

УДК 541.64:539.3

**МЕХАНИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ
С РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ**

Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А.

Низкочастотным динамическим методом исследовано влияние закалки и отжига на спектр механических потерь полиэтилена высокого и низкого давления в температурном интервале α - и β -релаксации. Проведено разделение суммарной кривой затухания на компоненты и установлено наличие дуплетной структуры α -пика в полиэтилене высокого давления. Показано, что наблюдающиеся изменения спектра можно согласовать с морфологическими особенностями образцов, если принять следующие представления о механизмах релаксации: α -пик (высокотемпературная компонента) — кооперативное скольжение винтовых дислокаций; α -пик (низкотемпературная компонента) — переориентация складок на поверхности кристаллитов как следствие упругого механического двойникования внутри кристаллитов; β -пик — микроброуновское движение молекулярных цепей в межкламелиарных прослойках. Показано, что ширина всех трех максимумов значительно больше ожидаемой для простого релаксационного процесса. Обсуждаются возможные источники спектра времен релаксации.

Большинство технически важных характеристик полимерных материалов (прочность, износ, ударная вязкость) определяется возможностью сегментального движения макромолекул с большими временами релаксации [1]. В связи с этим особую актуальность приобретают низкочастотные методы механической спектрометрии.

Специфическое молекулярное движение проявляется в виде максимума на кривой механических потерь в определенном температурном интервале. С целью идентификации исследуют поведение максимума в образце с закономерно изменяемой текстурой. Классическим объектом для подобного рода изучений является ПЭ. Несмотря на интенсивные исследования, интерпретация релаксационного спектра ПЭ остается в значительной степени неопределенной.

Трудности связаны с сильным наложением компонент спектра. Невозможность контролировать реакцию каждой из составляющих спектра на воздействие различных технологических параметров часто приводит к противоречиям даже при решении вопроса об отнесении компонент спектра к аморфной или кристаллической фазе полимера [2], не говоря уже о детальных молекулярных механизмах.

Один из способов модификации структуры полимеров — их термическая обработка. В данной работе изучено влияние закалки и отжига на спектр механических потерь полиэтилена высокого и низкого давления (ПЭВД и ПЭНД).

Закалка ПЭ из расплава приводит к преимущественной ориентации b -оси параллельно направлению температурного градиента [3]. Влияние текстуры закалки на механическую релаксацию в ПЭ исследовали в работах [4, 5]. Наряду с этим закалка или быстрое охлаждение от высокой температуры может приводить к созданию повышенной против равновесной концентрации точечных дефектов. Очевидно, для изучения этого явле-

ния целесообразно варьировать температуру закалки. Представляло также интерес варьировать температуру последующей термической обработки, вызывающей отжиг дефектов закалки.

Измерения проводили на обратном крутильном маятнике в режиме свободных колебаний на частоте $\sim 0,2$ Гц. Максимальная деформация на поверхности образца (квадратный стержень $50 \times 1,5 \times 1,5$ мм³) не превышала 10^{-3} (амплитудонезависимая область). Механические потери $\Delta = \pi \operatorname{tg} \delta$ (δ — угол потерь) и динамический модуль сдвига G образца рассчитывали по формулам, приведенным в работе [6], с учетом упругих и демпфирующих свойств торсиона (стальная струна). Величину Δ определяли с погрешностью $\sim 2\%$. Погрешность определения G составляла ~ 8 (абсолютное значение) и $\sim 1\%$ (относительное изменение). Исследовали ПЭВД и ПЭНД отечественного производства с рентгеновской степенью кристалличности ~ 55 и $\sim 70\%$ соответственно.

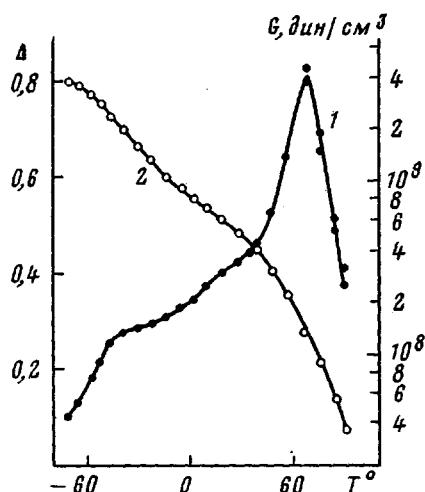


Рис. 1. Температурная зависимость логарифмического декремента Δ (1) и модуля сдвига G (2) отожженного (120° , 1 ч) образца ПЭВД

было показано [10], что в температурной области α -пика ПЭВД происходят два релаксационных процесса с различной энергией активации. Это обстоятельство наводит на мысль о возможном существовании тонкой структуры α -пика ПЭВД, что было высказано в работе [2], хотя доказательств представлено не было: предполагаемую высокотемпературную компоненту α -пика ПЭВД не могли наблюдать вследствие высокой частоты измерения (12,8 кГц). Вот почему мы предпочли низкочастотные измерения (здесь $\sim 0,2$ Гц), которые к тому же обеспечивают и более высокое разрешение спектра.

