

УДК 541.64:539.3

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 1998 г. Ю. М. Бойко, М. Я. Шерман

Акционерное общество "Пластполимер"  
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 03.04.97 г.  
Принята в печать 18.09.97 г.

Динамические механические свойства ориентированных пленок на основе ПЭВП, полученных многоступенчатой зонной вытяжкой, со значениями степени вытяжки  $\lambda = 4.7, 9.9, 21.2, 28$  исследованы при частотах 3.5, 11, 35 и 110 Гц в диапазоне температур  $-150 \dots +120^\circ\text{C}$ . Интенсивность  $\gamma$  и  $\alpha$ -релаксации с ростом  $\lambda$  снижается. Установлено наличие интенсивного  $\beta$ -пика при  $-37^\circ\text{C}$  (частота 3.5 Гц) на температурной зависимости тангенса угла механических потерь для максимального значения  $\lambda$ , который практически не наблюдается в ориентированных ПЭВП и сверхвысокомолекулярном ПЭ. Максимальное значение энергии раздира, выявленное для  $\lambda = 28$ , указывает на усиление межфибрillлярного сродства, в том числе за счет уплотнения межфибрillлярных аморфных областей, молекулярная подвижность в которых может являться причиной наблюдаемого  $\beta$ -пика. Проведена температурно-частотная суперпозиция механических потерь. Минимальные значения кажущейся энергии активации характерны для образцов с максимальным значением  $\lambda$ , что указывает на менее выраженную кооперативность релаксационных процессов.

### ВВЕДЕНИЕ

Являясь достаточно хорошо изученным полимером, ПЭ тем не менее продолжает оставаться объектом интенсивных научных и технологических исследований. Формирование надмолекулярной структуры (главным образом кристаллитной морфологии) и характер межмолекулярного взаимодействия на аморфно-кристаллической границе существенно зависят от температурно-временного и деформационного режима кристаллизации. Кроме того, молекулярно-массовые характеристики и разветвленность макромолекуларных цепей приводят к особенностям реакции ПЭ на температурное и механическое воздействие. Это требует детального исследования каждого вновь разрабатываемого материала на основе ПЭ.

Анализ свойств ПЭ, в частности методом динамической механической спектроскопии, выявляет существование трех главных релаксационных процессов ниже температуры плавления: при  $-150 \dots -120^\circ\text{C}$  ( $\gamma$ -релаксация),  $-30 \dots 0^\circ\text{C}$  ( $\beta$ -релаксация),  $30-120^\circ\text{C}$  ( $\alpha$ -релаксация). Данные Lam и Geil [1] с одной стороны, показавшие наличие  $\gamma$ -релаксации в полностью аморфном линейном ПЭ (ЛПЭ), и данные Illers [2] об отсутствии  $\gamma$ -перехода в полностью кристаллическом ЛПЭ, — с другой, позволяют отнести этот переход к аморфным областям (см. также работы [3–5]). Boyd [4] связывает  $\gamma$ -релаксацию с подвижностью

небольшого количества метиленовых звеньев в аморфных областях. Однако Sinnott [6] полагает, что основной вклад в  $\gamma$ -релаксацию вносят дефекты в кристаллических областях. Основанием для такого утверждения является возрастание интенсивности  $\gamma$ -релаксации при увеличении содержания подвижных элементов структуры (по данным ЯМР) с ростом температуры  $T$  отжига при  $T > 100^\circ\text{C}$  для монокристаллов ЛПЭ. Существует также точка зрения об аморфно-кристаллической природе  $\gamma$ -релаксации [7, 8].

В отличие от  $\gamma$ -релаксационного процесса, который отмечен для большинства линейных и разветвленных ПЭ [1–10], наличие  $\beta$ -релаксации характерно для гораздо меньшего числа изученных ПЭ. Отсутствие пика потерь в области  $-30 \dots 0^\circ\text{C}$  для монокристаллов [6] и некоторых образцов застеклованных из расплава ЛПЭ [9] и его наличие для разветвленных ПЭ [5, 10–13] служило основанием приписать  $\beta$ -переход подвижности боковых ответвлений макромолекулярной цепи и принять его в качестве температуры стеклования для последних [12, 13]. Это согласуется с корреляцией между интенсивностью  $\beta$ -релаксации и степенью разветвленности молекулярной цепи [10, 12, 14]. Однако наличие  $\beta$ -перехода для линейных [11, 15] и сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) [16] указывает на близость его природы в различных ПЭ. Так, Boyer в обзоре [5] высказывает предположение о мультиплетном характере стеклования ПЭ

и относит  $\beta$ -переход к "верхней" температуре стеклования. Согласно Boyer,  $\beta$ -релаксация обусловлена подвижностью в уплотненных и неуплотненных аморфных областях. Кроме того, Mandelkern и др. [11] показали наличие  $\beta$ -процесса при  $-25 \dots 0^\circ\text{C}$  как для разветвленных и линейных ПЭ, так и для сополимеров этилена. Согласно Mandelkern,  $\beta$ -релаксация не имеет отношения к стеклованию и обусловлена подвижностью разупорядоченных участков цепи на аморфно-кристаллической границе.

