

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) 33

1991

№ 9

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. Ю. М. Бойко, В. В. Коврига, А. Я. Гольдман

## РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ В ОРИЕНТАЦИОННО ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Исследована релаксация напряжения в исходном и ориентационно закристаллизованном ПЭ с различными значениями степени вытяжки. Полученные экспериментальные данные обобщены с помощью температурно-временной аналогии. Рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса деформирования ориентационно закристаллизованного ПЭ. Показано, что они близки к значениям энергии активации основных релаксационных процессов в ПЭВП, определенных другими независимыми методами.

Одним из перспективных направлений развития технологии полимеров в последнее время является создание высокопрочных, высокомодульных самоармированных полимерных материалов на основе гибкочепных полимеров [1]. При их использовании в качестве армирующих элементов композитных материалов необходимо располагать длительными релаксационными характеристиками, представление о которых в настоящее время базируется на данных отдельных работ по исследованию ползучести [2, 3]. Отсутствие комплексного анализа релаксационных свойств в условиях длительного деформирования не позволяет осуществлять их прогноз и производить выбор оптимальных эксплуатационных параметров (температуры, деформации, степени вытяжки).

Таким образом, получение комплекса длительных механических характеристик самоармированных полимерных материалов на примере материалов, полученных методом ориентационной кристаллизации [4], является принципиальной задачей, от решения которой зависят вопросы применения такого рода материалов.

Характеристики образцов

$\lambda$	$\rho^*$ , кг/м <sup>3</sup>	$\bar{M}_w^{**} \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}^{**} \cdot 10^{-3}$	Кристалличность ***	Степень ориентации ***	Удельная теплота плавления ****, Дж/г	Предел прочности, МПа ( $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-3}$ с <sup>-1</sup> ; 20°)
1	952,0	178	16	0,50	—	170	—
5,5	957,5	160	15	0,54	0,91 0,95	175	200
7,5	960,5	—	—	0,55	0,92 0,95	169	250
9,1	961,5	—	—	0,57	0,91 0,95	178	300
10,9	962,0	—	—	0,60	0,91 0,96	181	320
12,2	962,0	156	16	0,65	0,92 0,96	183	370

\* Определена методом флотационного титрования ГОСТ 15139-69.

\*\* Определена методом ГПХ [5].

\*\*\* Определены рассеиванием рентгеновских лучей в больших углах [6] (степень ориентации: числитель — аморфная фаза, знаменатель — кристаллическая).

\*\*\*\* Определена методом ДСК (скорость нагревания 8 К/мин).

