

УДК 541.64.534.6:539.3

## ИЗМЕНЕНИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД НАГРУЗКОЙ

© 1994 г. Е. А. Карпов, Е. Ю. Розова, Г. К. Ельяшевич

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 22.07.93 г.

Измеряя скорость распространения  $C$  и коэффициент затухания  $\alpha$  при разных температурах и напряжениях, исследовали поведение высокоориентированных образцов ПЭ разной степени ориентации. Изменение  $C$  при нагружении определяется уровнем действующего напряжения  $\sigma$ . Зависимости  $C(\sigma)$  носят линейный характер и пересекаются в одной точке при значениях  $\sigma$ , меньших некоторого  $\sigma^*$ , являющегося функцией температуры. Положение точки пересечения зависит от степени ориентации образца. При  $\sigma > \sigma^*$  имеет место отклонение зависимости  $C(\sigma)$  от линейной, а при  $T > 70^\circ\text{C}$  линейные участки этих зависимостей не проходят через общую точку пересечения. Проанализирована связь между изменениями упругих свойств высокоориентированных образцов ПЭ и процессами деформации и ползучести в них.

### ВВЕДЕНИЕ

Ультразвуковые исследования ориентированных полимерных систем в твердой фазе позволяют выявить их структурные особенности [1] и изучить деформационные и упругие свойства. Этот метод является неразрушающим, что дает возможность использовать его как для изучения влияния степени ориентации полимера на его структурно-механические характеристики, так и для контроля за свойствами получаемых для практических целей образцов – волокон, пленок, пленочных нитей и т.д.

Известно, что при растяжении полимерных систем увеличивается их модуль упругости, о чем свидетельствует повышение скорости распространения ультразвуковых колебаний вдоль ориентированного образца [1]. Оказалось, что для многих полимеров такое увеличение модуля упругости характеризуется следующими особенностями: линейной зависимостью скорости распространения ультразвуковых колебаний от приложенного механического напряжения  $\sigma$  и пересечением таких линейных зависимостей, полученных при разных температурах, в одной точке, характерной для каждого образца. Существует предположение о связи величины напряжения в точке пересечения с напряжением при разрыве  $\sigma_p$ , т.е. с прочностью образца [1].

Абрамчук и Протасов [2] предложили модель, в основе которой лежат представления Куна [3] об энтропийной природе упругости свернутых макромолекул. В модели причиной роста модуля упругости при удлинении полимерных волокон является переход от энтропийной упругости к упругости связей в макромолекуле при предельных растяжениях. С использованием этой модели ими

был проведен расчет, связывающий модуль упругости с деформацией образца для волокон СВМ, результаты которого хорошо согласуются с экспериментальными данными [2].

Однако для ориентированных систем из гибкоцепных полимеров (волокон, нитей, пленок), для которых существенны процессы ползучести при больших напряжениях, нет однозначной зависимости между деформацией образца как целого и увеличением модуля упругости. В настоящей работе показано, что увеличение упругого модуля в нагруженных высокоориентированных пленках и пленочных нитях из ПЭ определяется приложенным напряжением, как и для других ориентированных образцов (например, в работе [1]). Кроме того, обнаружено, что для этих образцов линейность зависимостей скорости звука от напряжения наблюдается лишь при небольших нагрузках, а пересечение линейных участков зависимостей в одной точке справедливо лишь в ограниченном интервале температур. Проведенные в настоящей работе исследования позволяют выдвинуть предположение относительно причин такого поведения изучаемых систем.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Импульсным методом [4] измеряли скорость распространения  $C$  и коэффициент затухания  $\alpha$  ультразвуковых колебаний в натянутых высокоориентированных пленочных нитях и пленках из коммерческого ПЭНД ( $M_w = 2.35 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 6 - 8$ ), полученных методами ориентационной кристаллизации [5] и ориентационной вытяжки [6]. Были исследованы образцы с разной степенью ориентации, которая описывалась крат-

ностью вытяжки  $\lambda$ , и с механическими характеристиками  $\sigma_p = 0.6 - 1.0$  ГПа и  $E = 15 - 35$  ГПа.