В ряде работ изучено влияние кристалличности на интенсивность  $\beta$ -релаксации [11, 12, 14, 15, 17, 18]. Хотя была отмечена связь между кристалличностью и интенсивностью  $\beta$ -процесса [12, 14, 15], однако было также показано [11], что при одной и той же степени кристалличности интенсивность  $\beta$ -релаксации в ПЭ усиливается с повышением содержания межфазных областей.

Процесс  $\alpha$ -релаксации в ПЭ преимущественно связывается с подвижностью внутри кристаллитов [6, 10, 11, 19–22], что следует из зависимости интенсивности  $\alpha$ -релаксации от степени кристалличности [2, 3, 11] и отжига [6]. Наряду с этим отмечается роль аморфной фазы в  $\alpha$ -релаксации [1, 5, 20, 23]. В некоторых случаях наблюдали расщепление  $\alpha$ -пика на две составляющие [10, 20, 24]. Тогда высокотемпературный  $\alpha_2$ -процесс связывают с внутриструктуральной подвижностью [24, 25], а низкотемпературный  $\alpha_1$ -процесс – с межкристаллитными процессами [24] или подвижностью в той части аморфных областей, где молекулярное движение сильно демпировано близким соседством с кристаллитами [10]. Оба  $\alpha$ -процесса могут быть также отнесены к диффузии дефектов внутри ламелей [20].

Дополнительные особенности релаксационного поведения ПЭ может вызвать ориентация [9, 16, 26–30]. Для ориентированных материалов на основе ПЭВП и СВМПЭ характерны области  $\gamma$ - и  $\alpha$ -релаксации [9, 16, 27–29] и практически отсутствуют какие-либо данные о наличии области  $\beta$ -релаксации и расщеплении  $\alpha$ -пика на две составляющие. Возрастание степени вытяжки ведет к торможению молекулярной подвижности и ослаблению как правило одновременно  $\gamma$ - и  $\alpha$ -релаксационных процессов. Это характерно для ПЭ-материалов, полученных кристаллизацией из геля с последующей вытяжкой [16], вытяжкой [27] или гидростатической экструзией [29]. При этом достижение достаточно высоких значений степени вытяжки ( $>150$ ) с формированием высококристаллического материала (кристалличность 96% при  $\lambda = 100$ ) вообще может привести к вырождению  $\gamma$ - и  $\alpha$ -пиков для закристаллизованного из геля СВМПЭ [16].

Однако возрастание  $\lambda$  не всегда сопровождается ослаблением одновременно как  $\gamma$ -, так и

$\alpha$ -релаксации. В частности, для ориентационно закристаллизованного ПЭВП – ПЭ(ОК) наряду с обычно наблюдаемым для ориентированных ПЭ ослаблением  $\gamma$ -релаксации с ростом  $\lambda$  отмечали возрастание интенсивности  $\alpha$ -релаксации [9]. Кроме того, скорость релаксации напряжения в ПЭ(ОК) в диапазоне  $-50 \dots 120^\circ\text{C}$  с повышением  $\lambda$  также увеличивалась [31, 32].

Усиление интенсивности механической релаксации с ростом  $\lambda$  было также показано для ПЭВП, полученного многостадийной ориентационной вытяжкой – ПЭ(ОВ) [33]. В настоящей работе наряду с анализом температурных переходов в ПЭ(ОВ) мы также преследовали цель сопоставления тенденций изменения интенсивности релаксационных процессов с изменением  $\lambda$  в условиях динамического и длительного квазистатического деформирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В качестве исходного материала использовали промышленный ПЭВП с  $M_w = 105 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 6.6$  и кристалличностью 50%. Экструдат исходного ПЭВП подвергали многоступенчатой зонной вытяжке [34, 35] с получением пленок со значениями  $\lambda = 4.7, 9.9, 21.2$  и 28. Поперечные размеры образцов составляли  $3.4 \times 0.250$ ,  $1.7 \times 0.132$ ,  $1.5 \times 0.110$  и  $1.35 \times 0.096 \text{ мм}^2$  соответственно для  $\lambda$ , возрастающей от 4.7 до 28. Разность толщины образцов не превышала 10%.

### Динамические измерения

Комплексный динамический модуль при растяжении определяли при частоте  $\omega = 3.5, 11, 35, 110 \text{ Гц}$  в области температур  $-150 \dots +120^\circ\text{C}$  с использованием автоматического прибора "Rheovibron DDV-III-EP" ("Toyo Baldwin Co.", Japan). Скорость подъема температуры составляла 1 град/мин. Расстояние между захватами составляло  $30 \pm 0.5 \text{ мм}$  при амплитуде колебаний 25 мкм. Это обеспечивало выполнение измерений в области квазилинейной вязкоупругости. Для каждого значения степени вытяжки исследовали по пять образцов.