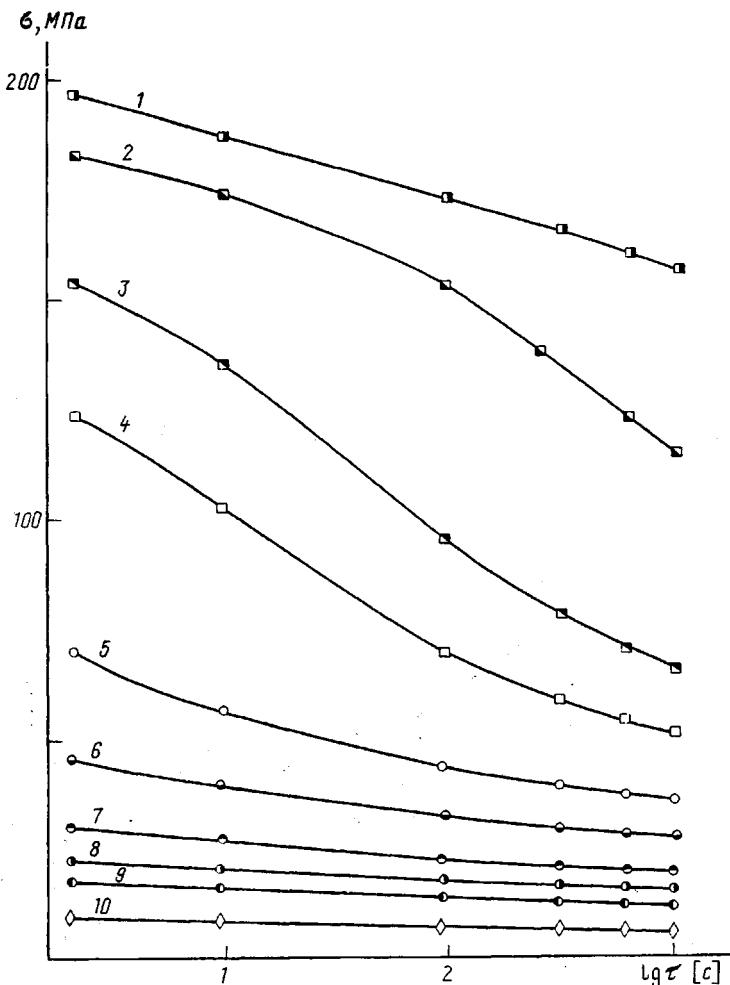


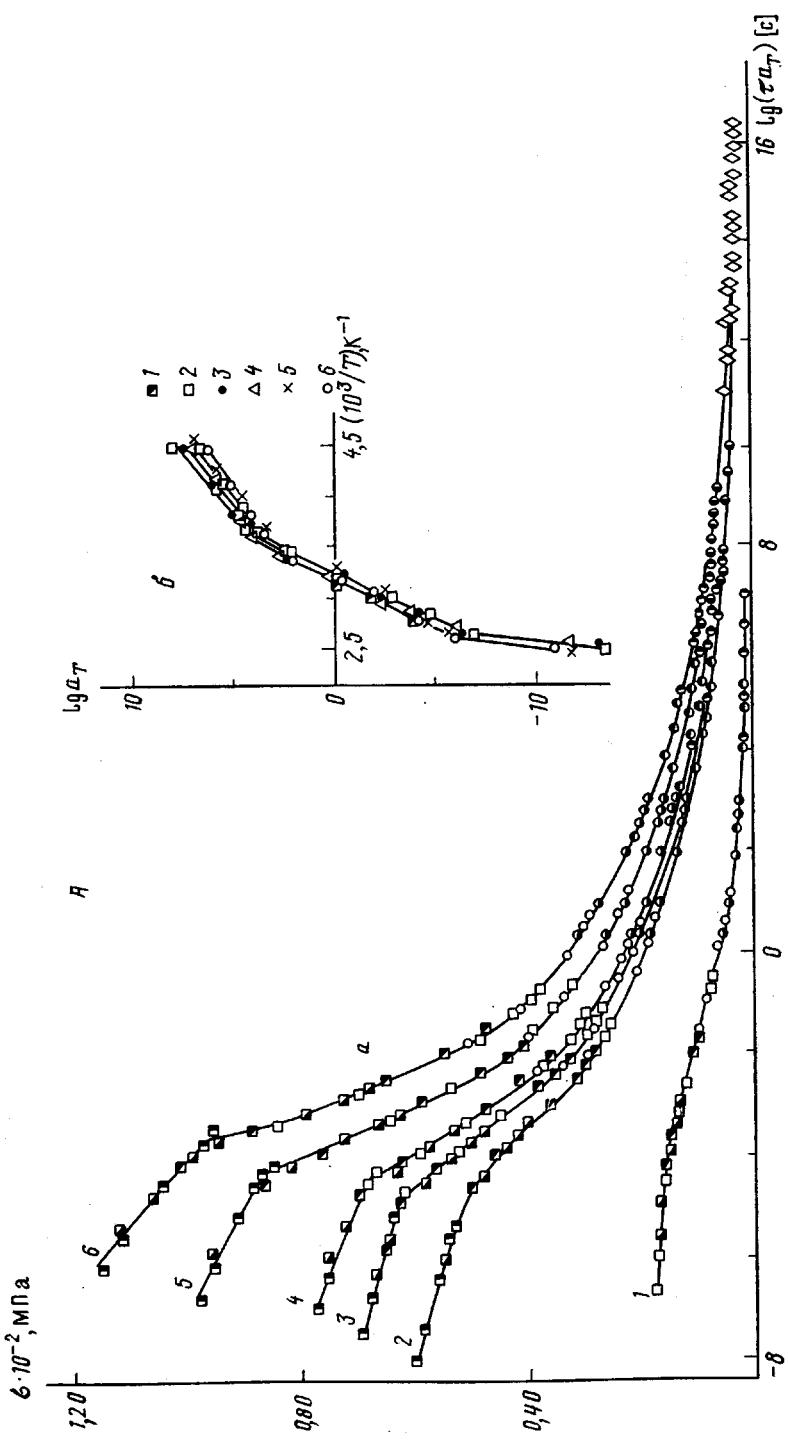
Рис. 1. Кривые релаксации напряжения для ПЭ(ОК) с  $\lambda=10,9$  при деформации 2,5%. Температура: -50 (1), -30 (2), -10 (3), 0 (4), 20 (5), 40 (6), 60 (7), 80 (8), 100 (9) и 120° (10)

