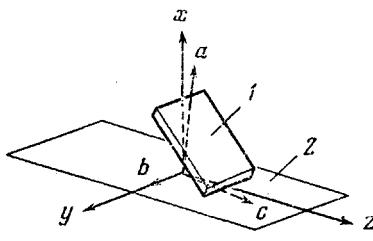


Рис. 3. Ориентация кристаллографических осей и ламелей в поверхностных зонах пластины после прокатки и отжига (схема): 1 — ламель, 2 — плоскость прокатки

ab в направлении оси a соответственно. Важно, что это заключение спроведливо как для ПЭНП, в согласии с [9, 12], так и для ПЭВП, в противовес [9–11].

В работах [9, 12] при исследовании образцов ПЭНП с симметрией волокна и более низкой орторомбической симметрией в режиме изгибных колебаний было установлено, что анизотропия α -пика ПЭВД контролируется сдвигом в плоскостях, параллельных или перпендикулярных оси c . Последующий анализ [15] экспериментальных данных [12] в терминах агрегатной модели показал, что из всей совокупности таких плоскостей наиболее благоприятны для сдвига четыре системы: $(ac)[c]$, $(bc)[c]$, $(ab)[a]$ и $(ab)[b]$. Наши измерения позволили ограничить выбор возможных систем скольжения из перечисленных до двух.

Хотя в работах [9–11], α -пик ПЭВП был приписан межматеринскому сдвигу, полученные в них результаты так же успешно можно объяснить и с позиций внутриматеринского сдвига. Неоднозначность интерпретации связана с тем, что в указанных работах использовали образцы с преобразованной ориентацией только одной из кристаллографических осей.

Недавно Пеххольд [16] выдвинул гипотезу, связывающую α -пик в ПЭ с кооперативным параупругим скольжением винтовых дислокаций с вектором Бюргерса [001]. Известно [17], что единственной вероятной плоскостью скольжения таких дислокаций является плоскость (bc) . Следовательно, вывод о доминирующей роли системы сдвига $(bc)[c]$ при возбуждении α -релаксации, сделанный нами на основании анализа анизотропных эффектов, согласуется с гипотезой Пеххольда.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. Г. П. Андрюанова, Физикохимия полиолефинов, «Химия», 1974.
3. Дж. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 1937.
4. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1969, № 1, 30.
5. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Высокомолек. соед., Б12, 484, 1970.
6. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б12, 757, 1970.
7. А. З. Голик, Ю. Ф. Забашта, М. А. Генина, А. Н. Алексеев, Укр. физич. ж., 20, 280, 1975.
8. А. К. Евсеев, Ю. Н. Панов, В. В. Кренев, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б19, 310, 1977.
9. Z. H. Stachurski, I. M. Ward, J. Macromolec. Sci., B3, 445, 1969.
10. J. Crissman, E. Passaglia, J. Res. Natl. Bur. Standards, A70, 225, 1966.
11. N. G. McCrum, E. L. Morris, Proc. Roy. Soc., A292, 506, 1966.
12. Z. H. Stachurski, I. M. Ward, J. Polymer Sci., A2, 1083, 1968.
13. J. J. Point, G. A. Homés, D. Gesovich, A. Keller, J. Mater. Sci., 4, 908, 1969.
14. С. П. Тимошенко, Дж. Гудбер, Теория упругости, «Наука», 1975.
15. Z. H. Stachurski, I. M. Ward, J. Macromolec. Sci., B3, 427, 1969.
16. W. Pechhold, J. Polymer Sci., C32, 123, 1971.
17. J. M. Peterson, J. Appl. Phys., 39, 4920, 1968.

Московский текстильный
институт
Воронежский лесотехнический
институт

Поступила в редакцию
28 I 1980

ANISOTROPY OF MECHANICAL RELAXATION IN MONOTEXTURED POLYETHYLENE SAMPLES

Zelenev Yu. V., Del'tuva L. A.

Summary

The anisotropy of mechanical loss in monotextured samples of HDPE and LDPE has been studied with the aid of torsion pendulum at ~0.5 Hz in the temperature range corresponding to α - and β -relaxation. The results obtained are analysed from the viewpoint of two competing hypotheses usually used for the interpretation of orientational dependence of α -peak: hypotheses of intra- and interlaminar shear. The accordance of the first hypothesis with experimental data is shown, in particular the mechanical loss has a maximum at the favourable orientation of a sample for the shear in bc plane in direction of c -axis. This fact is in agreement with Pechhold hypothesis relating α -relaxation in PE with cooperative paraelastic sliding of spiral dislocations with Burgers vector [001].