

Н. В. РАЩ, В. С. РОМАСЬКО, А. Ф. МИХАИЛОВ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ,  
МОДУЛЕЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ И МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ  
ПОЛИЭТИЛЕНА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 III 1971)

В работах П. А. Ребиндера с сотрудниками (<sup>1-3</sup>) было установлено экспериментально, а затем (<sup>4</sup>) подтверждено теоретически, что развитие быстрой  $\varepsilon'(t)$  и медленной  $\varepsilon''(t)$  эластических деформаций при действии постоянного напряжения  $\sigma$  происходит в соответствии со следующими соотношениями:

$$\frac{d\varepsilon'(t)}{dt} = \frac{\sigma}{\theta_R' E'} \frac{\varepsilon_m' - \varepsilon'(t)}{\varepsilon'(t)}; \quad (1)$$

$$\frac{d\varepsilon''(t)}{dt} = \frac{\sigma}{\theta_R'' E''} \frac{\varepsilon_m'' - \varepsilon''(t)}{\varepsilon''(t)}, \quad (2)$$

где  $\theta_R'$ ,  $\theta_R''$  — времена релаксации,  $E' = \sigma/\varepsilon_m'$ ,  $E'' = \sigma/\varepsilon_m''$  — модули эластичности,  $\varepsilon_m'$ ,  $\varepsilon_m''$  — равновесные деформации, достигаемые к моменту  $t \rightarrow \infty$ .

Полная деформация, развивающаяся к моменту  $t$ ,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon'(t) + \varepsilon''(t). \quad (3)$$

Нами (<sup>5</sup>) показано, что параметры  $\theta_R'$ ,  $\theta_R''$ ,  $E'$  и  $E''$  полностью определяют механическое поведение линейных полимеров без течения.

В данной работе исследована температурная зависимость  $E'$ ,  $E''$  и  $\theta_R''$  в интервале 5—70° С для полиэтилена высокого и низкого давления и установлено, что отношение  $E_0/E_\infty$ , где  $E_\infty = E'E''/(E' + E'')$ ,  $E_0$  — модуль упругости, не зависит от температуры.

Экспериментально были получены изотермические кривые развития медленной эластической деформации, использование которых позволяло вычислять  $E'$ ,  $E''$ ,  $\theta_R''$  из условия наилучшего совпадения экспериментальных кривых с выражениями (1) — (3).

В качестве объекта исследования был выбран частично закристаллизованный полиэтилен различной плотности, в котором развитие медленных эластических деформаций практически завершалось за время, доступное экспериментальному наблюдению (несколько часов). Кинетика эластического деформирования изучалась на образцах, полученных склеиванием двух одинаковых пластинок из исследуемого материала размером  $10 \times 2 \times 60$  мм<sup>3</sup>, между которыми находился проволочный датчик сопротивления ( $R = 204,2$  ом, база 30 мм). Положение тензодатчика в нейтральном по отношению к изгибу слое образца обеспечивало измерение деформаций одноосного растяжения, возникающих при подвешивании к образцам грузов.

Деформации записывались на осциллографе Н-700 шлейфом с рабочей частотой 0—800 гц при развертке 0,25 см/сек. Измерения температурной зависимости  $E_0$  для полиэтилена низкого давления ( $\rho = 0,96$  г/см<sup>3</sup>) проводились ультразвуковым методом, описанным в (<sup>6</sup>). Для вычисления  $E_0$

использовалась формула

$$E_0 = 2c_l^2 \rho \left\{ 1 + \frac{(c_l/c_t)^2 - 2}{2[(c_l/c_t)^2 - 1]} \right\},$$

где  $c_l$  и  $c_t$  — соответственно скорости продольных и поперечных волн.  $c_l$  и  $c_t$  определялись по критическим углам при отражении ультразвука от границы исследуемый образец — жидкость, скорость распространения ультразвука в которой должна быть меньше  $c_t$  и  $c_l$ . Измерения проводились в че-

