

УДК 541.64.536.7:539.3

## ТЕРМОДИНАМИКА МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЙ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ МАТОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1993 г. С. Н. Чвалун, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
103064 Москва, ул. Обуха, 10*  
Поступила в редакцию 17.06.92 г.

Методом деформационной калориметрии изучены малые деформации матов монокристаллов высокомолекулярного ПЭ, ориентированных до разных кратностей растяжения. Результаты проведенных исследований в сочетании с данными, полученными ранее рентгеновским методом, позволяют выделить чисто упругую и вязкоупругую составляющие деформации. Обнаружено, что внутренняя энергия образцов в цикле нагружение–разгрузка изменяется необратимо: сначала уменьшается, а затем резко возрастает. Снижение внутренней энергии связано с “заличиванием” конформационных дефектов, а ее рост при увеличении деформации определяется накоплением дефектов в кристаллических областях и, наконец, разрывом сплошности материала.

### ВВЕДЕНИЕ

При получении высокопрочных высокомодульных волокон и пленок на основе гибкоцепных полимеров наибольшие успехи были достигнуты при прядении геля высокомолекулярного линейного полиэтилена (ВМПЭ). Таким методом были приготовлены волокна с прочностью  $\sigma_p = 7.2$  ГПа и модулем упругости  $E = 260$  ГПа [1, 2]. Важно отметить, что если предельные достигнутые значения модуля упругости близки к теоретическим, то величины разрывной прочности далеки от них [3, 4]. По этой причине весьма актуальной представляется задача изучения малых упругих деформаций высокопрочных образцов ПЭ, решение которой позволит выяснить механизм деформации и разрушения материала.

Для решения поставленной задачи используют различные методы. Спектроскопические исследования [5] показали, что упругое нагружение высокопрочных волокон ВМПЭ сопровождается крайне неравномерным распределением нагрузки в материале. Оказалось, что 40% цепей несет основную нагрузку и деформируется в большей степени, чем остальные. Авторами было высказано предположение о гетерогенном строении исследуемых образцов, в которых, по их мнению, существует два типа кристаллических областей и небольшое количество материала с низкими механическими характеристиками.

Подробные исследования механического поведения высокопрочных волокон ВМПЭ, полученных из геля [6, 7], показали, что деформация образцов наряду с упругой составляющей имеет вязкоупругую компоненту, причем при малых деформациях эта компонента имеет обратимый характер, при увеличении деформации наблюдается течение. Согласно предложенному механизму

вязкоупругое поведение связано с переходом кристаллических областей в гексагональную фазу. При этом сначала цепи протягиваются через кристаллиты – обратимая составляющая, а затем кристаллические области разрушаются, и микрофибриллы начинают скользить друг относительно друга.

Однако ни в одной из работ, посвященных рентгенографическому изучению деформации высокоориентированного ПЭ, не было обнаружено такого фазового перехода. В то же время наличие двух компонент деформации (упругой и неупругой) четко проявляется на зависимости параметра с кристаллической решеткой от приложенного напряжения  $\sigma$ , которая начинает запределяться с некоторой величиной  $\sigma$  [8 - 10].

В работе [10] при изучении ориентированных матов монокристаллов ПЭ было обнаружено, что необратимая составляющая деформации проявляется также в уменьшении параметра  $a$  кристаллической решетки в цикле нагружение–разгрузка. Согласно работе [10], необратимое уменьшение параметра  $a$  при деформации связано с “заличиванием” кинк-дефектов, содержащихся в кристаллической фазе. Аномальное соотношение между микродеформацией, определенной из смещения малоуглового рефлекса, и макродеформацией образца, низкое значение кажущегося модуля кристаллической решетки в образцах со сравнительно невысокой кратностью растяжения  $\lambda$  в работе [10] объясняли неравномерным распределением напряжения. Сопоставление ориентированных матов монокристаллов с  $\lambda = 20$  и 200 показало, что в последних за счет увеличения числа выпрямленных проходных цепей в аморфных областях до 75% [11] механическое напряжение распределяется более

равномерно. К такому же результату приводит и сшивание макромолекулярных цепей, происходящее, например, при облучении ориентированного ПЭ [12].

Известно [13, 14], что упругое нагружение ориентированных полимеров сопровождается тепловыми эффектами, обусловленными обычно объемной упругостью аморфных областей. Измеряя тепловые эффекты и величину механической работы деформации, можно проследить за изменением внутренней энергии при нагружении и разгрузке образцов. Следует ожидать, что изучение термодинамики обратимых деформаций высокоориентированных матов монокристаллов ПЭ и сопоставление этих данных с результатами структурных исследований позволит дифференцировать различные процессы, протекающие при деформации и разрушении высокоориентированного ПЭ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали ориентированные маты монокристаллов линейного ВМПЭ ( $M_w = 10^6$ ) с различной кратностью растяжения  $\lambda = 15, 70$  и  $200$ . Методика приготовления образцов описана ранее [15].