Цель работы — исследование длительных релаксационных свойств ПЭ, полученного методом ориентационной кристаллизации [4] ПЭ(ОК), в режиме релаксации напряжения при растяжении в широком диапазоне температур  $T$ , уровней заданной деформации  $\varepsilon_0$  и степеней вытяжки  $\lambda$ , а также прогнозирование уровней релаксирующего напряжения для выяснения преимуществ или недостатков ПЭ(ОК) при использовании его в качестве армирующего материала.

Образцы ПЭ(ОК) представляли собой полоски толщиной 0,280–0,420 мм и шириной 4,6–7,1 мм, полученные на основе ПЭВП марки 276-73 (ГОСТ 16338-85), со значениями  $\lambda=5,5; 7,5; 9,1; 10,9; 12,2$ . Для сопоставления изучали образцы исходного ПЭВП с  $\lambda=1$ , закристаллизованные из расплава до стадии ориентационной кристаллизации (без приложения напряжений растяжения). Характеристики исследованных образцов представлены в таблице.

Эксперимент по релаксации напряжения проводили на универсальной разрывной машине «Цвик», оснащенной термокриокамерой «Брабендер», в диапазоне температур  $-50 \dots +120^\circ$ . Скорость деформирования  $\dot{\epsilon}$  до значения усилия, соответствующего определенной деформации растяжения, составляла  $4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Среднее значение усилия определяли из эксперимента по растяжению с использованием шуповых датчиков деформации индукционного типа. Расстояние между зажимами разрывной машины составляло 50 мм, продолжительность эксперимента  $10^3$  с, количество параллельных образцов 5.

В тех случаях, когда погрешность определяемого значения релаксирующего напряжения, возникающая из-за податливости силового контура разрывной машины, превышала 1%, при построении релаксационных кривых и обработке результатов эксперимента вносили поправки по методике [7].