Образцы нагружали с помощью грузов весом от 1 до 35 Н, подвешиваемых к горизонтально натянутой нити через неподвижный блок. Для измерения  $C$  и  $\alpha$  в зависимости от температуры использовали термокамеру, температура которой изменялась в пределах от 20 до 110°C.

Ультразвуковые характеристики изучали при следующих режимах нагружения.

I. Образец термостатировали при выбранной температуре в интервале 20 - 100°C, после чего его нагружали последовательно возрастающими грузами вплоть до разрыва. При каждой нагрузке образец выдерживали 10 мин, затем измеряли  $C$ . Напряжение  $\sigma$  на каждом этапе рассчитывали с учетом изменения сечения образца. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

II. При постоянной нагрузке образец термостатировали, последовательно повышая температуру от 20 до 110°C (максимальная температура, при которой не происходило разрыва образца) при выбранной нагрузке  $\sigma = 40$  МПа. При каждой температуре измеряли  $C$  и  $\alpha$ . Результаты представлены на рис. 2 и 3.

III. В нагруженном образце измеряли удлинения образца и  $C$  в зависимости от времени начиная с момента начала нагружения (рис. 4 и 5 соответственно).

Эксперименты в режимах I и II проводили на сериях образцов с различными степенями ориентации  $\lambda$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты эксперимента I демонстрируют линейный характер начальных участков зависимостей  $C(\sigma)$  ниже 70°C (рис. 1). Эти линейные участки пересекаются в одной точке, как описано в работе [1]. Однако зависимости  $C(\sigma)$  носят линейный характер лишь при напряжениях (0.1 - 0.5)  $\sigma_p$  в зависимости от  $\lambda$ , и точка пересечения оказывается соответствующей не разрывному напряжению  $\sigma_p$ , как полагали авторы работы [1], а составляет (0.3 - 0.5)  $\sigma_p$  при разных  $\lambda$ . Напряжение, при котором зависимость  $C(\sigma)$  начинает отклоняться от линейной, убывает при увеличении температуры. Выше 70°C линейные участки зависимостей, будучи продолженными, не проходят через общую точку пересечения.

Рассматривая причины, приводящие к наблюдаемой картине, надо иметь в виду следующее обстоятельство. В условиях эксперимента I имеет место конкуренция двух процессов, один из которых ведет к увеличению, а другой – к уменьшению модуля упругости. Как уже отмечалось, рост напряжения способствует растяжению и дополнительной ориентации макромолекул, что влечет за собой увеличение модуля упругости. Однако

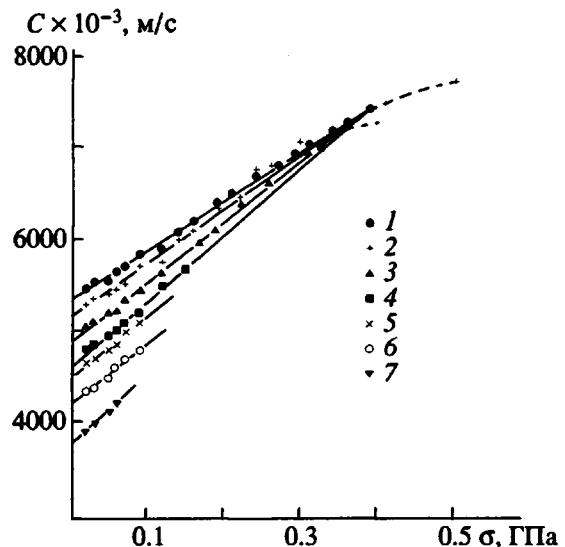


Рис. 1. Зависимость скорости распространения ультразвуковых колебаний от напряжения при 20 (1), 40 (2), 50 (3), 70 (4), 80 (5), 90 (6) и 100°C (7) (эксперимент I).