Теплофизические исследования проводили на деформационном микрокалориметре, разработанном Ю.К. Годовским и описанном подробно в работе [13]. Образец, закрепленный в зажимах внутри измерительной ячейки калориметра, растягивали при помощи нагружающего устройства, включающего динамометрический узел. Измеряли тепловой поток, возникающий при деформации образца. Одновременно регистрировали усилие деформирования как функцию времени. Чувствительность микрокалориметра при  $20^\circ\text{C}$  равна  $4 \times 10^{-7}$  Вт. Ошибка определения интегральных тепловых эффектов составляла  $\pm 3\%$ . Из кривых нагрузка-деформация  $\sigma(\epsilon)$  рассчитывали механическую работу  $W$ . Скорость деформации  $\sim 0.03$  мм/с; длина образцов 50 мм, масса образцов  $\sim 6$  мг для  $\lambda = 15$  и  $\sim 1$  мг для  $\lambda = 70$  и  $200$ . Методика

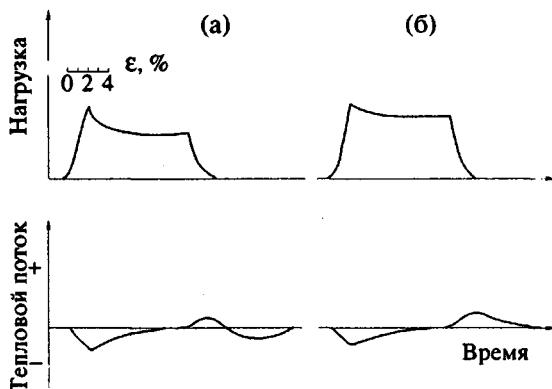


Рис. 1. Характерный вид кривых растяжения и сокращения и соответствующие термограммы для образцов с  $\lambda = 15$  (а) и  $200$  (б).

измерений состояла в следующем. После тщательного термостатирования образец растягивали до заданной деформации, регистрируя одновременно изменение теплового потока и усилие. Через некоторое время ( $\sim 10$  мин), необходимое для установления теплового равновесия в калориметре, нагрузку снимали и образец сокращался с той же скоростью до первоначальных размеров. Затем образец вновь деформировали, но уже на большую величину.

На рис. 1 представлен характерный вид кривых  $\sigma(\epsilon)$  и термограмм нагружения и разгрузки исследуемых образцов. Нелинейность начального участка зависимости  $\sigma(\epsilon)$  связана с люфтом механической системы прибора. На кривой имеется значительный линейный участок, из наклона которого определяли модуль упругости образцов. Значение модуля упругости, определенное таким способом, составило 13, 75 и 100 - 110 ГПа для  $\lambda = 15, 70$  и  $200$  соответственно, что несколько ниже значений, полученных при точном измерении  $E$  на приборе "Instron" [15]. Следует отметить, что при повторных измерениях величина  $E$  слегка увеличивалась (на 10 - 15%).

При дальнейшем росте деформации  $\epsilon > 1\%$  ( $\sigma > 0.2$  ГПа для  $\lambda = 15$  и 1.2 ГПа для  $\lambda = 200$ ) наблюдали отклонение зависимости  $\sigma(\epsilon)$  от линейности (рис. 1). Подчеркнем, что именно при этих

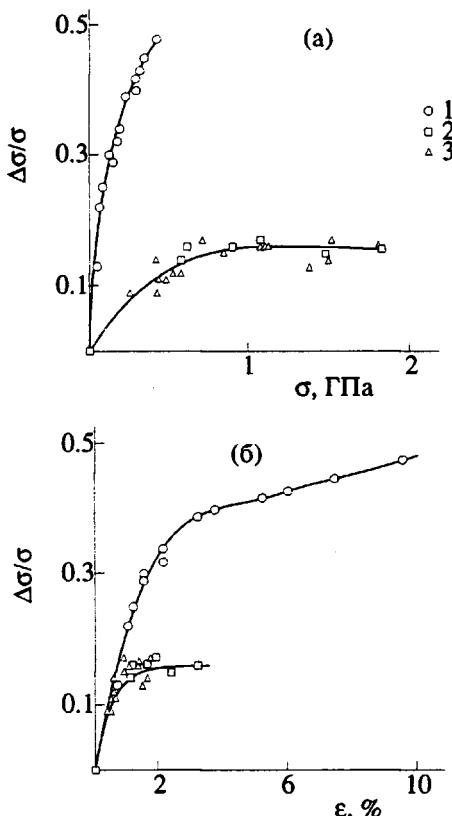


Рис. 2. Относительное падение напряжения при релаксации в образцах с  $\lambda = 15$  (1),  $80$  (2) и  $200$  (3) в зависимости от приложенного напряжения (а) и величины деформации (б).