### Испытания на разрыв

Для оценки интенсивности межфибриллярного взаимодействия проводили испытания на разрыв [36] при комнатной температуре и скорости растяжения 20 мм/мин. Перед испытанием образец длиной ~55 мм надрезали с середины одного торца нормально поверхности пленки на глубину около 30 мм. Полученные после надреза концы образца закрепляли в зажимах разрывной маши-

ны "Zwick", модель 1362 ("Zwick & Co. K. G.", Eisingen ueber Ulm) и проводили раздир оставшейся исходной пленки (длина ~25 мм) с записью диаграммы сила—смещение (рис. 1). На основе экспериментальных данных определяли "энергию раздира"  $H = 2P/h$ , где  $P$  — среднее усилие раздира,  $h$  — толщина образца [36]. Значение  $P$  определяли по формуле  $P = \sum_{i=1}^n P_i/n$ , где  $P_i$  — значение усилия, отмеченного крестообразным символом на рис. 1. Для каждого  $\lambda$  испытывали по 9 образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Вязкоупругие характеристики*

Температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  представлены на рис. 2. Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии  $\gamma$ - и  $\alpha$ -максимумов. Сразу же отметим особенности зависимостей  $\tan \delta(T)$  для максимального значения  $\lambda$  (рис. 2г): наличие интенсивного  $\beta$ -пика и трансформацию четко выраженного  $\alpha$ -пика в "плечо" при  $\omega \geq 11$  Гц. С ростом  $\lambda$  наблюдается существенное ослабление  $\gamma$ -релаксации (рис. 3). Подобный эффект характерен также для ориентированных ПЭ, полученных другими методами [9, 16, 27–29]. В ряде случаев такое снижение интенсивности  $\gamma$ -релаксации коррелирует с увеличением степени кристалличности при достижении высоких значений  $\lambda$  [9, 16, 28]. Положение  $\gamma$ -пика сдвигается в область низких температур с  $-119$  до  $-129^\circ\text{C}$  (частота 3.5 Гц) с ростом  $\lambda$  от 4.7 до 9.9 и практически не изменяется с дальнейшим повышением  $\lambda$ .

Для ПЭ(ОВ) с такими же молекулярными характеристиками, что и у изученных в данной работе образцов, увеличение  $\lambda$  от 7 до 28 ведет к возрастанию продольного размера кристаллитов при неизменности величины большого периода [35]. Это означает, что докристаллизация образца при вытяжке происходит за счет внутрифибриллярных аморфных прослоек. Аналогично наблюдали [37] увеличение кристалличности микрофибрилл при возрастании  $\lambda$  от 7.5 до 22 для ПЭВП с меньшими значениями  $M_w$ . При достижении высоких значений  $\lambda$  происходит также уплотнение межфибриллярных аморфных прослоек [38]. Следовательно, снижение интенсивности  $\gamma$ -релаксации с ростом  $\lambda$  в ПЭ(ОВ) может быть связано как с уменьшением доли внутрифибриллярных аморфных областей, так и с торможением молекулярной подвижности в межфибриллярных аморфных областях.

Область  $\beta$ -релаксации характеризуется едва заметными остатками  $\beta$ -пика для всех значений  $\lambda$  за исключением максимального. Последнее характеризуется интенсивным  $\beta$ -пиком при  $-37^\circ\text{C}$

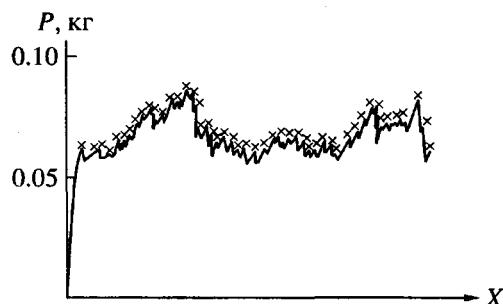


Рис. 1. Характер зависимости усилия  $P$  от смещения  $X$  при раздире образца с  $\lambda = 9.9$ . Пояснения в тексте.

( $\omega = 3.5$  Гц), который практически не наблюдается в ориентированных ПЭВП и СВМПЭ. Для высоких значений  $\lambda$  существенно снижается количество мостиковых связей между соседними микрофибриллами [38], так как пластическая деформация фибриллярного материала сопровождается межфибриллярным сдвигом [37]. Поэтому результатов второй и третьей стадий вытяжки (процесс вытяжки для  $\lambda = 28$  трехстадиен [35]), очевидно, является разрушение значительной части этих мостиковых связей и, следовательно, ослабление межфибриллярного средства.

