

УДК 541.64:539.3

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДЕФОРМАЦИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА.

*Пахомов П.М., Слуцкер Г.Я.*

Методами ИК-спектроскопии оценена концентрация молекулярных разрывов для различных уровней деформации в одноосноориентированном полиэтилене. Оказалось, что разрывы молекулярных цепей возникают с самых начальных удлинений и их число непрерывно растет, достигая насыщения в области «установившейся» ползучести. Изучена кинетика деформации ориентированного полиэтилена в широком интервале нагрузок и температур. В зависимости от величины относительного удлинения образца определены активационные параметры деформации. Сопоставление кинетики макродеформации с процессами, происходящими на молекулярном уровне, позволило сделать вывод о смене конформационного механизма, контролирующего кинетику деформации, деструкционным механизмом при переходе в область «установившейся» ползучести.

Изучение деформации и разрушения ориентированных полимеров прямыми физическими методами, такими как ЭПР [1], малоугловая рентгеновская дифракция [2] и ИК-спектроскопия [3], показало, что всю макродеформацию можно разделить на две области: малых и больших удлинений, в которых соответственно деструкционные явления не регистрируются и регистрируются. В то же время, как показано в работе [4], величина относительного удлинения ориентированного гибкоцепного полимера для всех уровней деформации определяется конформационным набором макромолекул, который линейно изменяется при растяжении.

Цель данной работы — выяснение молекулярного механизма, определяющего кинетику деформации ориентированного ПЭ, при изучении и сопоставлении кинетики макродеформации с кинетикой конформационных переходов и характером накопления молекулярных разрывов.

Объектами исследования служили тонкие (50 мкм) ориентированные пленки ПЭ высокой плотности (ПЭВИ) с кратностью вытяжки  $\lambda=10$  ( $M_w=5 \cdot 10^4$ ) и ПЭ низкой плотности (ПЭНП) с  $\lambda=5$  ( $M_w=2 \cdot 10^4$ ). Удлинение образцов к моменту разрыва составляло 20–30%. Кинетику макродеформации изучали на специальном релаксометре [5]. Разрывы молекулярных цепей регистрировали с помощью метода ИК-спектроскопии по вновь образующимся концевым стабильным кислородсодержащим группам [6, 7]. Измерения проводили на ИК-спектрофотометре DS-403G. При статическом растяжении, осуществляемом с помощью рычажного устройства [8], анализируемый образец располагался непосредственно в кювете спектрофотометра. Растяжение в циклическом режиме проводили на венгерском приборе для испытаний на усталость типа 6-24-1. Во избежание разогрева полимера, вызванного работой внешних сил, образец обдувался воздухом с помощью вентилятора.

На рис. 1, а' представлена типичная зависимость числа молекулярных разрывов от величины относительного удлинения в ПЭНП. Действительно, на этой зависимости можно выделить две области: область I, где разрывы не регистрируются, и область II, где число разрывов велико. Погоровая чувствительность метода ИК-спектроскопии к разрывам составляет  $10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Поэтому для ускорения процесса разрушения и выяснения характера накопления молекулярных разрывов в области I был использован метод циклического растяжения образца [9], в основе которого лежит принцип суммирования нарушений [10].

Экспериментальные данные по накоплению молекулярных разрывов в циклическом режиме испытаний иллюстрирует рис. 1, б. Кинетические кривые накопления разрывов в циклическом режиме нагружения, как и