Для определения числа спектральных составляющих кривую затухания на рис. 1 анализировали в гиперболической координатной сетке по методу работы [11]. Сущность метода состоит в следующем. Для простого релаксационного процесса, т. е. процесса, имеющего единственное время релаксации τ , кривая затухания описывается уравнением [11]

$$\Delta = \Delta_{\max} \cos h^{-1} \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\max}} \right), \quad (1)$$

где Δ_{\max} , T_{\max} и U соответственно высота, температура и энергия активации пика. Очевидно, такие кривые можно спрятать в координатной сетке, у которой ордината Δ/Δ_{\max} является функциональной шкалой гиперболического косинуса, а абсцисса $1/T$ — функциональной шкалой обратных температур. Это обстоятельство и положено в основу описываемого метода. Пересечение прямой с осью абсцисс дает величину T_{\max} , полуширина максимума в единицах обратных температур $\delta(T^{-1})$ может быть найдена по наклону прямой. При одновременном нанесении на диаграмму значе-

На температурной зависимости логарифмического декремента отожженного образца ПЭВД (рис. 1) можно различить, по-видимому, три сильно перекрывающихся максимума, которым на кривой $G(T)$ соответствуют три участка с различной скоростью спада.

Как известно [6], спектр механических потерь ПЭ в интервале температур $-65 - 120^\circ$ содержит β - и α -максимумы. В ПЭНД α -пик имеет дуплетную структуру [7, 8]. Напротив, в ПЭВД обычно наблюдается унимодальный α -максимум [8, 9]. С другой стороны, методами динамического двулучепреломления и динамической рентгеновской дифракции

ний аргумента $x = (U/R) (1/T - 1/T_{\max})$ для соответствующих значений функций $\Delta/\Delta_{\max} = \cos h^{-1}x$ наклон прямой даст величину U .

Для большинства релаксационных процессов вместо единственного τ наблюдали более или менее широкое распределение τ . Вследствие этого реальные максимумы затухания обычно шире единичного пика. Как показывает опыт, в таких случаях уравнение (1) действительно [11], если вместо U подставить некоторую условную энергию активации, ниже действительной, найденной по температурно-частотному сдвигу максимума¹.

Кривая затухания, образованная наложением нескольких максимумов

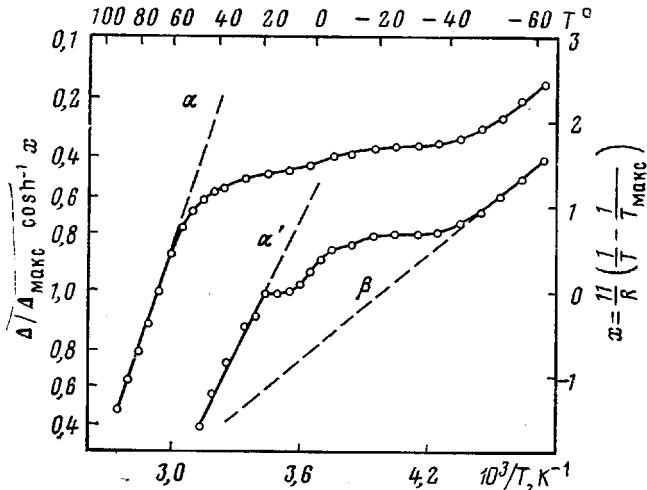


Рис. 2. Разделение спектроскопической кривой, изображенной на рис. 1, на отдельные компоненты. Нижняя кривая получена в результате графического вычитания α -пика из верхней кривой

с различной энергией активации, изобразится в гиперболической сетке в виде ломаной линии, если температуры максимумов не совпадают. В этом случае их легко разделить графически. Процедура разделения показана на рис. 2. Прямолинейный участок высокотемпературной ветви суммарной кривой относится к α -пике (334 К); наклон его отвечает энергии активации, равной 14,6 ккал/моль, что в ~2 раза меньше энергии активации, найденной нами по частотному сдвигу максимума (29 ккал/моль). Этот факт свидетельствует о существовании довольно широкого распределения времен релаксации для α -процесса. Нижняя кривая на рис. 2 получена в результате графического вычитания α -пика из верхней кривой (разности нормированы на максимальное значение). При этом отчетливо выявляются еще два максимума: α' (293 К) и β (250 К). Как показывает оценка, ширина α' - и β -пиков также значительно больше ожидаемой для простого релаксационного процесса.