Значения "энергии раздира" для образцов со значениями  $\lambda = 9.9, 21.2, 28$  составляют соответственно 1.01, 0.65, 1.26 кг/мм. Значение  $H$  уменьшается с повышением  $\lambda$  до 21.2, что подтверждает уменьшение межфибриллярного средства. Однако дальнейший рост  $\lambda$  до 28 вызывает двукратное увеличение значения  $H$ . Как уже было отмечено, достижение высоких значений  $\lambda$  сопровождается сближением фибрилл и уплотнением межфибриллярных аморфных областей. Это приводит к наблюдаемому увеличению межфибриллярного взаимодействия в образцах с  $\lambda = 28$  (максимальное значение  $H$ ), а молекулярная подвижность в уплотненных аморфных зонах может являться причиной наблюдаемой  $\beta$ -релаксации.

Из полученных данных также следует, что возрастание степени вытяжки ПЭ(ОВ), приводящее к ослаблению сил адгезии между фибриллами, может служить причиной интенсивной релаксации в таких материалах в условиях длительного нагружения [33]. Лишь при  $\lambda \approx 28$  достигается реальное уплотнение аморфных областей между фибриллами.

Значения динамического модуля упругости приведены на рис. 4. Слабое увеличение  $E$  с ростом  $\lambda$  от 21.2 до 28 показывает, что эффективность ориентационной вытяжки как метода получения материалов с высокими механическими показателями при кратковременном нагружении исчерпывается при предельных значениях  $\lambda$ .

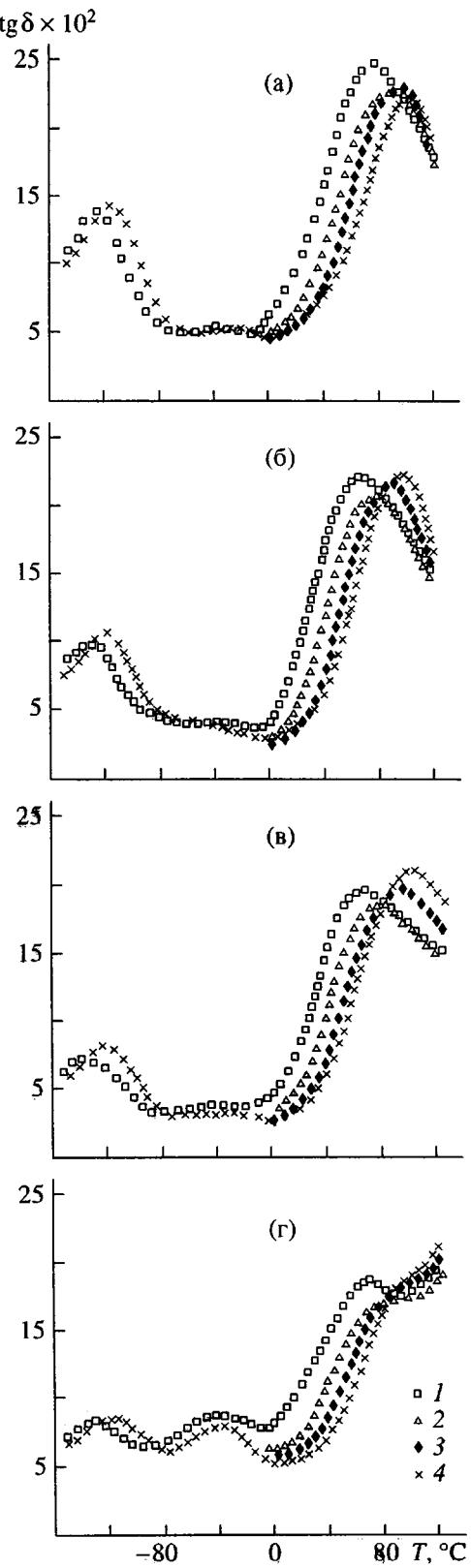


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь при частотах 3.5 (1), 11 (2), 35 (3), 110 Гц (4) для образцов со значениями степени вытяжки 4.7 (а), 9.9 (б), 21.2 (в) и 28 (г).

Однако возможность существенного уплотнения межфибриллярных аморфных областей для максимального значения  $\lambda$  может вести к снижению интенсивности релаксации при длительном квазистатическом нагружении ПЭ(ОВ) с увеличением  $\lambda$  от 15.7 до 28 [32]. Следует также отметить возрастание темпов прироста модуля  $E$  при понижении температуры в области  $\gamma$ -релаксации с уменьшением  $\lambda$ , предположительно сопровождающегося ростом доли внутрифибриллярных аморфных прослоек [37]. При этом максимальное значение  $E \approx 30$  ГПа для наиболее высокого значения  $\lambda$  скорее характеризует жесткость аморфной фазы, нежели кристаллической. Все это указывает на существенный вклад аморфных областей в  $\gamma$ -релаксацию ПЭ(ОВ).