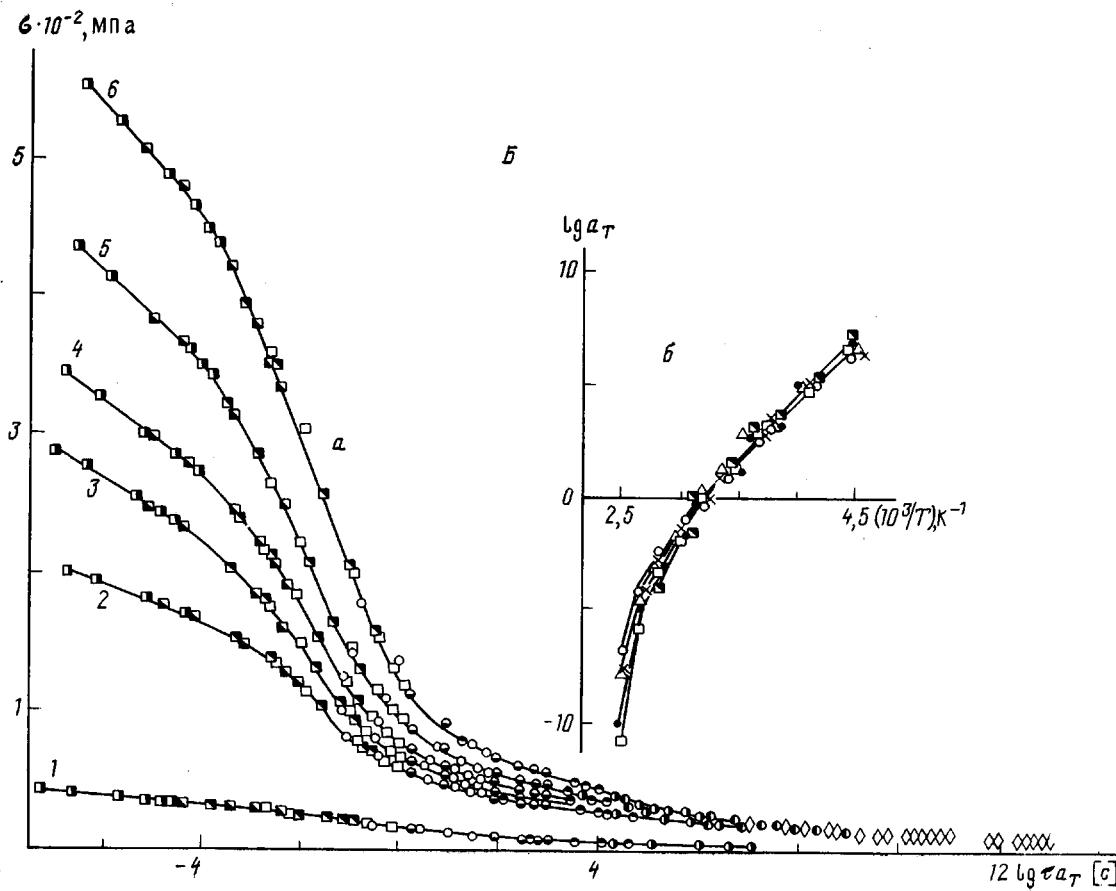


Рис. 2. Обобщенные зависимости релаксации напряжения для ПЭВИ и ПЭ(ОК) (а) и температурные зависимости фактора сдвига (б). Деформации 1 (А) и 7% (Б). Степень вытяжки  $\lambda=1$  (1); 5,5 (2); 7,5 (3); 9,1 (4); 10,9 (5); 12,2 (6). Обозначения температур те же, что и на рис. 1

