

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ОРИЕНТИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА¹

© 1999 г. Л. А. Лайус*, В. П. Володин*, А. И. Слуцкер**, В. Л. Гиляров**

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

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 13.04.98 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

Измерены изменения температуры в циклах растяжение–сокращение для ПЭНП в начальной стадии ориентирования. При этом от цикла к циклу степень ориентации увеличивалась. Выявлено и проанализировано сильное влияние начальной стадии ориентации на “твердотельный” (solid-like) эффект охлаждения при растяжении ПЭНП. По величине остаточного разогрева установлено, что механизм внутреннего трения при пластических сдвигах играет существенную роль в обсуждаемом эффекте. Результаты термозондирования сопоставлены с параллельно полученными данными по изменению структуры ПЭНП и диаграммами растяжения.

Термодеформационные эффекты в полимерах (изменение температуры при адиабатическом деформировании) характеризуются большим разнообразием величин изменения температуры и его знаком. Это связано с варьированием химического строения и надмолекулярной структуры полимеров [1, 2]. В монографии [1] подчеркивается, что хотя изменения температуры и невелики (доли градуса–градусы), но их анализ способен дать интересную дополнительную информацию относительно механизма деформации полимеров.

В работах [1, 3, 4] приводятся данные, свидетельствующие о резком различии термодеформационных эффектов в неориентированных и ориентированных полимерах. В то же время детальные температурные исследования начальной стадии ориентирования фактически не проводились. На этой стадии в аморфно-кристаллических полимерах, растягиваемых выше температуры стеклования, происходят сложные процессы, включающие распад исходных кристаллитов и перекристаллизацию, формирование ориентированной фибрillярной структуры, высокоэластическую деформацию, пластические сдвиги. Отражение этих процессов должно соответствующим образом проявляться в термодеформационном поведении полимера.

В настоящей работе проводили измерение термодеформационных эффектов, возникающих в образцах ПЭ при приложении и снятии нагрузки

в адиабатических условиях на начальной стадии их ориентирования. Одновременно регистрировались диаграммы растяжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

В качестве объекта исследования использовали образцы ПЭНП. Плотность 919 кг/м³, степень кристалличности ~60%. Полимер при комнатной температуре способен к однородному деформированию до ~100%.

Образцы готовили методом горячего прессования при 130–140°C и давлении 3.5–4.0 МПа. Из прессованных пластин вырезали образцы в форме полосок с размерами 110 × 10 × 2 мм.

Методика измерений

Для измерения температурных эффектов при деформировании два идентичных образца (полоски) плотно складывали. Между ними помещали спай дифференциальной манганин-константановой термопары, изготовленной из проволок диаметром 40 мкм. Другой спай термопары вводили в недеформируемую часть образца, находящуюся в зажиме. Образец в зажимах помещали в вакуумную камеру (давление ~1 Па) для обеспечения адиабатичности условий деформирования. Как растяжение, так и сокращение образцов проводили со скоростью 7.5×10^{-4} с⁻¹ (6×10^{-2} мм/с при рабочей длине образца 80 мм). Изменение темпера-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32467а).

туры регистрировали с точностью 0.01 К. За базовую температуру принимали комнатную. Одновременно регистрировали изменение температуры и диаграмму растяжения.

Изменение ориентированного состояния достигали последовательным ступенчатым растяжением образцов до все большей степени удлинения. После каждого заданного растяжения образец разгружали и выдерживали до установления практически постоянного остаточного удлинения (необходимое для этого время составляло ~1 мин). При этом удлинении образец выдерживали в течение времени, достаточного для возвращения его температуры к исходной. Для ускорения процесса в камеру вводили воздух, а после установления исходной базовой температуры камеру снова откачивали.