Область  $\alpha$ -релаксации характеризуется одним пиком на температурной зависимости механических потерь (рис. 2) для всех значений  $\lambda$ . Увеличение частоты ведет к сдвигу  $\alpha$ -пика в высокотемпературную область. С повышением  $\lambda$  от 4.7 до 21.2 и с ростом частоты от 3.5 до 110 Гц такой сдвиг становится более существенным. Температура  $\alpha$ -пика  $T_\alpha$  для  $\lambda = 21.2$  также ниже, чем для  $\lambda = 4.7$  (соответственно 69 и 77°C при  $\omega = 3.5$  Гц). Это указывает на повышение чувствительности  $\alpha$ -процесса с ростом  $\lambda$  к температуре и (или) частоте. Более высокое значение  $T_\alpha$  для минимальной  $\lambda$  также отмечалось для ПЭ(ОК) [9]. Для этих двух материалов наблюдали уменьшение поперечных размеров кристаллитов с ростом  $\lambda$  [35, 39], т.е. повышение  $T_\alpha$  в указанных ориентированных материалах происходит при возрастании толщины кристаллита. Такой же характер взаимосвязи  $T_\alpha$  и толщины ламелей наблюдали для сферолитного ПЭВП [11, 20]. Обращают на себя внимание высокие значения  $T_\alpha$  для ПЭ(ОВ) по сравнению с другими ориентированными ПЭ. В частности, для ПЭ(ОК)  $T_\alpha$  при  $\omega = 3.5$  Гц на 12°C ниже [9], чем для ПЭ(ОВ). Такой эффект отвечает более высокой упорядоченности кристаллической фазы ПЭ(ОК) по сравнению с ПЭ(ОВ). Аналогичные явления наблюдал Sinnott [6], когда  $T_\alpha$  монокристаллов (более упорядоченная структура) сдвигалась в сторону низких температур по отношению к  $T_\alpha$  закристаллизованного из расплава ЛПЭ.

Интенсивность  $\alpha$ -релаксации (высота  $\alpha$ -пика) снижается с ростом  $\lambda$ , особенно при низких частотах (рис. 3). При этом достаточно выраженный  $\alpha$ -пик для  $\lambda$  от 4.7 до 21.2 (рис. 2а–2в) трансформируется в плечо для максимального значения  $\lambda$  при частотах 11 Гц и выше (рис. 2г). Кроме того, при высоких частотах вырождается зависимость максимального уровня потерь от  $\lambda$  (рис. 3). Такой характер деформационного поведения в области  $\alpha$ -релаксации может быть обусловлен более высокой температурой третьей стадии вытяжки (112°C) при получении образцов с высокими

значениями  $\lambda$  по сравнению с первыми двумя ( $105^{\circ}\text{C}$ ) при получении образцов со значениями  $\lambda = 4.7$  и  $9.9$  [35]. Так, Sinnott [6] наблюдал трансформацию выраженного  $\alpha$ -пика в плечо при возрастании температуры отжига монокристаллов при  $T > 100^{\circ}\text{C}$ . В нашем случае локальный кратковременный нагрев при вытяжке сам по себе не может привести к существенным изменениям в структуре материала и снижение интенсивности  $\alpha$ -релаксации скорее всего связано с высокой ориентацией макромолекул и уплотнением упаковки фибрилл.

Таким образом, в целом при динамическом нагружении ПЭ(ОВ) в области малых деформаций ( $<0.1\%$ ) возрастание  $\lambda$  ведет к ослаблению интенсивности  $\alpha$ -релаксации. Однако при длительном статическом нагружении интенсивность  $\alpha$ -релаксации для ПЭ(ОВ) с ростом  $\lambda$  от 4.7 до 28 возрастает [33]. Это указывает на неоднозначность реакции ориентированных ПЭ на тип и длительность механического нагружения. Ослабления интенсивности релаксационных процессов как при длительном квазистатическом, так и динамическом нагружении может наблюдаться лишь при близких к предельным для выбранного метода значениях  $\lambda$ .

#### Обобщение механических потерь

Данные по изменению  $\text{tg}\delta$  были обобщены методом температурно-частотной суперпозиции [40] для области положительных температур. Исходные изотермы  $\text{tg}\delta$  (рис. 5а) были смешены в горизонтальном направлении к температуре приведения  $40^{\circ}\text{C}$  (рис. 5б) (эта процедура показана лишь для минимального значения  $\lambda$ ).

Зависимости фактора сдвига  $\lg a_T$  (врезка на рис. 5б) от  $T^{-1}$  имели изломы при  $40^{\circ}\text{C}$  для  $\lambda = 4.7$ –21.2 и  $30^{\circ}\text{C}$  для  $\lambda = 28$ . Эти температуры близки к температурам  $\alpha_1$ -перехода в ПЭВП ( $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ) [10] и  $\alpha$ -перехода в монокристаллах ЛПЭ ( $\sim 30^{\circ}\text{C}$ ) [6]. Для низких значений  $\lambda$  (4.7 и 9.9) наблюдается дополнительный излом при  $100^{\circ}\text{C}$ . Это соответствует  $T_a$  при максимальной частоте (рис. 2). Ранее подобный эффект был отмечен для ПЭ(ОК) [9].