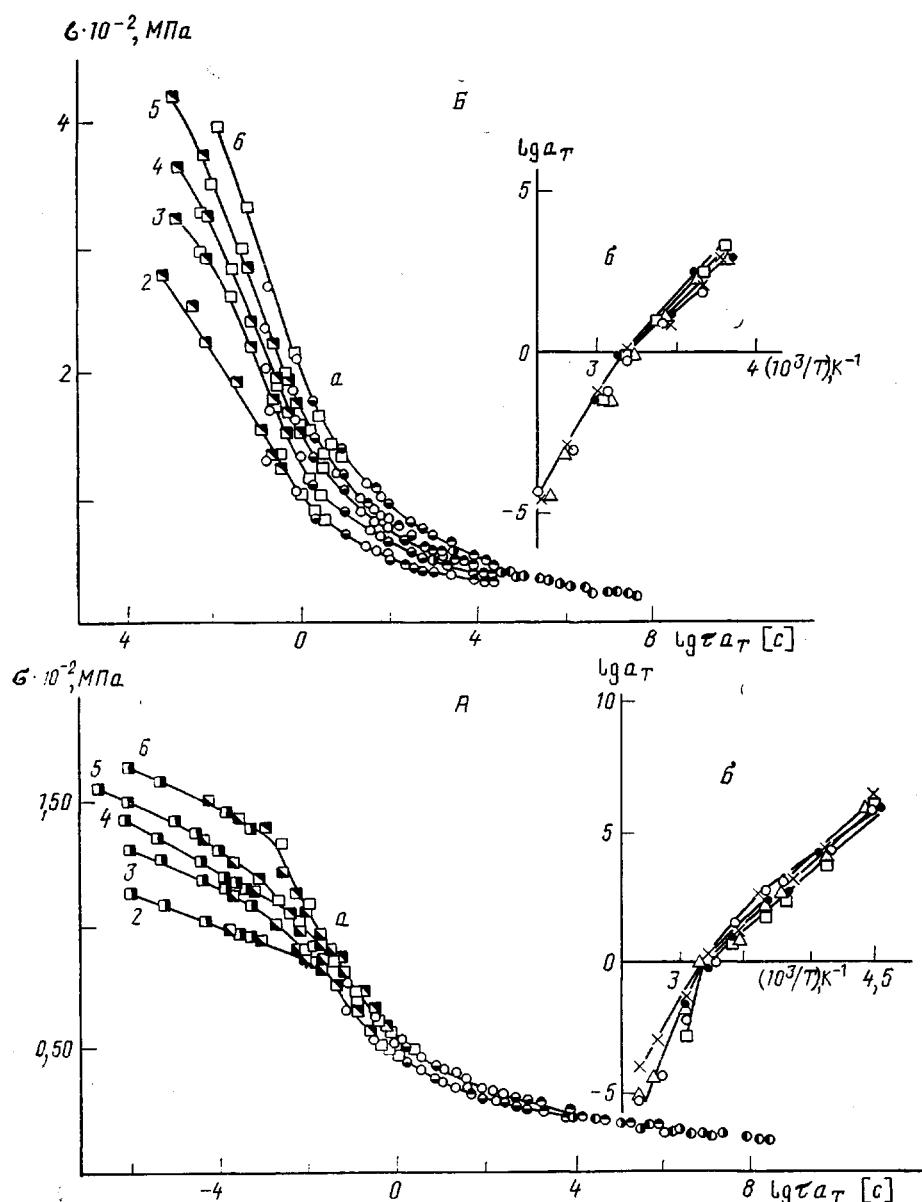


Рис. 3. Обобщенные зависимости релаксации напряжения для ПЭ(ОК) в характерных точках кривой растяжения  $\varepsilon_1(A)$  и  $\varepsilon_2(B)$  (а) и температурные зависимости фактора сдвига (б). Обозначения температур см. на рис. 1, обозначения  $\lambda$  — на рис. 2

В результате анализа кривых растяжения ПЭ(ОК) в работе [8] было выявлено наличие двух практически линейных участков при высоких уровнях деформации. Границы этих участков, обозначенные по деформации  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , были выделены как характерные точки кривой растяжения. Диапазоны изменения  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  соответственно составляют 1,2–4,7 и 8–20 %. Поэтому исследование релаксации напряжения проводили не только для фиксированных значений деформации (1; 2,5; 5; 7; 10; 15; 20 %), но и в характерных точках кривой растяжения  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ .

Исходные экспериментальные данные по релаксации напряжения в диапазоне температур  $-50\dots+120^\circ$  (рис. 1) были использованы для построения обобщенных зависимостей напряжения при фиксированных значениях деформации (рис. 2) и в характерных точках кривой растяжения (рис. 3). Обобщение деформационных свойств осуществляли ме-

тодом приведенных переменных [9] горизонтальным сдвигом изотерм релаксации напряжения. Для выбора температуры приведения были проанализированы температурные зависимости фактора сдвига  $\lg a_t$  (рис. 2, 3). Температуры изломов на зависимостях  $\lg a_t - 1/T$  сопоставляли с температурами  $\beta$ -,  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -релаксационных переходов в ПЭВП, проявляющихся при  $\sim 0,50$  и  $90^\circ$  [10, 11]. На всех зависимостях наблюдается излом при  $80-100^\circ$ , что соответствует  $\alpha_2$ -переходу [11]. Наблюдаются также изломы при  $0$  ( $\beta$ -переход) и  $40^\circ$  (практически  $\alpha_1$ -переход). С учетом того, что обычно для ПЭВП в качестве температуры приведения используется температура  $\alpha_1$ -перехода [10, 12], сдвиг изотерм релаксации напряжения проводили относительно температуры  $40^\circ$ . Линейная аппроксимация зависимостей  $\lg a_t - 1/T$  в определенных температурных диапазонах позволила применить уравнение Арреньюса для расчета значений эффективной энергии активации

$$\Delta H = 2,3R \lg a_t (1/T - 1/T_0)^{-1},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T_0$  — температура приведения,  $T$  — текущая температура.

Деформационные зависимости  $\Delta H$  (рис. 4) указывают на соответствие основных уровней  $\Delta H$  процесса деформирования ПЭ (ОК) имеющимся в литературе данным базовых уровней  $\Delta H$ , характерных для  $\beta$ -,  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -релаксационных процессов в ПЭ [13, 14]. При этом для ПЭ (ОК) и для неориентированного материала основные уровни  $\Delta H$  одни и те же. Близость значений  $\Delta H$   $\alpha$ -релаксации для ориентированного и изотропного ПЭВП наблюдается и при сопоставлении значений  $\Delta H$ , определенных соответственно в экспериментах по ползучести [15, 16] и динамическим методом [13, 14, 17].