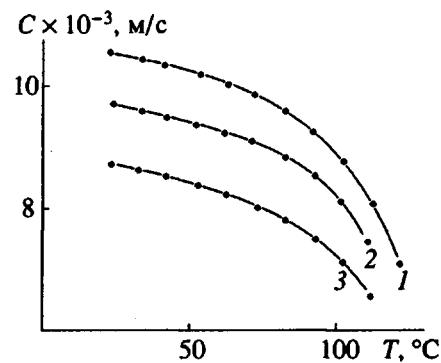


Рис. 2. Зависимость скорости распространения ультразвуковых колебаний от температуры для высокоориентированных образцов ПЭ с  $\lambda = 23$  (1), 20 (2) и 15 (3) (эксперимент II).

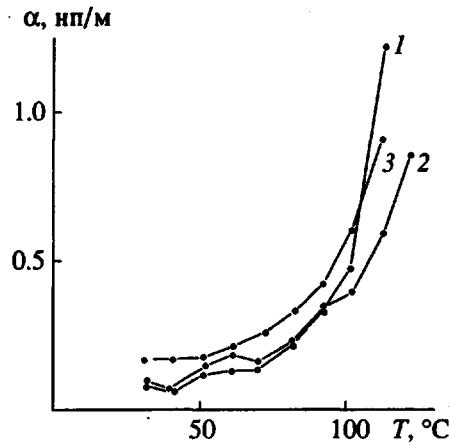


Рис. 3. Зависимость  $\alpha$  от температуры для высокоориентированных образцов ПЭ с  $\lambda = 21$  (1), 20 (2) и 15 (3) (эксперимент II).

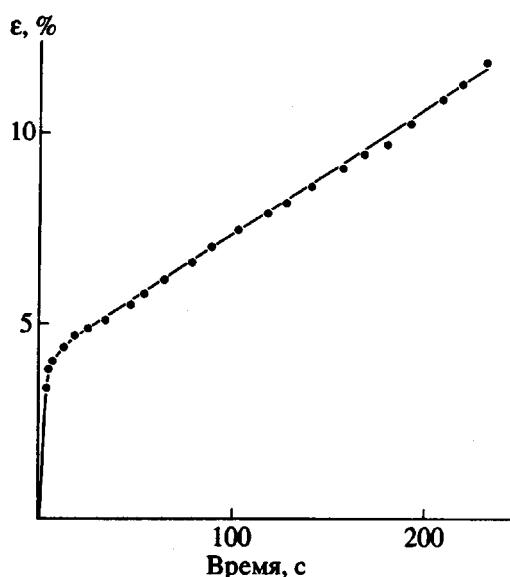


Рис. 4. Изменение удлинения образца со временем после нагружения (эксперимент III).

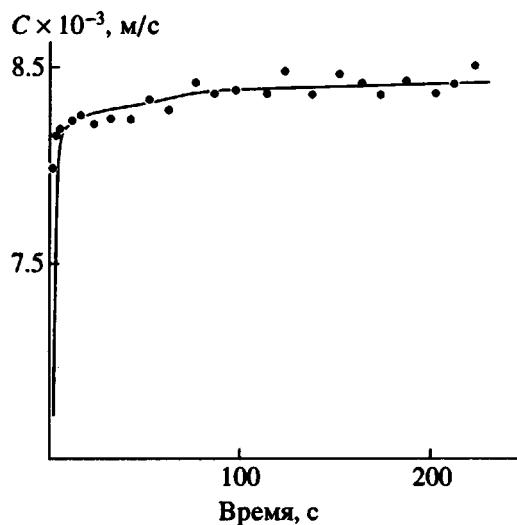


Рис. 5. Изменение скорости распространения ультразвуковых колебаний со временем после нагружения (эксперимент III).