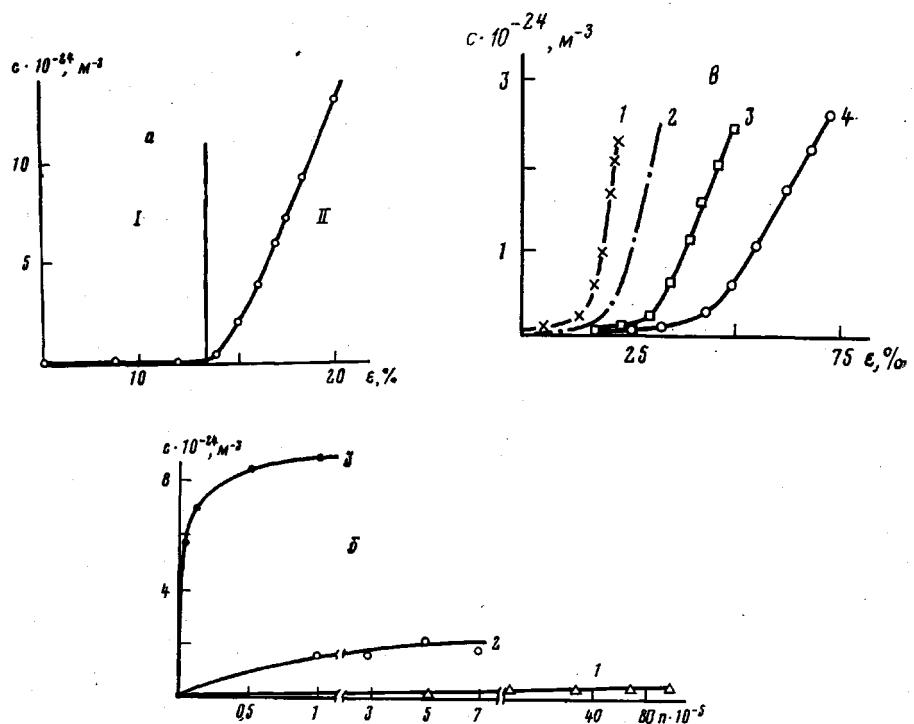


Рис. 1. Зависимость числа молекулярных разрывов ПЭНП от деформации  $\varepsilon$  в статическом режиме растяжения при  $\lambda=5$  (а), от числа циклов  $n$  при растяжении до различных степеней деформации  $\varepsilon=2,5$  (1), 5 (2), 10% (3) (б) и от деформации  $\varepsilon$  при различной кратности предварительной вытяжки  $\lambda=5$  (1), 4,5 (2), 4 (3), 3,5 (4) (в)

в статическом, имеют затухающий характер. Их анализ на ЭВМ по методике, изложенной в работе [6], показал, что кинетические кривые могут быть приближенно описаны уравнением вида

$$c(n) = c^* (1 - e^{-Kn}), \quad (1)$$

где  $c(n)$  — текущая концентрация молекулярных разрывов при числе циклов  $n$ ,  $c^*$  — концентрация разрывов при  $n \rightarrow \infty$ ,  $K$  — величина, равная константе скорости реакции механодеструкции  $k$ , умноженной на период цикла  $\tau_n$ , т. е.  $K = k\tau_n$ . Число разрывов, возникающих при первом цикле растяжения, оценивали путем разложения величины  $e^{-Kn}$  в ряд. Ограничиваясь первым членом разложения, выражение (1) можно записать в следующем виде:

$$c(1) = Kc^* \quad (2)$$

Для кинетических кривых, изображенных на рис. 1, б, с помощью ЭВМ находили величины  $K$  и  $c^*$ . Затем по формуле (2) рассчитывали число разрывов, образующихся при первом растяжении до заданного уровня деформации.

Рис. 2, а отражает характер накопления разрывов, вычисленных по формуле (2), при различных  $\varepsilon$ , а рис. 2, б — зависимость числа разрывов, приходящихся на 1% деформации. В опытах удалось зарегистрировать кинетику накопления разрывов при деформации 2,5%. Попытка исследовать область деформаций меньших, чем 2,5%, представляет значительные экспериментальные трудности. На рис. 2, б можно выделить две области: I, где величина  $\lg(c/\varepsilon)$  непрерывно увеличивается с ростом  $\varepsilon$ , и II, где значение  $\lg(c/\varepsilon)$  мало изменяется, оставаясь приблизительно постоянным ( $\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$  на 1% деформации). В результате «циклического» способа изучения деструкции молекулярных цепей оказалось, что соотношение областей I и II, полученное из зависимости  $\lg(c/\varepsilon)$  от  $\varepsilon$ , практически совпадает с соотношением областей I и II на рис. 1, а. Однако следует отметить, что концентрация разрывов в области I, опреде-