Был произведен расчет кажущейся энергии активации  $\Delta H$ . Полученные значения  $\Delta H$  (таблица) соответствуют величинам, полученным другими методами (в частности, по данным реооптических экспериментов [41], где значения  $\Delta H = 63$ , 105 и 189 кДж/моль в сферолитном ПЭВП были отнесены к  $\beta$ -,  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -релаксационным механизмам соответственно). При температурах ниже и выше  $40^{\circ}\text{C}$  значения  $\Delta H$  повышаются с ростом  $\lambda$  от 4.7 до 21.2 (более интенсивно в высокотемпе-

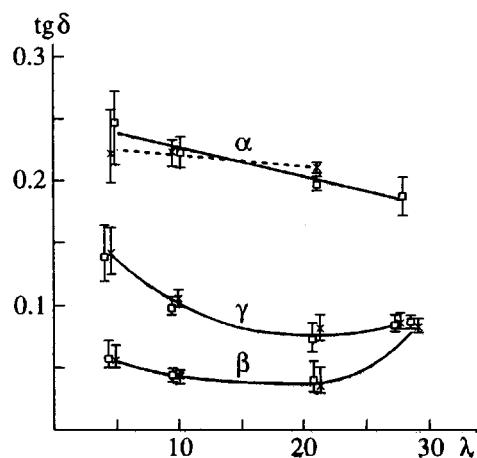


Рис. 3. Зависимости максимальных значений  $\text{tg}\delta$  от степени вытяжки в температурных областях  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -релаксации. Обозначения частот те же, что и на рис. 2.

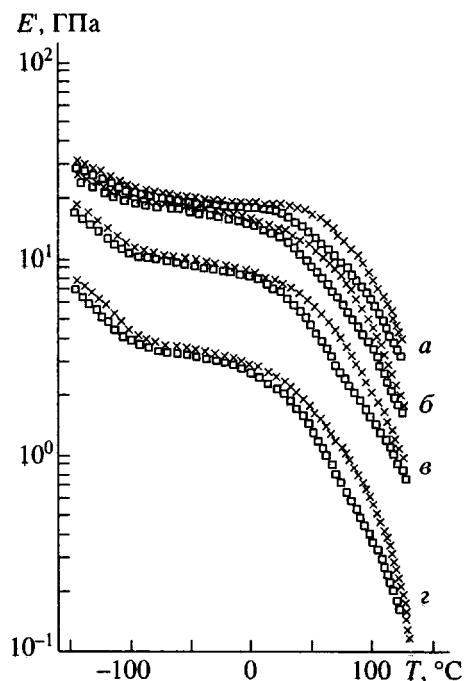
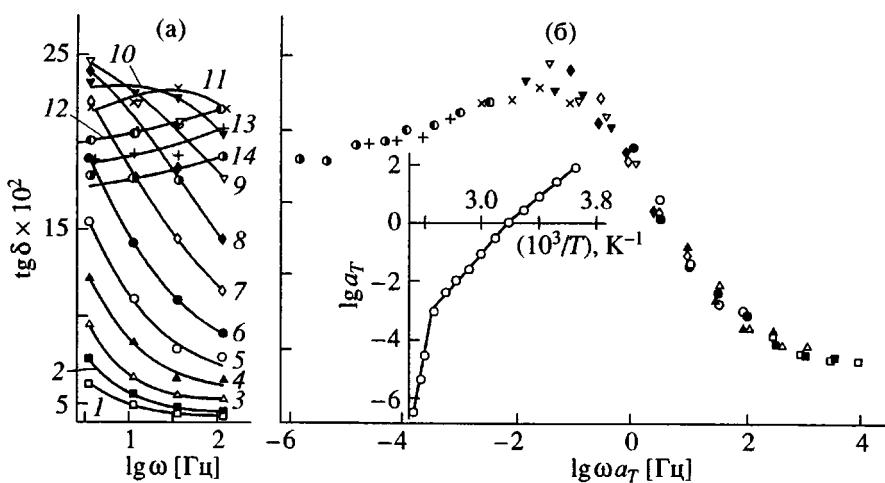


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля упругости  $E$  для образцов со значениями степени вытяжки 28 (а), 21.2 (б), 9.9 (в), 4.7 (г). Обозначения частот те же, что и на рис. 2.

ратурной области) и затем резко снижаются с дальнейшим увеличением  $\lambda$  до 28. Для области  $\lambda = 4.7$ –21.2 при  $T \leq 40^{\circ}\text{C}$  значения  $\Delta H$  соответствуют величинам, промежуточным между значениями  $\Delta H$  для  $\beta$ - и  $\alpha_1$ -релаксаций [41]. При переходе в более высокотемпературную область значения  $\Delta H$  незначительно возрастают. Для



**Рис. 5.** Частотные зависимости  $\text{tg}\delta$  при температурах 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), 90 (10), 100 (11), 110 (12), 115 (13) и 120°C (14) (а) и обобщенная зависимость  $\text{tg}\delta$  (температура приведения 40°C; на врезке показана температурная зависимость горизонтального фактора сдвига) (б) для образцов со степенью вытяжки 4.7.