повышение температуры оказывает разориентирующее действие вследствие роста интенсивности теплового движения, которое усиливает также сегментальную подвижность макромолекулярных цепей. Это, в свою очередь, приводит к понижению модуля упругости. С повышением температуры и ростом сегментальной подвижности также увеличивается способность макромолекул ориентироваться под действием растягивающего напряжения, поэтому наклон линейных участков зависимостей  $C(\sigma)$  тем больше, чем выше температура. Пересечение линейных участков зависимостей  $C(\sigma)$  в одной точке свидетельствует о вза-

имной компенсации при некотором значении  $\sigma$  уменьшения модуля упругости вследствие увеличения подвижности цепей и его увеличения в результате возрастания способности макромолекул к ориентации при повышении температуры.

Тогда зависимость  $C(\sigma)$  в том интервале температур и напряжений, в котором она носит линейный характер, можно записать в виде

$$C = \tilde{C}(T) + k(T)\sigma, \quad (1)$$

где  $\tilde{C}(T)$  и  $k(T)$  – некоторые функции температуры. Из факта пересечения этих зависимостей в одной точке с координатами  $C_0$ ,  $\sigma_0$  следует для всех  $T$ :

$$C_0 = \tilde{C}(T) + k(T)\sigma_0, \quad (2)$$

т.е.  $\tilde{C}(T)$  и  $k(T)$  оказываются линейно зависимыми. Выразив  $\tilde{C}(T)$  из выражения (2) и подставив в уравнение (1), получим

$$C = C_0 + k(T)(\sigma - \sigma_0). \quad (3)$$

Зависимость от  $T$  входит в эти уравнения через одну функцию  $k(T)$ , определяющую как наклон зависимости, так и отрезок, отсекаемый ею на оси ординат.

Отклонение от такого поведения демонстрирует нарушение взаимной компенсации противоположно направленных влияний температуры на ход изменения акустического модуля упругости вследствие того, что по крайней мере один из конкурирующих процессов меняет свой характер. Так, результаты эксперимента II показывают, что в области  $T > 70^\circ\text{C}$  характер изменения скорости распространения ультразвуковых колебаний, а следовательно, и упругих свойств с температурой при постоянной нагрузке меняется – падение скорости звука с температурой становится более резким. Такое поведение  $C(T)$  ведет к тому, что в эксперименте I линейные участки зависимостей  $C(\sigma)$  при  $T \geq 70^\circ\text{C}$  не проходят через общую точку пересечения, т.е. равенство (2) не выполняется, следовательно, функции  $k(T)$  и  $\tilde{C}(T)$  перестают быть линейно зависимыми.

Увеличение скорости падения  $C$  с температурой в эксперименте II (рис. 2) сопровождается более интенсивным ростом коэффициента затухания ультразвуковых колебаний  $\alpha$  (рис. 3). Это свидетельствует о значительной разориентации и(или) об увеличении числа неоднородностей и дефектов в системе.

Отклонение от линейности зависимостей  $C(\sigma)$ , а значит, и невыполнение равенства (1) при достижении некоторого значения  $\sigma$  (рис. 1) указывает на изменение характера дополнительной ориентации в системе под действием напряжения. На наш взгляд, этот факт можно связать с изменением характера развития деформации в полимерной системе при повышении напряжения. Уилдинг и

Уорд [7, 8] установили, что для гибкоцепных полимеров (в частности, для ПЭ) в режиме установившейся ползучести, т.е. когда скорость деформации  $\dot{\epsilon}$  постоянна при постоянной нагрузке, осуществляются два механизма развития деформации.

Первый механизм связывается с развитием деформации в аморфных областях, скольжением фибрилл друг относительно друга, а второй – с проскальзыванием цепей через кристаллит, с перестройками в кристаллических областях, причем при небольших напряжениях реализуется только первый процесс, а второй включается лишь при достижении некоторого критического напряжения  $\sigma^*$ .