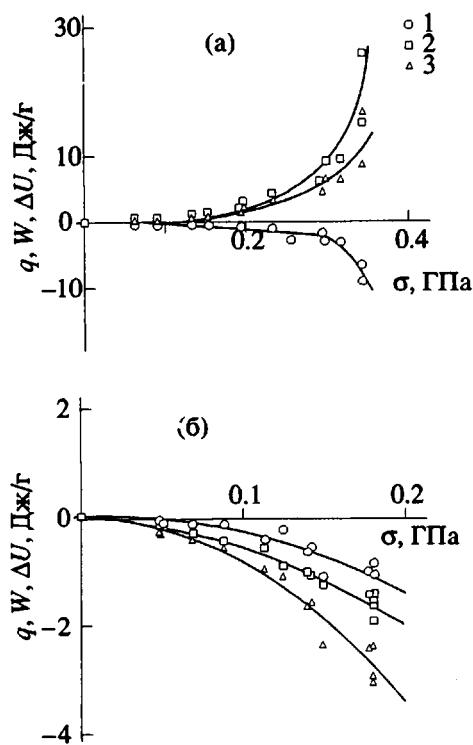


Рис. 3. Зависимость удельной теплоты деформации (1), механической работы (2) и изменения внутренней энергии (3) при нагружении (а) и сокращении (б) образца с  $\lambda = 15$  от приложенного напряжения.

значениях  $\sigma$  наблюдали и отклонение от линейности в зависимости параметра  $c(\sigma)$  [10]. Как уже отмечалось, после достижения заданной деформации образец находился некоторое время, необходимое для выхода термограммы на базовую линию, в нагруженном состоянии при постоянной деформации. За это время проходила релаксация напряжения. Зависимость относительного падения напряжения  $\Delta\sigma/\sigma$  при релаксации от деформации  $\varepsilon$  и напряжения  $\sigma$  приведена на рис. 2. Отметим, что в образце с  $\lambda = 15$  напряжение релаксировало с большей скоростью и на большую величину, чем в образцах с  $\lambda = 80$  и 200. Начиная с некоторого значения  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , зависимости  $\Delta\sigma/\sigma(\sigma, \varepsilon)$  становились более пологими.

При разгрузке образца (рис. 1) протяженность линейного участка зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  была меньше, чем при нагружении; затем наблюдали плавное уменьшение напряжения.

Нагружение исследуемых образцов сопровождалось выделением тепла, причем тепловой поток постоянно увеличивался с ростом  $\varepsilon$  (рис. 1). После остановки деформации тепловой поток постепенно уменьшался, при разгрузке тепло поглощалось. По мере снижения напряжения на образце тепловой поток достигал максимальной величины, затем уменьшался, и через некоторое

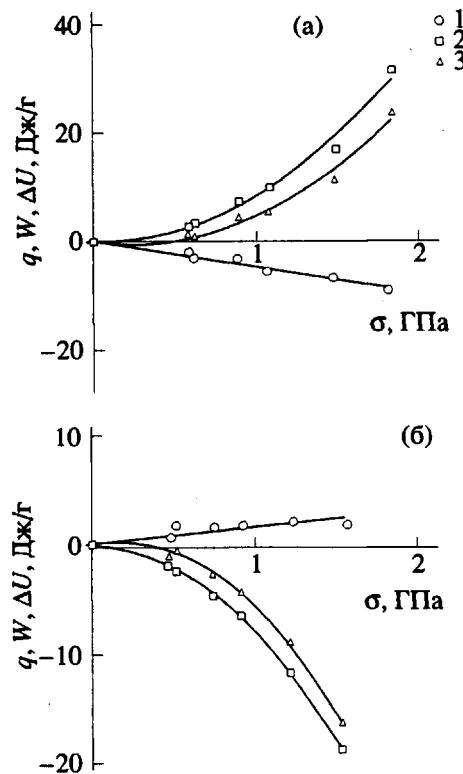


Рис. 4. Зависимость удельной теплоты деформации (1), механической работы (2) и изменения внутренней энергии (3) при нагружении (а) и сокращении (б) образца с  $\lambda = 80$  от приложенного напряжения.

время ( $\sim 1$  мин) в образце с  $\lambda = 15$  наблюдали выделение тепла. При разгрузке образцов с  $\lambda = 80$  и 200 тепловой поток всегда оставался эндотермическим.