Затем образец, обладающий определенной остаточной деформацией и, следовательно, определенной степенью ориентации, снова нагружали и растягивали до более высокого удлинения, чем в предыдущем случае. Описанный цикл измерений неоднократно повторяли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены диаграммы растяжения (зависимости условного напряжения $\sigma = F/S_0$, где F – сила, а S_0 – начальное поперечное сечение образца, от относительного удлинения ϵ) для последовательных циклов растяжение–сокращение образца.

Область растяжения оказалась нелинейной, что свидетельствует об участии в процессе деформирования неупругой составляющей. В соответствии с формой диаграммы растяжение образцов вплоть до последнего цикла можно считать однородным (что подтверждается результатами визуального наблюдения). И лишь в последнем цикле, где наблюдается “зуб текучести”, однородность деформации нарушается – появляется шейка.

Характеристики термодеформационного поведения ПЭНП

Цикл	ϵ_m	$\epsilon_{ост}$	$\alpha \times 10^4, K^{-1}$	$\Delta T_{ост}, K$	$\Delta Q = C \Delta T_{ост}, MДж/m^3$	$\Delta W, MДж/m^3$
1	0.19	0.03	2.0	0.18	0.36	0.49
2	0.32	0.06	1.9	0.36	0.72	1.12
3	0.58	0.11	1.2	0.61	1.22	3.11
4	0.77	0.16	1.0	0.66	1.32	3.14
5	0.95	0.18	0.7	0.83	1.66	3.60
6	1.33	–	0.3	–	–	–

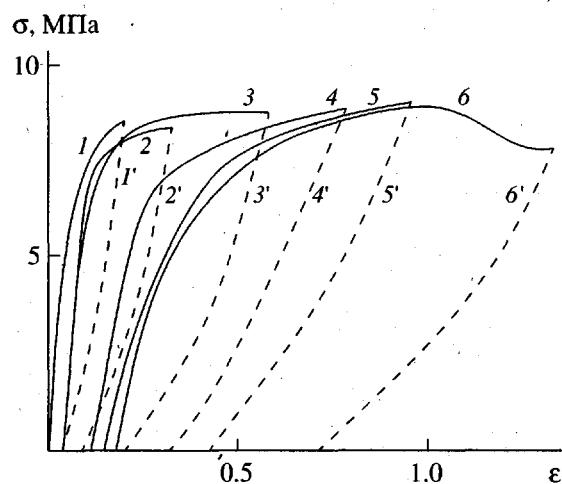


Рис. 1. Диаграммы растяжения для последовательных циклов растяжение–сокращение ПЭНП: 1–6 – ветви растяжения; 1'–6' – ветви сокращения. Цифры у кривых – номера циклов.

При снятии нагрузки имеет место значительный гистерезисный эффект. В каждом цикле образец доводили до некоторой деформации ϵ_m (максимальная деформация в цикле), а после сокращения и практического завершения релаксации деформации регистрировали остаточную деформацию $\epsilon_{ост}$. Отсчет ϵ_m и $\epsilon_{ост}$ вели от исходного неориентированного состояния образца. Значения ϵ_m и $\epsilon_{ост}$ в каждом цикле растяжение–сокращение приведены в таблице. Видно, что от цикла к циклу вслед за увеличением ϵ_m происходит систематическое нарастание $\epsilon_{ост}$. В то же время остаточные деформации составляют лишь небольшую часть полной деформации ($\epsilon_{ост}/\epsilon_m \approx 0.2$).

На рис. 2 представлены изменения температуры ΔT в зависимости от ϵ в каждом цикле растяжение–сокращение для тех же образцов.