Механизм ползучести был исследован на примере высокоориентированных пленочных нитей из ПЭ [9]. В данной работе было показано, что в широкой области напряжений зависимости скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  от относительного удлинения выходят на плато (режим установившейся ползучести), причем зависимость  $\dot{\epsilon}$  на плато от  $\sigma$  также указывала на наличие двух механизмов ползучести. Сопоставление результатов настоящей работы с результатами, приведенными в работе [9], показывает, что “включение” второго механизма ползучести при комнатной температуре происходит при тех же значениях  $\sigma$  (для образцов с одинаковыми степенями ориентации), что и отклонение от линейности зависимости  $C(\sigma)$  при комнатной температуре в эксперименте I (рис. 1). Из выражения, описывающего процесс установившейся ползучести [8], следует, что с повышением температуры второй механизм “включается” при меньших напряжениях. Этот вывод согласуется со следующим результатом, демонстрируемым в эксперименте I: отклонения от линейности зависимостей  $C(\sigma)$  при повышении температуры начинаются при меньших  $\sigma$ .

При нагружении ориентированного образца сначала его длина увеличивается скачком (рис. 4). При этом удлинение микрофибрилл происходит в основном путем удлинения аморфных прослоек, так как их модуль упругости значительно ниже, чем у кристаллитов. Растяжение образца в свою очередь приводит к резкому увеличению модуля упругости напряженных участков проходных цепей, которые имеют конформации, близкие к полностью распрямленным [2]. Модуль упругости ориентированного полимера определяется в основном модулем упругости аморфных областей микрофибрилл, а также долей этих областей и долей проходных цепей в объеме образца, или, другими словами, числом и напряженностью проходных цепей в аморфных областях. Поэтому увеличение модуля упругости проходных цепей в аморфных областях при их растяжении является причиной скачкообразного роста

скорости распространения ультразвуковых колебаний в момент нагружения (рис. 5).

После первоначального скачка удлинение продолжает расти во времени – осуществляется процесс ползучести с постоянной скоростью (рис. 4). Однако дальнейший рост  $C$  прекращается через 80 - 100 мин после начала нагружения, в течение которых после первоначального скачка  $C$  происходит незначительный линейный рост  $C$  со временем, завершающий выходом на постоянное значение (рис. 5). Поэтому мы заключили, что число и напряженность проходных макромолекул, определяющие величину динамического модуля упругости и, следовательно,  $C$ , либо не должны меняться в процессе ползучести, либо их изменения должны компенсировать друг друга, причем эксперимент III показал, что зависимости  $C(t)$  одинаковы для обоих режимов ползучести.

При значениях  $\sigma < \sigma^*$  осуществляется лишь первый механизм ползучести, не затрагивающий кристаллические участки и, следовательно, микрофибриллы. Так как этот механизм сводится к скольжению микрофибрилл друг относительно друга, то внутри микрофибрилл не происходит изменения числа и напряженности проходных цепей со временем: будучи растянутыми в момент нагружения, они остаются в таком состоянии, модуль упругости, увеличившийся в результате дополнительного растяжения напряженных проходных цепей в начальный момент, далее не меняется.

При  $\sigma > \sigma^*$  начинает работать второй механизм ползучести, затрагивающий кристаллические участки, так что перенапряженные цепи могут проскальзывать через кристаллиты. При этом облегчается скольжение микрофибрилл вследствие вытягивания из них соединенных с ними межфибриллярных макромолекул. Проходные цепи в микрофибриллах могут продергиваться через кристаллит таким образом, что их перенапряженные участки в аморфных областях удлиняются (за счет вытягивания части цепи из кристаллита), и нагрузка перераспределяется на другие проходные цепи, бывшие до этого менее напряженными. Как показывает эксперимент III, это не влечет за собой изменения динамического модуля упругости во времени, однако сказывается на скорости установившейся ползучести и на величине скачка  $C$  при нагружении. Поэтому при достижении напряжения  $\sigma^*$ , при котором изменяется наклон зависимости  $\dot{\epsilon}(\sigma)$  [7 - 9], зависимость  $C(\sigma)$  перестает быть линейной.