На рис. 3 - 5 приведены зависимости удельной механической работы  $W$ , теплоты  $q$  и изменения внутренней энергии  $\Delta U$  от приложенного напряжения при нагружении и разгрузке исследуемых образцов. Видно, что величина теплового эффекта деформации является линейной функцией приложенного напряжения в соответствии с соотношением Кельвина для упругой деформации [13]

$$q = \beta T \sigma = \beta T E \varepsilon, \quad (1)$$

где  $\beta$  – коэффициент теплового расширения,  $T$  – температура.

На зависимости  $q(\sigma)$  для образца с  $\lambda = 15$  при  $\sigma \sim 0.3$  ГПа наблюдается излом, и дальнейшее повышение напряжения сопровождается большим экзотермическим эффектом. Рассчитанное по линейному участку зависимости значение коэффициента теплового расширения  $\beta$  составило  $-1.45$ ,  $-1.26$  и  $-1.08 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  для образцов с  $\lambda = 15$ , 80 и 200, соответственно. Важно отметить, что в отличие от блочных образцов ПЭ [14] величина  $\beta$  изменяется незначительно по мере роста  $\lambda$ . Например, в блочных образцах низкомолекулярного ПЭ ( $M_w = 40 \times 10^3$ ) коэффициент теплового рас-

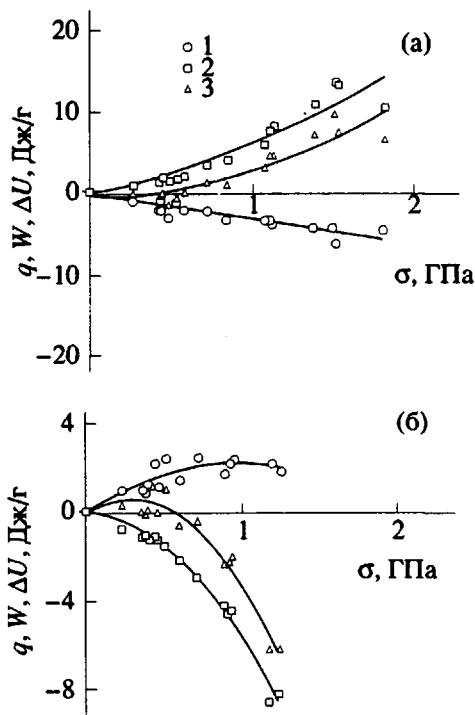


Рис. 5. Зависимость удельной теплоты деформации (1), механической работы (2) и изменение внутренней энергии (3) при нагружении (а) и сокращении (б) образца с  $\lambda = 200$  от приложенного напряжения.

ширения, определенный из зависимости  $q(\sigma)$ , изменил свой знак при увеличении  $\lambda$  от 6 до 25; в блочных же образцах ВМПЭ он изменялся от  $-2.5$  до  $-15 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  при небольшом росте  $\lambda$  от 4 до 10.

Близость величины  $\beta$  в ориентированных матах монокристаллов к значению коэффициента теплового расширения кристаллической решетки ПЭ вдоль оси макромолекул  $\beta_c = -1.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [16] свидетельствует о том, что наблюдаемый при растяжении ориентированных матов монокристаллов тепловой эффект определяется растяжением выпрямленных проходных макромолекул. Излом на зависимости  $q(\sigma)$  для  $\lambda = 15$  при  $\sigma > 0.3 \text{ ГПа}$  связан, по нашему мнению, с процессом холодного течения, который начинается еще до прекращения растяжения. При этом запасенная механическая энергия выделяется в виде тепла.

Менее выраженный излом наблюдали и на зависимости  $q(\varepsilon)$  для  $\lambda = 15$  при  $\varepsilon > 6\%$  (рис. 6). Для остальных образцов зависимость  $q(\varepsilon)$  имела линейный характер в соответствии с выражением (1).

Зависимости  $W(\sigma)$  и  $W(\varepsilon)$ , представленные на рис. 3 - 6, с хорошей точностью являются квадратичными функциями для образцов с  $\lambda = 80$  и 200 с учетом значений модуля упругости  $E$ , определенных по начальному наклону кривых  $\sigma(\varepsilon)$ . Для образца с  $\lambda = 15$  зависимости  $W(\sigma)$  и  $W(\varepsilon)$  также являются квадратичными, однако при  $\sigma > 0.2$

ГПА и соответственно  $\varepsilon > 2\%$  наблюдается отклонение этих зависимостей от четных. При этих же величинах  $\sigma$  и  $\varepsilon$  наблюдали отклонения и на кривой  $q(\varepsilon)$ , что, вероятно, связано с процессами течения в образце.