Полуширина единичного максимума определяется выражением [12]

$$\delta(T^{-1}) = \frac{U}{R} \ln \left(\frac{2 + \sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}} \right), \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Энергия активации β -пика, по данным работы [8], составляет 42 ккал/моль. Используя это значение, по уравнению (2) вычислим полуширина β -пика в предположении единственного времени релаксации. Найденная величина ($0,125 \cdot 10^{-3}$ К $^{-1}$) при-

¹ Энергия активации, определенная методом температурно-частотного сдвига максимума $U = -R \{ (d \ln v) / [d(1-T)] \}$ в общем случае (например, когда она зависит от температуры) имеет смысл температурного коэффициента времени релаксации.

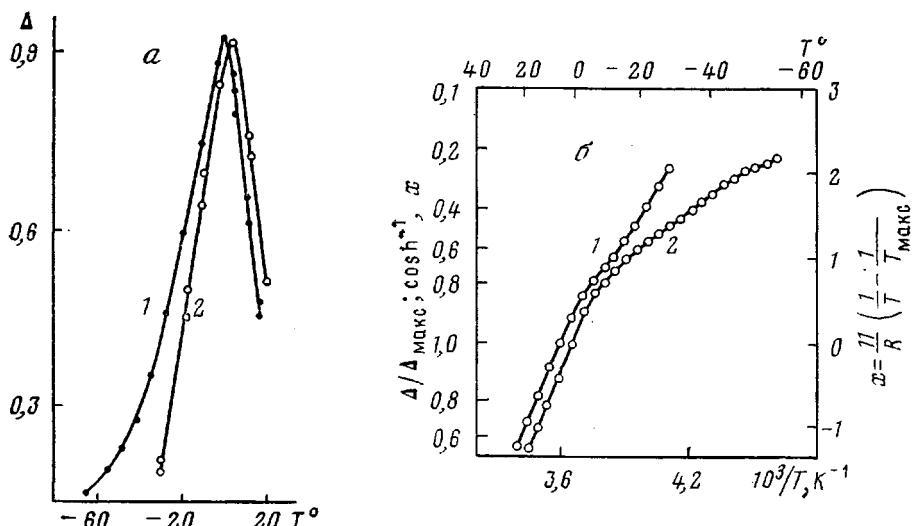


Рис. 3. Кривые затухания образца ПЭВД, вытянутого через шейку, для двух частот измерения ($v_2/v_1=3,33$) в обычных координатах (а) и в гиперболической сетке (б)

близительно на порядок ниже действительной ($1,28 \cdot 10^{-3}$ К). Принимая $U_\alpha=29$ и $U_\beta=42$ ккал/моль соответственно, в качестве нижней и верхней оценок для энергии активации α' -пика, получим для полуширины α' -пика значение в 3—4 раза больше, чем для единичного пика с той же U .

Время релаксации большинства термически активированных процессов (обсуждаемые здесь α - и β -переходы относятся к их числу) связано с температурой по уравнению

$$\tau=\tau_0 \exp \frac{U}{RT}, \quad (3)$$

где τ_0 — частотный фактор. Как видно из выражения (3), спектр τ может быть обусловлен распределением τ_0 , U или тем и другим одновременно. Выбор между возможными вариантами может быть сделан на основании данных по частотной зависимости ширины пика [12]. Если спектр τ обусловлен распределением только частотных факторов ($U=\text{const}$), ширина пика не зависит от частоты измерения, поэтому в гиперболической сетке соответствующая прямая с изменением частоты будет смещаться параллельно самой себе. В двух других случаях (спектр U или U и τ_0 одновременно) ширина пика является функцией частоты, так что с изменением частоты наклон соответствующих прямых в гиперболической сетке будет изменяться.