Как следует из рис. 4, в области малых деформаций и отрицательных температур для всех  $\lambda$ , в том числе и для  $\lambda=1$ , характерно проявление уровня  $\Delta H=60-65$  кДж/моль, соответствующего  $\beta$ -релаксации (для  $\lambda=-5,5$   $\Delta H=89$  кДж/моль). С ростом деформации в этой температурной области наблюдается возрастание значений  $\Delta H$  для всех  $\lambda$  с переходом на более высокий, соответствующий  $\alpha_1$ -релаксации уровень  $\Delta H$ , проявление которого распространяется и на область до  $40^\circ$ . Ранее аналогичная тенденция перехода  $\Delta H$  на более высокие уровни с ростом деформации была выявлена и для другого кристаллического полимера — ПА-12 [18]. Для деформаций  $1-2,5\%$  при  $0-40^\circ$  наблюдаются значения  $\Delta H$   $\alpha_2$ -релаксации. В интервале температур  $40-80$  ( $100^\circ$ ) для ПЭ (ОК) при  $\varepsilon_0 \leq 5-7\%$  значения  $\Delta H=179-192$  ( $\lambda=7,5-12,2$ ) и 225 кДж/моль ( $\lambda=5,5$ ) соответствуют  $\alpha_2$ -релаксации, после чего с ростом деформации значения  $\Delta H$  уменьшаются, соответствуя для  $\lambda=9,1-12,2$   $\alpha_1$ -релаксации [13, 14] и значениям  $\Delta H$  в диапазоне  $\Delta H_{\alpha_1}-\Delta H_{\alpha_2}$  для  $\lambda=5,5$  и  $7,5$ . Для исходного ПЭВП с ростом деформации значение  $\Delta H$  возрастает от 176 до 225 кДж/моль. При  $\varepsilon_0 \geq 5\%$  с уменьшением  $\lambda$  для ПЭ (ОК) наблюдается эффект возрастания  $\Delta H$ , а при  $\varepsilon_0 > 5\%$  данная закономерность распространяется на весь диапазон исследованных значений степени вытяжки ( $1-12,2$ ). Проведенный анализ проявления уровней  $\Delta H$  для ПЭ (ОК) и ПЭВП показал их соответствие уровням  $\Delta H$  основных релаксационных процессов в ПЭВП, определенных другими независимыми методами [13-17], между которыми осуществляется переход в зависимости от температурно-деформационных условий.

Рассмотрение обобщенных кривых релаксации напряжения (рис. 2, 3) выявляет факт существенного падения напряжения при переходе от малых значений приведенного времени к большим (на десятичный порядок и более), что свидетельствует об интенсивном протекании релаксационных процессов в ориентационно закристаллизованном ПЭ. Наряду с этим преимущества ПЭ (ОК) по сравнению с исходным материалом очевидны, так как значения релаксирующего напряжения для ПЭ (ОК) существенно выше, чем для неориентированного ПЭ, во всем диапазоне исследованных времен и деформаций. Использование обобщенных кривых релаксации напряжения (рис. 2) заключается в возможности прогнозирования уровней

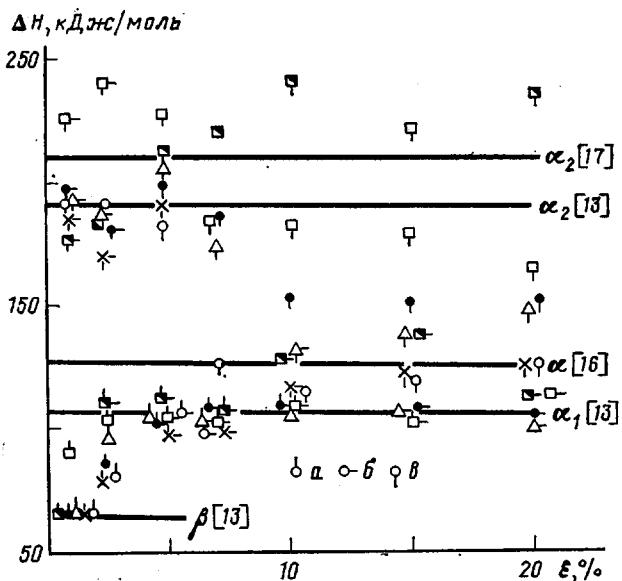


Рис. 4. Деформационные зависимости эффективной энергии активации релаксации ПЭ(ОК) и ПЭВП. Обозначения кривых как на рис. 2. Температуры: -50 - 0 (a); 0-40 (b); 40-100 (c)