На основании полученных зависимостей  $q(\sigma, \varepsilon)$  и  $W(\sigma, \varepsilon)$  можно рассчитать изменение внутренней энергии  $\Delta U$  при нагружении исследуемых образцов:  $\Delta U = q + W$ . Рассчитанные зависимости  $\Delta U(\sigma, \varepsilon)$  представлены на рис. 3 - 6. Видно, что растяжение образца  $\lambda = 15$  сопровождается ростом внутренней энергии, в то время как растяжение образцов с  $\lambda = 80$  и 200 приводит сначала к снижению  $\Delta U$  вплоть до  $\sigma = 0.5 \text{ ГПа}$ , а затем к ее повышению. При величине деформации  $\varepsilon > 1\%$  увеличение внутренней энергии в образцах с высокими  $\lambda$  значительно больше, чем в образце с  $\lambda = 15$ .

На рис. 3, 4, 5б приведены зависимости  $q(\sigma)$ ,  $W(\sigma)$  и  $\Delta U(\sigma)$  для разгрузки исследуемых образцов. Аналогичный вид имеют зависимости указанных величин от  $\varepsilon$ . Как уже отмечали, разгрузка образцов с  $\lambda = 15$  сопровождается сложным тепловым эффектом: эндотермический эффект сменяется экзотермическим. При разгрузке образцов с высокой  $\lambda$  наблюдали лишь эндотермический эффект. Однако важно подчеркнуть, что и для данных образцов при увеличении  $\sigma$  происходит отклонение зависимости  $q(\sigma)$  от линейности — тепловой поток снижается по мере роста первоначального напряжения. По нашему мнению, причина описанного явления заключается в невысокой скорости структурных перестроек, происходящих при разгрузке, по сравнению со скоростью деформации. Поэтому при снятии напряжения в образцах, вероятно, запасена еще механическая энергия, которая и выделяется в виде тепла. Как видно из рис. 3б, разгрузка образца с  $\lambda = 15$  сопровождается уменьшением внутренней энергии, тогда как при разгрузке образцов с  $\lambda = 80$  и 200  $\Delta U$  сначала увеличивается, а затем снижается.

Интересно проследить, как изменяется внутренняя энергия  $\Delta U_u$  образцов в одном цикле нагружение—разгрузка. Такие зависимости  $\Delta U_u$  от величины деформации и от заданного механического напряжения приведены на рис. 7. Видно, что при небольших деформациях ( $\varepsilon \sim 1\%$ ) внутренняя энергия образца в цикле нагружение—разгрузка снижается, при дальнейшем росте  $\varepsilon$  она резко возрастает, причем в предельно ориентированных образцах  $\Delta U_u$  возрастает более резко, чем в образце с  $\lambda = 15$ . Зависимость же  $\Delta U_u(\sigma)$  для высокоориентированных образцов была более пологой, чем для  $\lambda = 15$ . Кроме того, на рис. 7в представлена зависимость  $\Delta U_u$  от изменения внутренней энергии при нагружении. Как следует из этих данных, одинаковые изменения внутренней энергии при деформации приводят к большим не обратимым ее изменениям в образце с невысокой  $\lambda$ . Напомним, что изменение внутренней энергии в цикле нагружение—разгрузка рассчитывали для

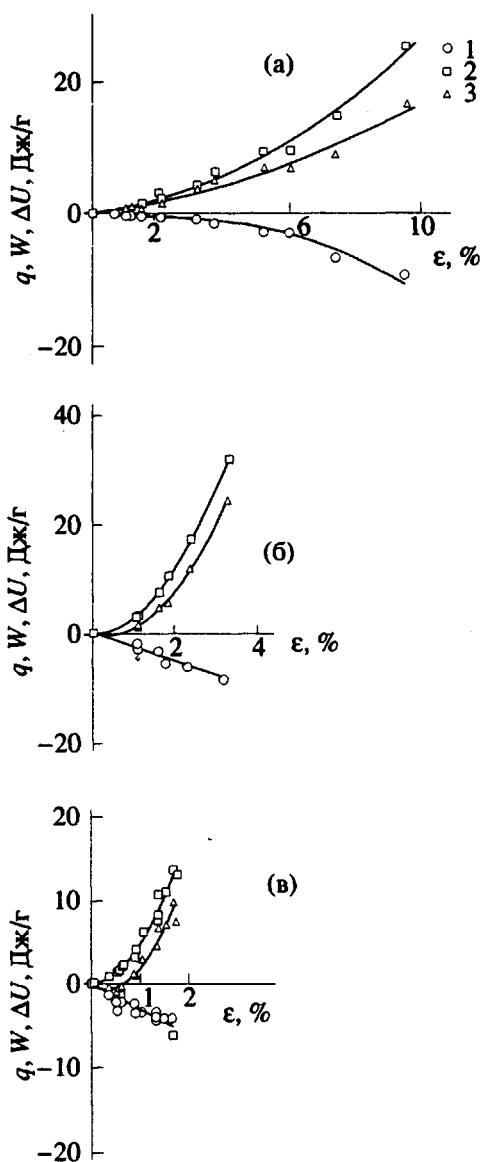


Рис. 6. Зависимость удельной теплоты деформации (1), механической работы (2) и изменения внутренней энергии (3) при нагружении образца с  $\lambda = 15$  (а), 80 (б) и 200 (в) от величины деформации.