Имея это в виду, рассмотрим данные, представленные на рис. 3 (измерения на двух частотах). Хотя в обычных координатах (рис. 3, а) структура спектра не разрешается, в гиперболической сетке (рис. 3, б) кривая распадается на два прямолинейных участка с различными угловыми коэффициентами. С изменением частоты высокотемпературная ветвь кривой (α -процесс) смещается параллельно самой себе, в то время как для низкотемпературной ветви (β -процесс) наблюдается значительное изменение наклона. Поэтому, в соответствии со сказанным выше, для α -процесса можно предполагать одну энергию активации, а для β -процесса — распределение энергий активации.

Рассмотрим теперь, какое влияние оказывает тепловая обработка на каждую из составляющих спектра ПЭВД. С ростом температуры закалки от 115 до 130° (время выдержки 1 ч, охлаждение в жидким азотом) наблюдали (рис. 4) постепенное уменьшение α -пика при одновременном увеличении потерь в α' - и β -областях. При высоких температурах закалки (130°

Рис. 4. Спектр механических потерь отожженного при 120° образца ПЭВД до закалки (1) и после закалки при температурах 115 (2), 120 (3), 125 (4) и 130° (5)

Рис. 5. Спектр механических потерь закаленного при 140° образца ПЭВД после отжига при температурах 20 (1); 72 (2); 96 (3), 108 (4) и 120° (5)

Рис. 6. Спектр механических потерь ПЭНД: 1 — закалка при 148° , 2 — до закалки (отжиг 120° , 1 ч)

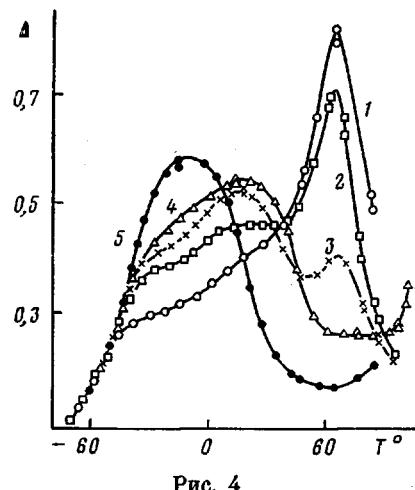


Рис. 4

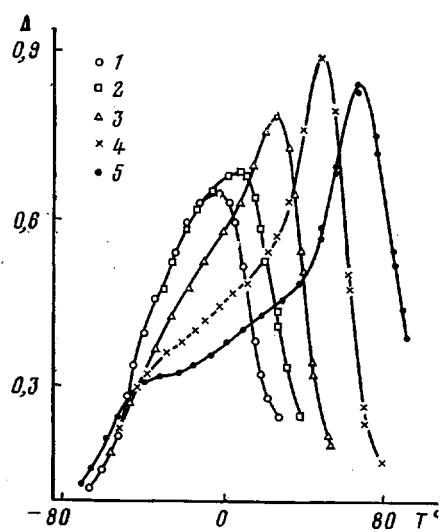


Рис. 5

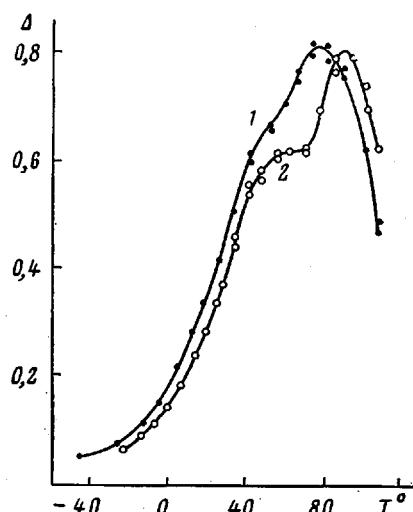


Рис. 6

и выше) α - и α' -максимумы сдвигаются в сторону низких температур и накладываются на β -пик.

Как уже отмечалось, закалка ПЭ приводит к возникновению текстуры. Поэтому при анализе полученных результатов необходимо учитывать влияние текстуры, которое, очевидно, будет усиливаться с повышением температуры закалки. С другой стороны, поскольку приобретенная текстура сохраняется при последующем отжиге [3], изменения спектра, вызванные отжигом закаленного образца (рис. 5), следует отнести за счет вариации других морфологических параметров, исключая текстуру. Все измерения, представленные на рис. 4 и 5, выполнены на одном и том же образце и поэтому свободны от влияния случайных факторов.

Ранее было установлено [4, 5], что в образцах ПЭ с текстурой закалки α -пик тем выше, чем выше степень ориентации (ось кручения перпендикулярна оси текстуры). Между тем в наших экспериментах при тех же условиях испытания с ростом температуры закалки пик снижается (рис. 4). Это свидетельствует о том, что текстурный эффект в данном случае перекрывается другим, более сильным и действующим в противоположном направлении эффектом.