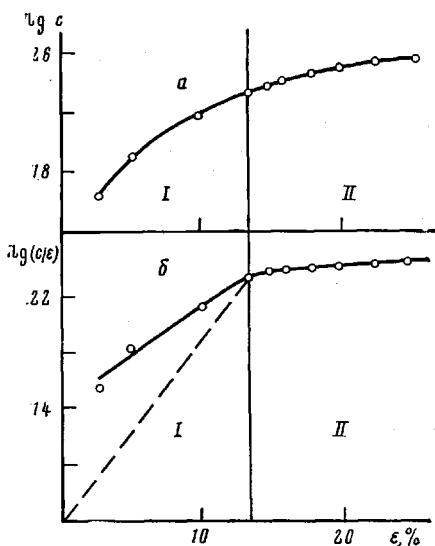


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость числа молекулярных разрывов, образующихся при первом растяжении (а), и числа разрывов, приходящихся на 1% деформации (б), от деформации  $\epsilon$

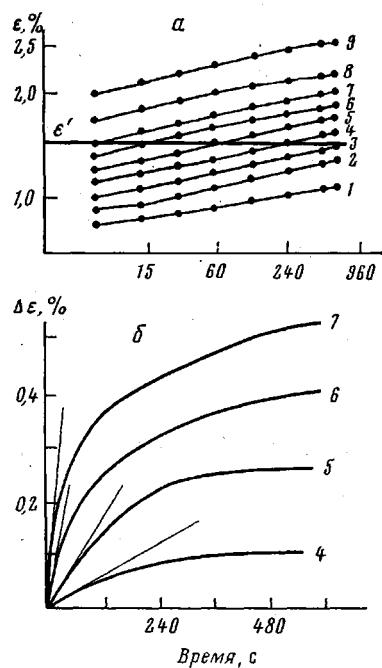


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость деформации  $\epsilon$  в полулогарифмическом масштабе (а) и  $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon'$  ( $\epsilon' = 1,5\%$ ) (б) при  $\lambda = 10$ ,  $\sigma = 33,7 \text{ МПа}$  и температуре 293 (1), 303 (2), 308 (3), 313 (4), 318 (5), 323 (6), 328 (7), 333 (8) и 338 К (9)

ленная при использовании метода циклических растяжений, является завышенной, так как внутренние напряжения в образце, возникающие при первом растяжении, не успевают полностью релаксировать к началу второго цикла [10]. Очевидно, что ошибка в определении концентрации разрывов будет тем больше, чем выше частота воздействия и больше количество совершенных циклов. Пунктирная линия на рис. 2, б отражает предполагаемое поведение молекулярных разрывов в области I. В соответствии со сказанным все экспериментальные точки лежат над пунктирной линией, и чем больше количество совершенных циклов, тем выше ошибка в определении концентрации разрывов. Качественно подобный характер накопления молекулярных разрывов наблюдался при растяжении ориентированного ПЭВП.

Из полученных данных следует, что разрывы макрочепей в ориентированных пленках ПЭ возникают практически с самых начальных удлинений: их число непрерывно растет при последующем растяжении образца, достигая насыщения в области предразрывных деформаций (область II на рис. 2, б), где их концентрация практически не изменяется. Можно думать, что в области изменения характера зависимости  $\lg(c/\epsilon)$  от  $\epsilon$  происходит смена механизма, контролирующего кинетику деформации.

С целью выяснения особенностей деформационного механизма ПЭ проведено исследование кинетики деформации во всей области  $\epsilon$  вплоть до разрыва образца. В результате механических испытаний были получены семейства кривых ползучести в режиме постоянства температуры  $T$  и приложенного напряжения  $\sigma$ . Изменяя прикладываемое  $\sigma$ , удалось исследовать кинетику деформации как в области I, так и в области II. На рис. 3, а представлено одно из семейств кривых ползучести ПЭВП в области I ( $\sigma$  мало)<sup>1</sup>. Для нахождения кинетических параметров дефор-

<sup>1</sup> Изучение кинетики деформации в области II уже было проведено ранее в [3], поэтому подробно на рассмотрении этой области останавливаться не будем, а лишь используем в дальнейшем результаты этой работы.

мации на семействе кривых рис. 3, а задавался общий уровень деформации  $\varepsilon'$ . Кинетику деформации при различных  $T$  и  $\sigma$  анализировали при разных  $\varepsilon'$ . Выбор одинаковых значений  $\varepsilon'$  для семейства кинетических кривых обусловлен тем, что при одинаковой степени деформации конформационный набор полимера независимо от  $T$  и  $\sigma$  также одинаков, о чем свидетельствуют данные работы [4].