отдельных циклов. Если же величину  $\Delta U_u$  определять непосредственно из кривых  $\Delta U(\sigma)$  при одинаковом значении  $\sigma$ , то значение  $\Delta U_u$  оказывается близко к нулю. Это свидетельствует о том, что основные необратимые изменения внутренней энергии происходят в процессе релаксации напряжения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные термодинамические результаты в сочетании со структурными данными, полученными при нагружении этих же образцов [10], позволяют предложить следующую модель малых деформаций высокориентированного

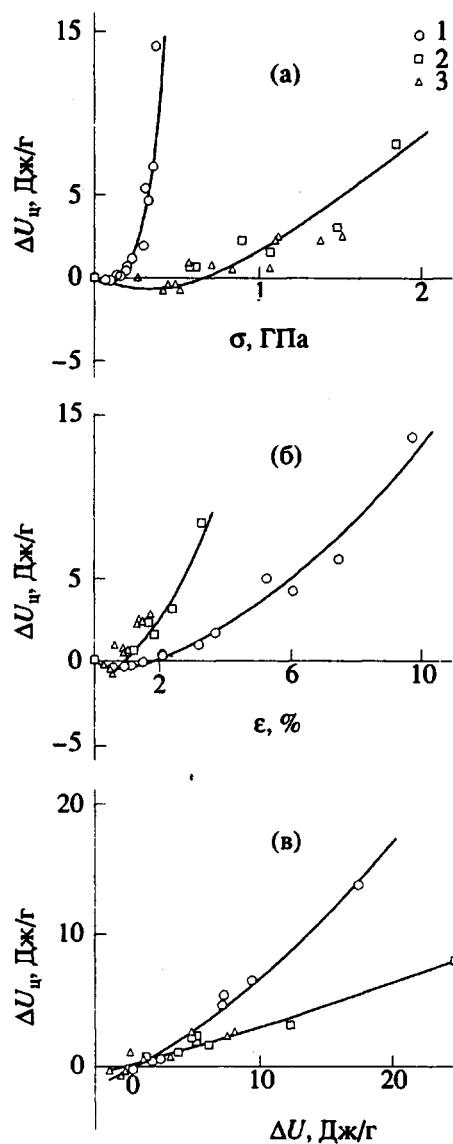


Рис. 7. Необратимое изменение внутренней энергии  $\Delta U_u$  образцов с  $\lambda = 15$  (1), 80 (2) и 200 (3) в цикле нагружение–разгрузка от величины приложенного напряжения (а), величины деформации (б) и изменения внутренней энергии при нагружении (в).

ПЭ. На начальной стадии нагружения преобладает чисто упругая деформация, для которой характерны линейная зависимость  $\sigma(\epsilon)$ , параметр кристаллической решетки  $a$  изменяется прямо пропорционально приложенной нагрузке, и изменения внутренней энергии в цикле нагружение–разгрузка либо отрицательны, либо близки к нулю. Относительная глубина падения напряжения при релаксации на этой стадии пропорциональна напряжению  $\sigma$ . Тепловой эффект при этом определяется деформацией выпрямленных проходных макромолекул, о чем свидетельствует близость рассчитанного коэффициента теплового расширения к величине  $\beta_c$ .

Уменьшение внутренней энергии при небольших деформациях исследуемых образцов и в цикле нагружение–разгрузка имеет, по нашему мнению, ту же природу, что и необратимое уменьшение параметра  $a$  кристаллической решетки, обнаруженное в работе [10]. Указанные изменения могут быть связаны с “заличиванием” кинк-дефектов в кристаллических областях. Косвенно об этом процессе свидетельствует также наблюдаемый рост модуля упругости образцов при повторных измерениях. Известно, что конформационный переход из *гош-* в *транс*-состояние сопровождается снижением внутренней энергии на 2.07 кДж/моль [17]. Тогда из величины уменьшения  $\Delta U$  при деформации и в цикле нагружение–разгрузка, достигающей значений  $\sim -1$  и  $-0.69$  Дж/г соответственно, можно рассчитать количество конформационных переходов на 1 моль групп  $\text{CH}_2$ . Проведенные оценки показали, что при деформации высокоориентированных матов монокристаллов происходит  $\sim 7 \times 10^{-3}$  переходов, в цикле нагружение–разгрузка “заличивается”  $\sim 5 \times 10^{-3}$  кинк-дефектов на 1 моль групп  $\text{CH}_2$ .