Если принять, следуя работе [13], что α -пик в ПЭ обусловлен термически активированным скольжением винтовых дислокаций, то уменьшение его после закалки можно отнести за счет закрепления дислокаций избыточными точечными дефектами, зафиксированными закалкой. Например, возможна тепловая генерация вакансий [14] и дефектов Ренекера [15].

В рамках этой модели легко понять также рост α -пика при последующем отжиге (рис. 5). С увеличением температуры отжига подвижность точечных дефектов растет и они, преодолевая притяжение со стороны дислокаций, мигрируют вдоль цепи и исчезают на поверхностях кристалла: дислокации раскрепляются и α -пик растет.

Сравнивая поведение α - и α' -пиков на рис. 4 и 5, видим, что реакция их на тепловые воздействия различна: в то время как α -пик уменьшается, α' -пик возрастает и наоборот. Этот факт противоречит предположению [13] об идентичности механизмов этих пиков. В работе [16] приведены доказательства в пользу того, что низкотемпературная компонента α -пика ПЭНД обусловлена переориентацией складок на поверхности кристаллитов вследствие упругого механического двойникования внутри кристаллитов. Распространяя эти представления на α' -пик ПЭВД, можно объяснить его возрастание при закалке и уменьшение при отжиге следующим образом. Известно [17], что в результате закалки складчатые поверхности становятся менее регулярными: увеличивается число свободных концов цепей и возникают длинные петлеобразные складки, обладающие большой свободой движения. Отжиг оказывает противоположное действие. Известно также [18], что упругое механическое двойникование становится возможным, если складки достаточно подвижны. Отсюда следует, что в закаленном материале условия для двойникования более благоприятны, чем в отожженном. Экспериментальные доказательства двойникования в закаленном ПЭ получены в работе [3].

При интерпретации β -максимума обычно используют две точки зрения [6]: стеклование аморфных областей или движения боковых групп. Основанием для такого отнесения является часто наблюдающаяся положительная корреляция между интенсивностью β -максимума и содержанием соответствующей фракции. Следует, однако, заметить, что боковые группы сегрегируют преимущественно в аморфных областях [19], так что при увеличении их числа неизбежно возрастает и весовая доля аморфной фракции. Поэтому на основании таких измерений еще нельзя сделать окончательный выбор между двумя точками зрения. С другой стороны, эксперименты с закалкой имеют то преимущество, что позволяют изменять содержание аморфной и кристаллической фаз без изменения содержания разветвлений. Согласно данным широкоугловой рентгеновской дифракции, при закалке ПЭВД при 130° степень кристалличности уменьшается до 45% против 55% (до закалки). Наблюдающийся при этом рост β -пика (рис. 4) заставляет предпочесть гипотезу стеклования аморфных областей.

Температура максимума механических потерь независимо от его конкретного механизма определяется межмолекулярным взаимодействием физической или химической природы, а высота — количеством кинетических единиц, участвующих в релаксации. Как видно из рис. 4, пока T_s ниже T_{pl} , температура всех трех максимумов остается постоянной, хотя интенсивность их изменяется. Отсюда следует, что в условиях мягкой закалки происходит изменение только концентрации релаксаторов: уменьшается количество незакрепленных дислокаций и возрастает число подвижных двойников и объемная доля аморфной фракции. При более резкой закалке (T_s выше T_{pl}) наряду с прогрессирующим изменением интенсивности наблюдали сдвиг α - и α' -пиков в сторону низких температур. Это свидетельствует о снижении энергетических барьеров, препятствующих релаксации. Например, как уже отмечалось, упругое механическое двойникование облегчается, когда складки становятся более разупорядоченными [18].

Постоянство T_g является еще одним аргументом в пользу процесса стеклования.

В противоположность ПЭВД закалка ПЭНД не приводит к сколь-нибудь существенному изменению спектра (рис. 6). По-видимому, процессы отжига в линейном ПЭ протекают с такой большой скоростью, что даже при резкой закалке из расплава не удается зафиксировать неравновесную структуру с избыточной концентрацией дефектов.