На зависимостях $\Delta T(\epsilon)$ выделяются характерные участки. На ветви растяжения: в начале растяжения имеет место охлаждение, при дальней-

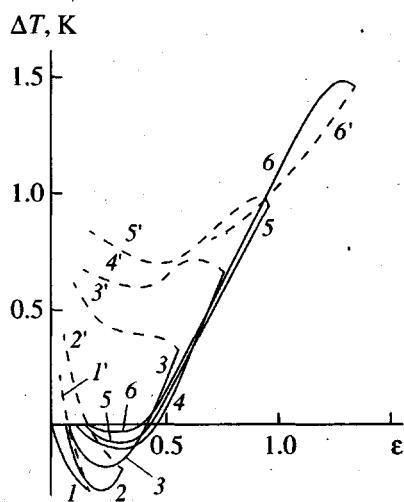


Рис. 2. Зависимости изменения температуры от относительной деформации для последовательных циклов растяжение–сокращение ПЭНП: 1–6 – ветви растяжения; 1'–6' – ветви сокращения. Цифры у кривых – номера циклов.

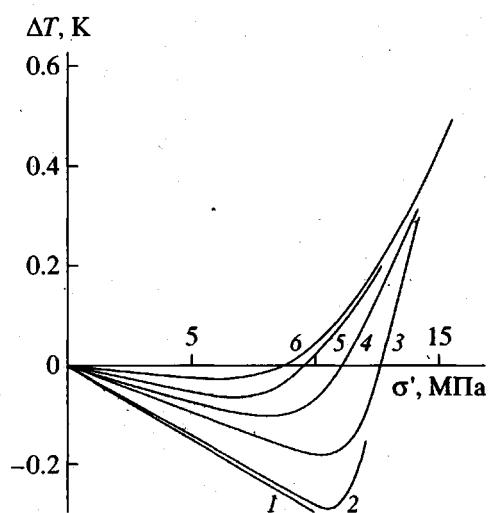


Рис. 3. Зависимости изменения температуры от истинного растягивающего напряжения для последовательных циклов растяжение–сокращение ПЭНП. Цифры у кривых – номера циклов.

шем растяжении, начиная с цикла 2 – нагревание; на ветви сокращения: либо монотонный разогрев (кривые 1'–3'), либо частичное охлаждение (кривые 4'–6'). Во всех случаях наблюдается остаточный разогрев $\Delta T_{\text{ост}}$. Значения $\Delta T_{\text{ост}}$ по циклам приведены в таблице.

Видимо, сложный характер зависимостей $\Delta T(\epsilon)$ отражает сложную комбинацию различных видов деформации на начальных стадиях ориентирования аморфно-кристаллического полимера.

При этом сильные изменения от цикла к циклу на участке охлаждения обусловлены, очевидно, изменениями “стартового” в каждом цикле структурного состояния образца. Изменения же остаточного разогрева $\Delta T_{\text{ост}}$ связаны с нарастающей от цикла к циклу полной деформацией образца.

Участок охлаждения на ветви растяжения

Сам факт охлаждения тела при растяжении означает появление “твердотельного” термоупругого эффекта. Как известно, этот эффект при адиабатическом нагружении тела описывается формулой Кельвина [5, 6]

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\alpha}{c} \sigma, \quad (1)$$

где T и ΔT – температура и ее изменение, σ – напряжение, α – коэффициент линейного термического расширения, C – удельная (на единицу объема) теплоемкость. Этот эффект обусловлен влиянием упругого растяжения на колебательную энергию ангармонически связанных атомов [1, 7].

Данные рис. 2 (полученные из диаграммы на рис. 1) были перестроены в координатах $\Delta T(\sigma')$, где σ' – истинное напряжение: $\sigma' = \sigma(1 + \epsilon)$. Последнее справедливо, поскольку коэффициент Пуассона для полимеров близок к 0.5 [1].

Зависимости $\Delta T(\sigma')$ представлены на рис. 3. На начальных участках (по σ') эти зависимости близки к линейным, что отвечает формуле (1). Отрицательный наклон зависимостей $\Delta T(\sigma')$ при переходе от цикла к циклу систематически падает.