Кинетические деформационные кривые для уровня  $\varepsilon'$ , приведенные к общему времени отсчета, представлены на рис. 3, б. Скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$  для каждой кинетической кривой определялись из наклона касательных в начальной точке, как это показано на рисунке. Зависимость  $\lg \dot{\varepsilon} (1/T)$ , построенная для приведенных на рис. 3, б кинетических кривых, имела линейный характер. В случае варьирования  $\sigma$  и  $T = \text{const}$  зависимость  $\lg \dot{\varepsilon} (\sigma)$  была также линейной. Для всех других уровней деформации линейный характер рассматриваемых зависимостей сохранялся. Детальное изучение температурно-силовой зависимости  $\lg \dot{\varepsilon}$  для каждого конкретного  $\varepsilon'$  показало, что  $\dot{\varepsilon}$  подчиняется уравнению

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp \left( -\frac{E_0 - \beta \sigma}{RT} \right), \quad (3)$$

где  $E_0$  — энергия активации деформации,  $\beta$  — величина, характеризующая активационный объем деформации,  $\dot{\varepsilon}_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $R$  — газовая постоянная. По формуле (3) и зависимости  $E(\sigma)$  (рис. 4) для различных уровней деформации  $\varepsilon'$  были определены кинетические параметры, которые представлены в таблице.

#### Кинетические параметры деформации ориентированного ПЭВП ( $\lambda=10$ )

$\varepsilon', \%$	$E_0, \text{ кДж/моль}$	$\lg \dot{\varepsilon}_0$	$\beta, \text{ нм}^3$
0,5	34±8	6±2	0,78±0,02
1,0	38±8	6±2	0,78±0,02
1,5	42±8	6±2	0,78±0,02
2,5	42±8	6±2	0,76±0,02
5,0	46±8	8±2	0,56±0,02
10,0	63±8	10±2	0,28±0,02
14,0	59±8	13±2	0,11±0,02
18,0	59±8	13±2	0,11±0,02
20,0	59±8	13±2	0,11±0,02

*Примечание.* Приводимые погрешности кинетических параметров определены способом, описанным в работе [10]. Оценки погрешностей сделаны для наибольших значений  $E_0$ ,  $\lg \dot{\varepsilon}_0$  и  $\beta$  и приняты для остальных значений такими же.

Из таблицы видно, что в области удлинений вплоть до 5% кинетические параметры практически не изменяются:  $E_0 = 42 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ ,  $\lg \dot{\varepsilon}_0 = -6 \pm 2$ ,  $\beta = 0,78 \pm 0,02 \text{ нм}^3$ . Начиная с  $\varepsilon = 5\%$  и до  $\varepsilon = 14\%$  параметры претерпевают существенные изменения и при  $\varepsilon \geq 14\%$  (область «установившейся» ползучести) вновь приобретают постоянные значения:  $E_0 = 122 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ ,  $\lg \dot{\varepsilon}_0 = 13 \pm 2$ ,  $\beta = 0,11 \pm 0,02 \text{ нм}^3$ .

Сопоставим кинетику деформации на микро- и макроуровнях. Рассмотрение области начальных деформаций (0–5%), где концентрация молекулярных разрывов сравнительно мала, показывает, что кинетические параметры деформации близки к параметрам, получаемым из кинетики конформационных переходов в блочном ПЭ:  $E_0 = 50 \pm 12 \text{ кДж/моль}$ ,  $\lg k_0 = 6 \pm 2$  [3]. Такие значения энергии активации и предэкспоненты в работе [3]

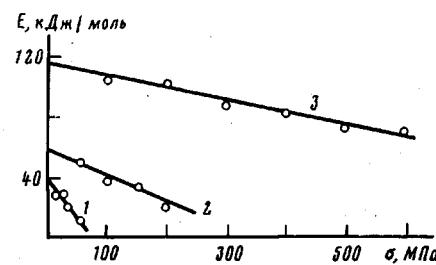


Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации  $E$  от приложенного напряжения  $\sigma$  для уровней деформации  $\varepsilon' = 1,5$  (1), 10 (2), 20 (3)