Количество *гош-транс*-переходов можно определить также из структурных данных. В работе [10] было обнаружено, что в цикле нагружение–разгрузка происходит необратимое увеличение плотности кристаллических областей от 0.996 до 0.999 г/см<sup>3</sup>. В то же время известно [18], что избыточный объем изгиба в 2.6 раза превышает объем, занимаемый группой  $\text{CH}_2$  в идеальном кристалле. Легко показать, что плотность кристаллической фазы  $\rho_k$  связана с концентрацией кинк-дефектов  $X$  выражением

$$\rho_k = \rho_{\text{ид}} / 1 + 1.6X. \quad (2)$$

Принимая плотность идеальной кристаллической фазы  $\rho_{\text{ид}} = 1.002$  г/см<sup>3</sup> [17], легко вычислить число *гош-транс*-переходов в цикле нагружение–разгрузка для исследуемых образцов. Оценочные расчеты дают  $X = 3 \times 10^{-3}$ , что находится в хорошем соответствии с проведенными ранее расчетами этой величины из необратимого изменения внутренней энергии  $\Delta U_u$ .

При дальнейшем увеличении деформации существенную роль начинает играть вязкоупругая компонента. При этом наблюдается резкое изменение характера зависимостей  $\sigma(\epsilon)$  и  $c(\sigma)$ , начинает запределяться зависимость  $\Delta\sigma / \sigma(\sigma, \epsilon)$ , резко увеличивается внутренняя энергия образцов в цикле нагружение–разгрузка. По нашему мнению, этой стадии деформации соответствуют процессы протягивания напряженных проходных цепей из кристаллитов, о чем свидетельствует слабое изменение параметра  $c$  по мере роста  $\sigma$ . Резкое увеличение внутренней энергии образцов в цикле нагружение–разгрузка может быть связано как с возрастанием дефектности кристаллических областей, так и с разрушением сплошности в материале вследствие холдного течения, приводящим к увеличению свободной поверхности.

Вероятно, оба процесса вносят вклад в наблюдаемый рост внутренней энергии образцов. Поскольку величина  $\Delta U_u$  составляет лишь несколько процентов от равновесной энталпии плавления ПЭ – 295 Дж/г [17], появление небольшого числа дефектов в кристаллических областях может приводить к наблюдаемому повышению внутренней энергии  $\Delta U_u$ . Возрастание дефектности кристаллитов способствует наблюдаемому необратимому уменьшению размеров кристаллитов при больших деформациях [10].

На появление микропор при большой деформации исследуемых образцов указывает необратимое увеличение малоуглового диффузного рассеяния [10, рис. 4]. Используя метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния [19], можно оценить объемную долю возникающих микропор. Оказалось, что их число не превышает 1%. Учитывая, что свободная энергия для боковой поверхности кристаллических областей составляет 10–15 Дж/см<sup>2</sup>, из величины  $\Delta U_u$  можно оценить удельную поверхность микропор, которая достигает большой величины  $\sim 10^7$  см<sup>2</sup>/г. Предполагая, что микропоры имеют форму длинного цилиндра и их доля  $\sim 1\%$ , можно оценить средний радиус цилиндра. Низкое значение радиуса пор  $\sim 1$  Å связано с тем, что величина  $\Delta U_u$  лишь частично определяется увеличением свободной поверхности.

Наконец, при дальнейшей деформации (особенно характерно для  $\lambda = 15$ ) существенную роль начинают играть процессы течения микрофибрилл, которые и приводят к разрыву сплошности в материале, резкому тепловыделению ( $\lambda = 15$ ). Зависимости  $\Delta\sigma(\epsilon, \sigma)$  при этом запределяются.

Отметим важную особенность полученных зависимостей  $\Delta U_u(\sigma)$  (рис. 6): при сопоставимых уровнях напряжений в образце с  $\lambda = 15$  запасается больше внутренней энергии, чем в предельно ориентированных образцах. Такое поведение образцов с невысокой кратностью растяжения может быть связано с неравномерным распределением механического напряжения в этих образцах, о чем свидетельствуют также результаты структурных исследований [10]. Наиболее короткие проходные цепи, в первую очередь воспринимающие нагрузку, продергиваясь через кристаллиты, располагаются в неравновесных положениях, что и вызывает увеличение внутренней энергии образцов в цикле нагружение–разгрузка. В предельно ориентированных образцах распределение проходных цепей по длинам более узкое, и уровень локальных напряжений на них близок к среднему напряжению в материале.