Известно, что термическая обработка влияет на многие структурно-чувствительные свойства полимеров. Систематические исследования в этом направлении [1] позволили выявить важную закономерность (правило «вили»), имеющую большое практическое значение. Было установлено, что для широкого класса полимеров физические характеристики исходных образцов имеют промежуточное значение по сравнению с теми же характеристиками для закаленных и отожженных образцов. На основании полученных данных в дополнение к этому можно утверждать, что действие закалки на механический спектр ПЭ противоположно действию отжига и взаимообратимо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеленев Ю. В. Релаксационные явления в полимерах: Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: МОИИ им. Н. К. Крупской, 1971. 387 с.
2. Голин А. З., Забашта Ю. Ф., Генина М. А., Алексеев А. Н. О природе высокотемпературной релаксации полиэтилена.— Укр. физич. ж., 1975, т. 20, № 2, с. 280.
3. Eby R. K. Diffusion in Polymer with Lamellar Morphology, Polyethylene.— J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 9, p. 2720.
4. Eby R. K., Colson J. Relaxations in Polyethylene: Orientation of the Lamellar Crystals.— J. Acoust. Soc. Amer., 1966, v. 39, p. 506.
5. McCrum N. G., Morris E. L. Lamellar Boundary Slip in Polyethylene.— Proc. Roy. Soc. (London) A, 1966, v. 292, № 1431, p. 506.
6. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 55.
7. Бородин И. П., Зеленев Ю. В. Исследование динамических свойств полимеров при повышенных температурах.— В кн.: Релаксационные явления в твердых телах. М.: Металлургия, 1968, с. 562.
8. Stachurski Z. H. Ward I. M. Mechanical Relaxations in Polyethylene.— J. Macromol. Sci. Phys. Ser. B, 1969, v. 3, № 3, p. 445.
9. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Процессы механической релаксации в полимерах.— Механика полимеров, 1969, № 1, с. 30.
10. Tanaka A., Chang E. P., Delf B., Kimura J., Stein R. S. Rheo-optical Studies of the Nature of the α -Mechanical Loss mechanism of Polyethylene.— J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 10, p. 1891.
11. Jänicke W., Stolte E., Brauner J. Verfahren zur Trennung überlagerter Dampfungscurven.— Techn. Mitt. Krupp, 1963, B. 23, № 4, S. 146.
12. Niblett D. H. Low-frequency Measurements on the Bordoni Internal Friction Peak in Copper.— J. Appl. Phys., 1961, v. 32, № 5, p. 895.
13. Pechhold W. Rotational Isomerism, Microstructure and Molecular Motion in Polymers.— J. Polymer Sci. C, 1971, v. 32, p. 123.
14. Eby R. K. Thermal Generation of Vacancies and Substitutional Sites in Crystalline Polymers.— J. Appl. Phys., 1962, v. 32, № 7, p. 2253.
15. Reneker D. H. Point Dislocations in Crystals of High Polymer Molecules.— J. Polymer Sci., 1962, v. 59, № 168, p. S 39.
16. Дельтува Л. А. Механическая релаксация в полиэтилене. II. Влияние отжига на α -процесс в деформированных образцах полиэтилена низкого давления.— В сб.: Материаловедение (физика и химия конденсированных сред). Воронеж: ВПИ, 1977, с. 87.
17. Witenhafer D., Koenig J. Changes in Fold Structure with Annealing in Polyethylene.— J. Appl. Phys. 1968, v. 39, № 11, p. 4982.
18. Frank F. C., Gupta V. B., Ward I. M. The Effect of Mechanical Twinning on the Tensile Modulus of Polyethylene.— Phil. Mag., 1970, v. 21, p. 1127.
19. Keller A., Priest D. Chain-folding and Molecular-species Segregation in the Crystallization of Linear High Polymers.— J. Macromol. Sci., 1970, v. 8, p. 43.

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина
Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
14.V.1980

**MECHANICAL RELAXATION IN POLYETHYLENE WITH DIFFERENT
THERMAL PREHISTORY**

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

S u m m a r y

The influence of quenching and annealing on the spectrum of mechanical loss of HDPE and LDPE in the temperature range of α - and β -relaxations has been studied by low-frequency dynamical method. The total damping curve was divided to components, and an existence of duplet structure of α -peak in HDPE was found. The observed change of the spectrum could be put in agreement with morphological features of samples if the following hypothesis about relaxation mechanism were accepted: α -peak (the high-temperature component) — the cooperative slip of screw dislocations; α' -peak (the low-temperature component) — the reorientation of folds on the crystallites surface as a result of elastic mechanical twinning inside crystallites; β -peak — the micro-Brownian motion of molecular chains in interlamellar domains. It is shown that the width of all three maxima is significantly more than the expected value for a simple relaxation process. The possible sources of the spectrum of relaxation times are discussed.