Применение формулы (1) к начальным (линейным) участкам зависимостей $\Delta T(\sigma')$ на рис. 3 позволяет оценить величину α . Теплоемкость ПЭНП принимаем равной $2 \times 10^6 \text{ Дж/м}^3$ [8]. Полученные значения α для последовательных циклов также представлены в таблице.

В первом цикле при нагружении исходного, неориентированного ПЭНП $\alpha = 2 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, что близко к величине α кристаллов ПЭ в направлении, перпендикулярном осям цепных молекул [9]. Это означает, что при малых степенях растяжения неориентированного ПЭНП падение температуры обусловлено упругим растяжением межмолекулярных связей в кристаллитах и аморфных участках, расположенных *c*-осиами перпендикулярно к направлению действия внешней силы.

Отметим, что значение $\alpha \approx 2 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ близко и к макроскопическому значению α ПЭ [1]. Это естественно, так как термическое расширение полимерного тела подавляющим образом связа-

но с межмолекулярным (межцепным) расширением.

Чем же вызвано наблюдаемое падение наклонов $\Delta T(\sigma')$ и вытекающее из этого падение α по мере ориентирования ПЭНП?

В исходном, неориентированном образце доля участков (кристаллитов и аморфных областей) с c -осами молекул, расположенным перпендикулярно относительно растягивающей силы, составляет $\approx 2/3$, т.е. занимает большую часть объема полимера. Это объясняет близость значения α , вычисляемого из термоупругих данных, значению поперечного α в кристаллитах ПЭ. При одностороннем растяжении полимера доля участков с расположением c -осей, перпендикулярным направлению действия силы, падает. Так, из результатов рентгенографирования растянутых образцов ПЭНП (как в растянутом состоянии, так и при остаточной деформации после сокращения) следует, что уже при растяжении всего лишь на $\sim 10\%$ наблюдается отчетливая текстура, а при растяжении от 40% и выше текстура становится сильной [10, 11]. Это означает, что во все большей части объема полимера направления расположения c -осей близки к направлению действия растягивающей силы (к оси ориентации).

Продольный α кристаллитов ПЭ, как известно, резко отличается от поперечного, будучи на порядок меньше по величине и, главное, обратным по знаку [1, 9]. Поэтому макроскопический линейный коэффициент α вдоль оси ориентации на начальных стадиях ориентирования, оставаясь положительным, уменьшается по абсолютной величине. Наши измерения при остаточном растяжении $\sim 20\%$ дали значение продольного $\alpha \approx 0.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

В соответствии с указанными структурными изменениями на охлаждение при растяжении "работает" только уменьшающаяся по мере растяжения доля объема полимера с осями молекул, ориентированными перпендикулярно направлению действия силы. Это приводит к падению наклона $\Delta T(\sigma')$ по мере возрастания стартовой для каждого цикла степени ориентации (остаточного удлинения). Вычисляемые из наклонов зависимостей $\Delta T(\sigma')$ значения α оказываются близкими к значениям непосредственно измеряемого продольного α полимерного тела.

По изменению вычисляемых значений α можно грубо оценить зависимость доли поперечно расположенных молекул от остаточного удлине-

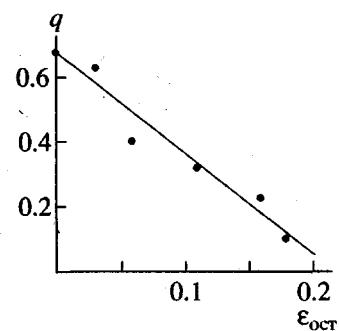


Рис. 4. Зависимость доли молекул ПЭНП, расположенных перпендикулярно оси ориентации, от остаточного удлинения.

ния ПЭНП. Эта величина q может быть выражена как

$$q = q_0 \frac{\alpha(\epsilon_{\text{ост}})}{\alpha_0}, \quad (2)$$

где α_0 отвечает неориентированному состоянию, а $q_0 \approx 2/3$. График зависимости $q(\epsilon_{\text{ост}})$ представлен на рис. 4. Значение $q \approx 0.1$ для $\epsilon_{\text{ост}} = 0.2$ согласуется с данными текстуррентгенограмм растягиваемого ПЭНП [11].