О виде функции распределения проходных цепей, держащих нагрузку, по длинам можно судить и из зависимости относительного падения напряжения при релаксации. Для качественного понимания процесса релаксации в высокоориентированном ПЭ рассмотрим модифицированную мо-

дель Максвелла, включающую параллельно соединенные упругий элемент с модулем  $E_1$  и вязкоупругий элемент с модулем  $E_2$  и характеристическим временем  $\tau$ . Для такой модели релаксация напряжения описывается выражением

$$\sigma(t) = \epsilon(E_1 + E_2 e^{-t/\tau}). \quad (3)$$

Тогда относительная глубина падения напряжения за достаточно большое время равна

$$\Delta\sigma/\sigma = E_2/(E_1 + E_2). \quad (4)$$

Понятно, что знаменатель в правой части выражения (4) соответствует модулю упругости образцов, а величина  $E_2$  определяется числом перенапряженных полимерных цепей, которые протягиваются через кристаллиты, приводя к релаксации напряжения.

Как видно из рис. 2, относительное число перенапряженных цепей постоянно увеличивается с ростом  $\sigma$  и достигает 0.5 для  $\lambda = 15$  и 0.15 для  $\lambda = 80$  и 200. При этом скорость увеличения  $\Delta\sigma/\sigma$  с повышением  $\sigma$  в образце с невысокой  $\lambda$  значительно выше, чем в образцах  $\lambda = 80, 200$ , что, вероятно, связано с более широким распределением проходных цепей по длинам в первом образце. Однако учитывая, что модуль упругости предельно ориентированных образцов на порядок превосходит модуль упругости образца с  $\lambda = 15$ , можно легко прийти к заключению, что абсолютное число перенапряженных цепей в образцах с  $\lambda = 200$  больше, чем в образце с невысокой  $\lambda$ . Наблюдаемое запределивание зависимости  $\Delta\sigma / \sigma(\epsilon, \sigma)$  при  $\sigma > 0.5$  ГПа связано, по нашему мнению, с началом процесса холодного течения микрофибрилл.

Таким образом, проведенные термодинамические исследования малых деформаций ориентированных матов монокристаллов в сочетании с полученными ранее структурными данными позволили выделить чисто упругую и вязкоупругую стадии деформации. Развитие последней приводит к накоплению дефектов в кристаллитах и впоследствии к разрушению кристаллитов и соответственно к разрыву образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoogsteen W., Kormelink H., Eshius G., ten Brinke G., Pennings A.J. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. N. 11. P. 3467.
2. Pennings A.J., Roukema M., van der Veen A. // Polymer Bull. 1990. V. 23. P. 353.
3. He T. // Polymer. 1986. V. 27. N. 1. P. 253.
4. Crist B., Ratner M.A., Brower A.L., Sabin J.R. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 6047.
5. Kip B.J., van Eijk M.C.P., Meier R.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1991. V. 29. N. 1. P. 99.
6. Dijkstra D.J., Torfs J.C.M., Pennings A.J. // Colloid and Polymer Sci. 1989. V. 267. N. 10. P. 866.
7. Van der Werf H., Pennings A.J. // Colloid and Polymer Sci. 1991. V. 269. N. 8. P. 747.
8. Prasad K., Grubb D.T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1989. V. 27. N. 3. P. 381.
9. Слуцкер А.И., Савицкий А.В., Испонкулов К., Сидорович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 140.
10. Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2355.
11. Чвалун С.Н., Синевич Е.А., Константинопольская М.Б., Ширец В.С., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1962.
12. Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Зубов Ю.А., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2350.
13. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 216.
14. Чвалун С.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ. 1981. С. 168.
15. Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
16. Kobayashi Y., Keller A. // Polymer. 1970. V. 11. N. 2. P. 114.
17. Wunderlich B. // Macromolecular Physics. New York; London, Acad. Press. 1976. V. 2. P. 461.
18. Scherr H., Pechhold W., Blansbrey S. // Kolloid Z. und Z. für Polymere. 1970. B. 238. P. 396.
19. Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Селихова В.И., Чвалун С.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2128.

## Thermodynamics of Small Deformations of Highly Oriented Single Crystal Mats of Polyethylene

S. N. Chvalun, Yu. A. Zubov, and N. F. Bakeev

Karpov Physicochemical Institute, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract** – Deformation calorimetry was utilized to study small deformations of single crystal mats of ultra-high-molecular-mass polyethylene oriented to various extension ratios. The results of deformation calorimetry, coupled with X-ray data obtained earlier, allowed us to resolve the elastic and viscoelastic components of the deformation. It was established that the internal energy of the samples changed irreversibly in the loading-unloading cycle. The decrease in the internal energy is due to the “curing” of conformational defects, and the increase in the internal energy with the deformation is determined by the process of the accumulation of defects in crystalline regions and by the loss of continuity of the material.