минимальной  $\lambda$  величина  $\Delta H$  в точности соответствует значению  $\Delta H$  для изотропного ПЭВП. С возрастанием  $\lambda$  до 21.2 наблюдается заметное увеличение  $\Delta H$ . Это может быть связано с реализацией подвижности более крупных структурных единиц. Кроме того, ослабление интенсивности межфибриллярного взаимодействия может быть результатом того, что подвижность на поверхности кристаллитов в такой микрофибрилле в меньшей степени демпфируется соседними микрофибриллами.

В области температур ниже 100°C наблюдавшие величины  $\Delta H$  исследованных материалов значительно ниже значения  $\Delta H$  для  $\alpha_2$ -релаксации. В связи с этим при уровне деформации  $<0.1\%$  механические потери внутри кристаллической решетки не вносят весомого вклада в  $\alpha$ -релаксационный процесс. Существенно более низкие величины  $\Delta H$  для максимального значения  $\lambda$  в двух температурных диапазонах (выше и ниже 30°C) могут указывать на значительное торможение подвижности в кристаллических областях из-за более плотной упаковки фибрилл и усиления межфибриллярного сродства. Близость  $\Delta H$  для

образцов с  $\lambda = 28$  к значению  $\Delta H$  для  $\beta$ -релаксации (63 кДж/моль), характеризующего подвижность в разупорядоченных областях сферолитного ПЭВП [41], указывают на более существенный по сравнению с образцами с меньшими значениями  $\lambda$  вклад аморфных областей в механизм деформирования этих образцов.

При  $T > 100^\circ\text{C}$  даже небольшое повышение температуры может вызвать значительное изменение структуры ПЭВП, поэтому использование "энергии активации" становится весьма условным. Однако все же метод температурно-частотной суперпозиции дает предварительную информацию о характере происходящих процессов. Поэтому была сохранена схема обработки экспериментальных данных с получением значения  $\Delta H$  при  $T > 100^\circ\text{C}$ . В указанной температурной области величины  $\Delta H$  составляют 440, 250 и 133 кДж/моль для  $\lambda = 4.7, 9.9$  и 21.2 соответственно, т.е. наблюдается наиболее сильное различие коэффициентов температурного приведения при изменении  $\lambda$  по сравнению с низкотемпературными диапазонами. Высокие величины  $\Delta H$  при  $T = 100-120^\circ\text{C}$  для меньших значений  $\lambda$  означают более высокую "кооперативность" высокотемпературных релаксационных процессов.

Возрастание  $\Delta H$  с уменьшением  $\lambda$  наблюдали также для ПЭ(ОК), в том числе в диапазоне более низких температур и при использовании других методик [32, 42], а также для закристаллизованного из геля СВМПЭ [28]. Этим доказывается, что вытяжка как правило приводит к ослаблению температурной зависимости коэффициентов температурного приведения в ориентированных гибкокептных полимерах.

#### Значения кажущейся энергии активации

Температурный диапазон, °C	Энергия активации (кДж/моль) при степени вытяжки			
	4.7	9.9	21.2	28
0-40	80	83	86	53*
40-100	105	119	133	77**

\*Значение  $\Delta H$  для диапазона 0-30°C и \*\* 30-80°C.

Таким образом, типичный для ПЭВП вид зависимости  $\text{tg}\delta(T)$  с отчетливо выраженным  $\gamma$ - и  $\alpha$ -пиками для значений  $\lambda = 4.7-21.2$  при близких к предельному для метода многоступенчатой зонной вытяжки значению  $\lambda = 28$  приобретает следующие особенности: появляется достаточно интенсивный  $\beta$ -пик, практически не наблюдаемый в высокомодульных ПЭ, а выраженный  $\alpha$ -пик трансформируется в плечо при частотах 11 Гц и выше. Первое, с учетом существенного возрастания "энергии раздира" для максимальной  $\lambda$ , может быть обусловлено молекулярной подвижностью в уплотненных межфибрillярных аморфных прослойках. Второе указывает на снижение интенсивности  $\alpha$ -релаксации при высоких частотах.