Таким образом, при нагружении ориентированных образцов ПЭ после первоначального скачка удлинения осуществляется процесс ползучести с постоянной скоростью развития деформации, которая устанавливается через 10 - 20 мин после начала нагружения. Два механизма ползучести, затрагивающие аморфные и кристаллические

участки образца и начинающие "работать" при различных значениях  $\sigma$ , определяют изменение наклона зависимости  $C(\sigma)$  при достижении некоторого значения  $\sigma^*$ , зависящего от  $\lambda$  и  $T$ . Этим механизмам отвечают два механизма разрушения, являющиеся причиной изменения наклона зависимости логарифма долговременной прочности от  $\sigma$  при том же значении  $\sigma^*$  [9].

Значение  $C$ , которое устанавливается при действии напряжения  $\sigma$ , определяется величинами этого напряжения и температуры. При  $\sigma < \sigma^*$  действует лишь первый механизм ползучести и зависимость  $C(\sigma)$  линейна, а повышение температуры уменьшает  $C|_{\sigma=0}$  и увеличивает  $dC/d\sigma$ , так что продолжения линейных участков зависимостей  $C(\sigma)$  пересекаются в одной точке. При  $\sigma > \sigma^*$  изменяется режим ползучести, что приводит к отклонению зависимости  $C(\sigma)$  от линейной. Увеличение температуры выше 70°C также приводит либо к отклонению этих зависимостей от линейных во всем интервале изменения  $\sigma$ , либо к тому, что продолжения линейных участков таких зависимостей не проходят через общую точку пересечения.

Таким образом, проведенные в настоящей работе акустические исследования позволили проанализировать изменения структуры ориентированных образцов и поведение динамического модуля упругости под действием растягивающего напряжения, а также определить области

температур и напряжений, при которых действуют (превалируют) разные механизмы деформации, ползучести и в конечном счете разрушения таких образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепечко И.И., Бердиеv З., Кадыров Т.К. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 6. С. 1459.
2. Абрамчук С.С., Протасов В.Д. // Механика композит. материалов. 1987. № 4. С. 579.
3. Kuhn W. Kuhn H. // Helv. Chim. Acta. 1946. V. 29. P. 1095.
4. Юнусов Б.Х. Дис. ... д-ра тех. наук. Ленинград: ЛИТЛП им. С.М. Кирова, 1986.
5. Стрельцов Б.В., Федоров В.В., Рудакас П.П., Ельяшевич Г.К., Коржавин Л.Н. // Хим. волокна. 1989. № 1. С. 31.
6. Ельяшевич Г.К., Стрельцов Б.В., Карпов Е.А., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Ро Е.А., Розова Е.Ю. // V Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин, 1990. Т. 2. С. 127.
7. Wilding M.A., Ward I.M. // Polymer. 1981. V. 22. № 6. P. 870.
8. Ward I.M., Wilding M.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 561.
9. Карпов Е.А., Ельяшевич Г.К., Бицкий А.Э., Стрельцов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1334.

## The Changes in Elastic Properties of Oriented Polyethylene Samples under Loading

E. A. Karpov, E. Yu. Rosova, and G. K. El'yashevich

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Abstract** – The behavior of oriented PE samples with various degrees of orientation was studied by measuring the rate of sound propagation  $C$  and decrement  $\alpha$ . Change in  $C$  under loading is determined by the applied stress  $\sigma$ . The dependences  $C(\sigma)$  are linear functions intersecting in a single point  $\sigma$ , which is less than a certain temperature-dependent value  $\sigma^*$ . The position of this intersection point depends on the degree of orientation of the sample. At  $\sigma > \sigma^*$  the dependence  $C(\sigma)$  deviates from linear, and at  $T > 70^\circ\text{C}$  the linear segments of these dependences do not have a common intersection point. The relation between the changes in elastic properties of highly oriented PE samples and the processes of deformation and creep was analyzed.