напряжения при эксплуатации данных материалов в условиях заданной деформации. Как следует из рис. 2, с ростом деформации в области малых времен (отрицательных температур) более полно реализуются преимущества ориентационной кристаллизации, так как возможно поддержание существенно больших значений напряжения для максимальных значений степени вытяжки. При возрастании значений приведенного времени преимущества ориентационной кристаллизации снижаются с ростом деформации. Так, если при  $\varepsilon_0=1\%$  (рис. 2) совмещение обобщенных кривых для различных  $\lambda$  ПЭ (ОК) отсутствует практически во всем диапазоне обобщения, то при  $\varepsilon_0=7\%$  (рис. 2, Б) совмещение кривых происходит при меньших значениях приведенного времени. Обобщенные зависимости релаксации напряжения ПЭ (ОК) целесообразно использовать и для оценочного прогноза уровня напряжения ряда ориентированных материалов на основе ПЭ, полученных другими технологическими методами (например, ориентационной вытяжкой [19], гидроэкструзией [20], по гель-технологии [21]).

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что и для самоармированного материала вполне применим классический метод приведенных переменных [9]. Расчетные значения эффективной энергии активации при деформировании ПЭ (ОК) и ПЭВП соответствуют значениям энергии активации основных релаксационных процессов в ПЭВП, определенных другими независимыми методами, а изменение температурно-деформационных условий способствует возможности перехода с одного уровня  $\Delta H$  на другой. Также установлено, что различие между значениями напряжения на обобщенных кривых релаксации напряжения, полученных для разных  $\lambda$ , с ростом начальной деформации нивелируется при меньших значениях приведенного времени.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peterlin A. // Colloid and Polymer Sci. 1987. V. 265. № 5. P. 357.
2. Wilding M. A., Ward I. M. // Polymer. 1981. V. 22. № 7. P. 870.
3. Ward I. M., Wilding M. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 561.
4. Артемьев В. А., Дувакин В. А., Гольдман А. Я. // Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров. Л., 1982. С. 52.

5. Буатов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 22. № 9. С. 2452.
6. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. 96 с.
7. Осипова Е. С., Фарберова И. И., Kovriga B. B. // Завод. лаб. 1973. № 3. С. 346.
8. Бойко Ю. М., Кузнецова И. Г., Kovriga B. B., Гольдман А. Я., Тарасов А. М., Артемьев В. А., Мясников Г. Д. // Механика композитных материалов. 1987. № 2. С. 202.
9. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 535 с.
10. Гольдман А. Я. Прочность конструкционных пластмасс. Л., 1979. 320 с.
11. Гольдман А. Я., Перепечко И. И., Кудрявцева Л. Т., Нижегородов В. В., Бутузова М. А. // Механика композитных материалов. 1986. № 2. С. 207.
12. Гольдман А. Я., Гринман А. М. // Механика полимеров. 1974. № 2. С. 261.
13. Kawai H., Suehiro S., Kyu T., Shimomura A. // Polymer Engng Rev. 1983. № 2-4. P. 109.
14. Kawai H., Suehiro S., Kyu T., Shimomura A. // Polymer Engng Rev. 1983. № 2-4. P. 189.
15. Hutchinson J. M., McCrum N. G., Pierce D. L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 6. P. 1255.
16. Ward I. M., Wilding M. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 561.
17. Stein R. S., Finkelstein R. S., Yoon D. Y., Chang C. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1974. № 46. Р. 15.
18. Иванкина И. В., Кузнецова И. Г., Kovriga B. B. // Механика композитных материалов. 1984. № 1. С. 142.
19. Ганн Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Буатов В. П., Мясников Г. Д., Пономарева Е. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1658.
20. Цыганков С. А., Деменчук Н. П., Мясников Г. Д. // Пласт. массы. 1984. № 9. С. 37.
21. Кузуб В. И., Каминский В. Н., Гордеев С. А., Дьячков А. Н., Митченко Ю. И., Чеголя А. С. // Хим. волокна. 1989. № 2. С. 31.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
23.10.90

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

**Yu. M. Boiko, V. V. Kovriga, A. Ya. Gol'dman**

**STRESS RELAXATION IN ORIENTATIONALLY  
CRYSTALLIZED POLYETHYLENE**

**S u m m a r y**

Stress relaxation in initial and orientationally crystallized PE with various degrees of stretching has been studied. The experimental data are summarized using the temperature-time analogy. The values of the effective activation energy for the strain process of orientationally crystallized PE have been calculated. These values are shown to be close to those for main relaxational processes in HDPE determined by other independent methods.