Судя по рентгеновским данным [11], только в области самых малых деформаций неориентированного ПЭНП превалируют повороты исходных кристаллитов. Уже при растяжении 10% и выше происходят, постепенно интенсифицируясь, процессы распада исходных кристаллитов с одновременной перекристаллизацией и образованием новых кристаллитов, ориентированных в направлении действия силы. При этом начинается образование фибрилл. Указанные процессы осуществляются с участием высокоэластической деформации (конформационных переходов молекул в аморфных областях) и пластической сдвиговой деформации. Они вызывают главным образом нагревание полимера [1]. Наложение температурных эффектов от этих процессов на ослабевающее с растяжением охлаждение определяет переход к нагреванию (росту температуры) при нарастании растяжения (рис. 2 и 3).

По-видимому, описанное включение эффектов нагревания вызывает некоторое дополнительное уменьшение отрицательного наклона зависимости $\Delta T(\sigma')$, учесть которое пока затруднительно.

Участок нагревания на ветви нагружения

Как видно из рис. 3, нагревание ПЭНП эффективно начинается при растяжении 20–30%, когда интенсифицируются описанные выше структурные перестройки [11]. К растяжению $\sim 50\%$ фор-

мируется явно выраженная ориентированная структура, совершенствующаяся при дальнейшем растяжении: увеличивается степень ориентации, оформляются фибрillы, завершается формирование больших периодов и т.д. [11, 12]. Результатом этого является практически полное слияние зависимостей $\Delta T(\epsilon)$, наблюдаемое при растяжениях 40–50% и выше, так как во всех случаях идет “дотягивание” одинаковой, сформировавшейся к 50%-ному удлинению структуры.

Нагревание на данном участке обусловлено двумя основными факторами: высокоэластическим распрямлением цепей молекул с энтропийными эффектами и усилением межмолекулярного взаимодействия [1], а также диссипацией энергии из-за внутреннего трения, связанного с пластическими сдвигами в кристаллитах.

Температурные эффекты, обусловленные этими двумя факторами, должны обладать разным характером обратимости.

Температурные эффекты на ветви сокращения

Как отмечалось выше, деформация ПЭНП во всех циклах в значительной степени (на ~80%) обратима. Это означает, что не только собственно деформации, но и структурные процессы до перехода в шейку сохраняют достаточно высокую степень обратимости, что подтверждается рентгенографическими исследованиями [11]. Такая обратимость является специфической для полимеров, поскольку и при пластических сдвигах, и при перекристаллизации цепные молекулы осуществляют связь между элементами структуры, а возникающие при деформировании внутренние напряжения обеспечивают значительную степень возврата структуры полимера к начальному состоянию. Этот возврат все же неполный, так как уже на начальной стадии растяжения начинают образовываться устойчивые локальные “микрошейки”, что приводит к остаточной деформации и связанной с ней некоторой ориентации. Такие “микрошейки” – области высокоориентированного состояния полимера зарегистрированы электронно-микроскопически на начальных стадиях растяжения (до 30%) [13].

Обратимость температурных эффектов при обратимости деформации полимера различна.

“Твердотельный” термоупругий эффект – охлаждение при упругом растяжении – полностью обратим [6], т.е. при сокращении должен произойти разогрев, равный по величине охлаждению при растяжении.

Температурный эффект обратимого высокоэластического деформирования также обратим,

т.е. при высокоэластическом сокращении должно произойти охлаждение, равное по величине разогреву, обусловленному высокоэластической составляющей растяжения при нагружении.