Авторы благодарны Л.А. Ганн за предоставление образцов для исследования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lam R., Geil P.H. // Polym. Bull. 1978. V. 1. № 2. P. 127.
2. Illers K.H. // Kolloid Z. Z. Polym. 1973. V. 251. № 6. P. 394.
3. Stehling F.C., Mandelkern L. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. P. 242.
4. Boyd R.H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 903.
5. Boyer R.F. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 2. P. 288.
6. Sinnott K.M. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 9. P. 3385.
7. Gray R.W., McCrum N.G. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 8. P. 1329.
8. Ashcraft C.R., Boyd R.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2153.
9. Бойко Ю.М., Гольдман А.Я. // Механика композит. материалов. 1990. № 1. С. 24.
10. Гольдман А.Я., Перепечко И.И., Кудрявцева Л.Т., Нижегородов В.В., Бутузова М.А. // Механика композит. материалов. 1986. № 2. С. 207.
11. Popli R., Glotin M., Mandelkern L., Benson R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 407.
12. Kline D.E., Sauer J.A., Woodward A.E. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. № 102. P. 455.
13. Illers K.H. // Kolloid Z. 1963. V. 190. P. 16.
14. Nielsen L.E. // J. Polym. Sci. 1960. V. 42. № 140. P. 357.
15. Cooper J.W., McCrum N.G. // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. № 10. P. 1221.
16. Roy S.K., Kyu T., Manley R.St. John // Macromolecules. 1988. V. 21. № 6. P. 1741.
17. Dechter J.J., Axelson D.E., Dekmezian A., Glotin M., Mandelkern L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 641.
18. Popli P., Mandelkern L. // Polym. Bull. 1983. V. 9. № 4. P. 260.
19. Reneker D.H., Mazur J. // Polymer. 1983. V. 24. № 11. P. 1387.
20. Alberola N., Cavaille J.Y., Perez J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1990. V. 28. № 4. P. 569.
21. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 323.
22. Sinnott K.M. // J. Polym. Sci. B. 1965. V. 3. № 11. P. 945.
23. Mansfield M., Boyd R.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 7. P. 1227.
24. Tanaka A., Chang E.P., Delf B., Kimura I., Stein R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 10. P. 1891.
25. Гофман Дж.Д., Вильямс Г., Пассаглиа Е. // Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р.М.: Мир, 1968. С. 193.
26. Weeks N.E., Porter R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 4. P. 635.
27. Smith J.B., Davies G.R., Capaccio G., Ward I.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. № 12. P. 2331.
28. Matsuo M., Sawatari C., Ohhata T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1317.
29. Gibson A.G., Davies G.R., Ward I.M. // Polymer. 1978. V. 19. № 6. P. 683.
30. Govaert L. Thesis. Eindhoven, the Netherlands: Technical University, 1990.
31. Бойко Ю.М., Кузнецова И.Г., Коврига В.В., Гольдман А.Я., Тарасов А.М., Артемьев В.А., Мясников Г.Д. // Механика композит. материалов. 1987. № 2. С. 202.
32. Boiko Ju.M., Kovriga V.V., Gol'dman A.Ja. // Plaste und Kautschuk. 1993. № 6. P. 191.
33. Бойко Ю.М., Кузнецова И.Г., Унжева С.А., Коврига В.В., Ганн Л.А. // Механика композит. материалов. 1993. № 1. С. 3.
34. Ганн Л.А., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Будтов В.П., Мясников Г.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 573.
35. Ганн Л.А. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1983.
36. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Изменения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
37. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
38. Peterlin A. // Colloid Polym. Sci. 1987. V. 265. № 5. P. 357.
39. Корчагин А.Г., Мартынов М.А., Артемьев В.А., Мясников Г.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 595.
40. Manabe S., Sacado A., Katada A., Takayanagi M. // J. Macromol. Sci., Phys. 1970. V. 4. № 1. P. 161.

41. Kawai H., Suehiro S., Kyu T., Shimomura A. // Polym. Eng. Rev. 1983, V. 3, № 2–4. P. 109, 189.
42. Бойко Ю.М., Коврига В.В. // Механика композит. материалов. 1991. № 4. С. 616.

## Dynamic Mechanical Spectroscopy of the Oriented Films of High-Density Polyethylene

Yu. M. Boiko and M. Ya. Sherman

*Plastpolymer Joint-Stock Corporation,  
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia*

**Abstract**—Dynamic mechanical properties of the oriented films based on HDPE prepared by multistep zone annealing with draw ratios  $\lambda = 4.7, 9.9, 21.2$ , and 28 were studied at a frequency of 3.5, 11, 35, or 110 Hz and in a temperature range from  $-150$  to  $+120^\circ\text{C}$ . Intensities of the  $\gamma$ -relaxation and  $\alpha$ -relaxation transitions were shown to decrease with increasing  $\lambda$ . For the samples with maximum  $\lambda$ , the corresponding temperature dependence of loss tangent shows an intense  $\beta$ -relaxation peak at  $-37^\circ\text{C}$  (frequency 3.5 Hz), which is virtually not observed for the oriented HDPE and ultrahigh-molecular-weight PE. Maximum tear energy of the samples with  $\lambda = 28$  is indicative of enhanced interfibrillar affinity, in particular, at the expense of densification of interfibrillar amorphous regions. The molecular mobility in these regions may be responsible for the appearance of the above  $\beta$  relaxation peak. Temperature-frequency superposition of mechanical losses was carried out. Minimum values of the apparent activation energy are characteristic of the samples with maximum values of  $\lambda$ , which indicates a less pronounced cooperative character of relaxation processes under these conditions.