были объяснены кооперативностью конформационных переходов и межмолекулярным взаимодействием при деформации блочного полимера. Значение  $\beta=0,78 \text{ нм}^3$  указывает на то, что при малых  $\varepsilon$  в деформации участвуют протяженные кинетические единицы, расположенные в аморфных областях ориентированного ПЭ [4]. Так как сечение одной ПЭ-цепочки составляет  $0,18 \text{ нм}^2$  [11], средняя длина кинетической единицы ( $4,3 \text{ нм}$ ), оцененная из величины  $\beta$ , оказывается примерно равной длине аморфной прослойки в ориентированном ПЭ [5]. Следовательно, можно считать, что в области малых удлинений макродеформация полимера определяется скоростью кооперативных *гот-транс*-переходов в аморфных прослойках полимера.

При дальнейшем повышении  $\varepsilon$  концентрация разрывов макропепей существенно возрастает. Разрывы начинают оказывать все большее влияние на кинетику макродеформации. Может быть, именно с наличием молекулярных разрывов связано существование широкого набора времен релаксации в этой области деформаций.

Наконец, при концентрации разрывов  $10^{24} \text{ м}^{-3}$ , что соответствует  $\varepsilon \geq 14\%$ , кинетика макродеформации полностью определяется кинетикой накопления молекулярных разрывов (область «установившейся» ползучести) [3]. Действительно, в области II кинетические параметры молекулярных разрывов ( $E_0=118 \pm 126 \text{ кДж/моль}$ ,  $\lg k_0=13 \pm 2$ ) совпадают с параметрами макродеформации. Уменьшение  $\beta$  до  $0,11 \text{ нм}^3$  свидетельствует о локализации деформационного процесса в области II. Размер кинетической единицы приближается к длине мономерного звена.

Таким образом, переход от области малых деформаций к области «установившейся» ползучести связан с изменением молекулярного механизма, контролирующего кинетику деформации (конформационный механизм сменяется деструкционным). Изменение характера контролирующего молекулярного механизма происходит не скачкообразно, а плавно (в области от 5 до 14%).

В зависимости от типа полимера [7] или от предварительной ориентационной вытяжки образца (рис. 1, в) соотношение между областями I и II изменяется. Поэтому можно предположить, что в каждом конкретном случае кинетика деформации будет зависеть от типа полимера и его исходной структуры, но характер смены контролирующего конформационного механизма деструкционным будет качественно одинаков для всех гибкоцепных полимеров.

В заключение благодарим В. Е. Корсукова за обсуждение результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Левин Б. Я., Савицкий А. В., Савостин А. Я., Томашевский Э. Е. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 941.
- Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Механика полимеров, 1970, № 1, с. 43.
- Корсуков В. Е., Новак И. И., Пахомов П. М. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зиннатне, 1979, с. 193.
- Пахомов П. М., Шерматов М., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 132.
- Сталевич А. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. Л.: ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1973. 250 с.
- Журков С. Н., Корсуков В. Е. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 7, с. 2071.
- Пахомов П. М., Пантаев В. А., Шаблыгин М. В. Химич. волокна, 1979, № 2, с. 32.
- Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. Заводск. лаб., 1963, т. 29, № 8, с. 994.
- Лексовский А. М., Гаффаров Б. Механика полимеров, 1976, с. 912.
- Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
- Сакурада И., Ито Т., Накамае К. Химия и технология полимеров, 1964, № 10, с. 19.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
20.I.1981

Ленинградский институт текстильной  
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

**FEATURES OF KINETICS OF DEFORMATION OF ORIENTED  
POLYETHYLENE**

**Pakhomov P. M., Slutsker G. Ya.**

**S u m m a r y**

The concentration of molecular ruptures for various levels of deformation in uniaxially oriented polyethylene has been evaluated by IR-spectroscopy method. The ruptures of molecular chains appear beginning with the initial elongations and the number is continuously increased up to the saturation in the region of «steady state» creep. The kinetics of the deformation of oriented polyethylene was studied in the wide range of loadings and temperatures. The activation parameters of the strain were determined as functions of the value of relative elongation of the sample. The comparison of the kinetics of macrodeformation with processes on the molecular level permits to conclude the change of the conformational mechanism of the control of kinetics of deformation to the degradative mechanism during the transition into the region of «steady state» creep.