В отличие от первых двух разогревов, обусловленный внутренним трением (при пластических сдвигах и проскальзывании элементов структуры полимера друг относительно друга), необратим. Более того, возврат структуры к исходному состоянию при разгрузке, когда опять происходят взаимные смещения элементов структуры, должен приводить к дополнительной диссипации энергии, т.е. к дополнительному разогреву образца при сокращении [1]. Можно принять, что величины разогрева на ветвях растяжения и сокращения близки между собой. Таким образом, после снятия нагрузки образцы должны иметь повышенную остаточную температуру.

На рис. 2 можно видеть проявление обсуждаемых температурных эффектов при сокращении. Для циклов 1–3, когда деформация растяжения ϵ_m сравнительно невелика (до ~60%), при сокращении наблюдается монотонное повышение температуры. Очевидно, здесь доминируют факторы термоупругого возврата и диссипации энергии за счет внутреннего трения.

Для циклов 4–6 (большие деформации – до ~130%) при сокращении вначале наблюдается спад температуры. Очевидно, при таких значительных деформациях повышается вклад температурного эффекта высокоэластического деформирования, и при снятии нагрузки становится заметным охлаждение образца, обусловленное высокоэластическим сокращением. Остающийся после этого прирост температуры образца связан главным образом с внутренним трением.

Таким образом, представляется, что остаточное повышение температуры $\Delta T_{ост}$ во всех циклах обусловлено диссипацией энергии за счет внутреннего трения. По величине $\Delta T_{ост}$ нашли значения удельной тепловой энергии $\Delta Q = C\Delta T_{ост}$, выделившейся в циклах (таблица). Величины ΔQ можно сравнить с удельной (на единицу объема) работой внешней силы ΔW в каждом цикле, которая определяется по площади петли гистерезиса в циклах растяжение–сокращение на рис. 1. Значения ΔW также приведены в таблице. Видно, что ΔQ составляет значительную долю (от 0.7 до 0.4) от ΔW . Остальная часть затраченной механической энергии, очевидно, аккумулируется во внутренних напряжениях и образовавшихся дефектах структуры полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
2. *Thermochim. Acta*. Special Issue "Deformation Calorimetry of Polymers". 1994. V. 247. № 17.
3. Muller F.H. // *Rheology* / Ed. by Eirich F.R. New York; London: Acad. Press, 1969. V. 5. P. 417.
4. Morbitzer L., Hentze G., Bonart R. // *Kolloid-Z. Z. Polym.* 1967. B. 216/217. S. 137.
5. Thompson W. (Lord Kelvin). Mathematical and Physical Papers. London. Printed by C.J. Clay, M.A. and Son at the University Press; Cambridge, 1890. P. 592.
6. Nadai A. Theory of Flow and Fracture of Solids. New York: McGraw-Hill, 1963. V. 2.
7. Гиляров В.Л., Слуцкер А.И., Володин В.П., Лайус Л.А. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 1. С. 153.
8. Вундерлих Б., Бауэр Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
9. Дадбаев Г., Слуцкер А.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1616.
10. Stein R.S., Norris F.H. // *J. Polym. Sci.* 1956. V. 21. P. 381.
11. Низамитдинов С., Слуцкер А.И. // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 2. С. 487.
12. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1997.
13. Журков С.Н., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Слуцкер А.И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 6. С. 1041.

Thermodeformation Effects at the Initial Stages of Orientation of Polyethylene

L. A. Laius*, V. P. Volodin*, A. I. Slutsker, and V. L. Gilyarov****

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

** Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia

Abstract—Temperature changes during repeated loading-unloading cycles were studied at the initial stages of LDPE orientation. It was shown that the degree of orientation increases by increasing the number of cycles. The strong effect of the initial stage of orientation on the "solidlike" cooling phenomenon observed upon tension of LDPE was revealed and analyzed. Taking into account the value of residual heating, the mechanism of inner friction upon plastic shears was found to play an important role in the above phenomenon. The results of thermal studies are compared with the corresponding data on the structural changes in LDPE and the stress-strain recovery curves.