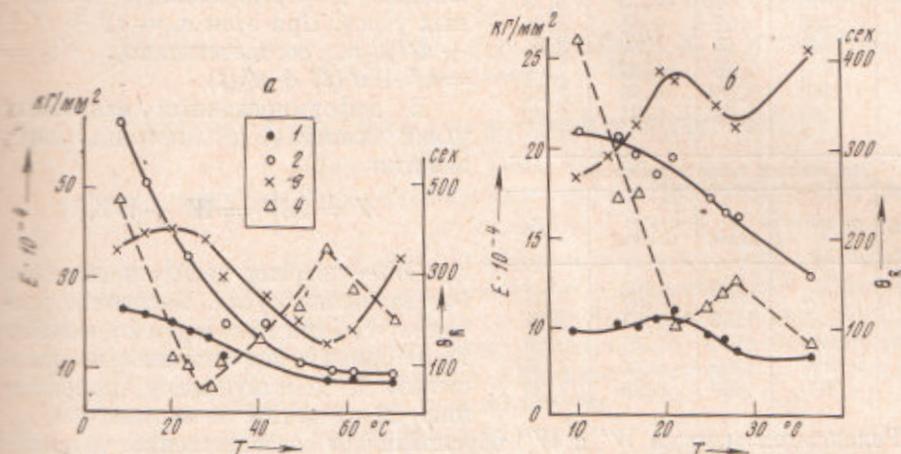


рис. 1. Температурная зависимость величин, характеризующих механическое поведение полиэтилена высокого (а) и низкого (б) давления: 1 — равновесный модуль  $E_0$ ; 2 — модуль эластичности  $E'$ , характеризующий завершение быстрого релаксационного процесса; 3 — то же для медленного ( $E''$ ) процесса; 4 — время  $\theta_R''$  релаксации энергии  $W''$ , обуславливающей медленное эластичное деформирование

трихлористом углероде. Модуль упругости полиэтилена высокого давления ( $\rho = 0,91$  г/см<sup>3</sup>) определялся из соотношения

$$E_0 = c_l^2 \rho (1 - 2\mu)(1 + \mu)/(1 - \mu),$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона.

Измерение  $c_t$  по критическим углам для полиэтилена высокого давления оказались невозможными из-за того, что скорость ультразвука в  $CCl_4$  (338 м/сек) больше  $c_t$ . Температурная зависимость коэффициента Пуассона была взята из (7).

Результаты температурных изменений модулей  $E'$ ,  $E''$ ,  $E_0$  и времен релаксации  $\theta_R''$  для полиэтилена высокого и низкого давления приведены на рис. 1. Ультразвуковые измерения зависимости скоростей продольных и поперечных  $c_l$  волн от температуры, использованные для вычисления  $c_l^2/E_0$  для полиэтилена высокого и низкого давления сведены в табл. 1. Из рис. 1 следует, что в интервалах температур 25—50° для полиэтилена высокого давления и 20—30° для полиэтилена низкого давления наблюдаются области релаксационных переходов. При этом с ростом температуры  $E_0$  убывает, достигая почти постоянного значения, характерного для каждого релаксационного процесса (плато);  $E''$  убывает в области перехода и имеет максимум в пределах одного и того же релаксационного процесса, так что его максимум приходится на начало плато;  $E'$  — модуль связей между макромолекулами — монотонно убывает независимо от области наблюдения;  $\theta_R''$  убывает с ростом температуры для каждого релаксационного процесса.

Физическое толкование характера полученных температурных зависимостей может быть дано на основании молекулярной модели (4, 8), согласно которой в момент приложения напряжения возникает упругий скачок

$$\epsilon_0 = \sigma/E_0 = \epsilon_0' + \epsilon_0'',$$

где  $\epsilon_0' = \sigma/E_0'$  — скачок, обусловленный параллельным деформированием связей между макромолекулами и валентных углов между сегментами

Таблица 1

Полиэтилен высокого давления				
T, °C	$\epsilon_1$ , м/сек	$\mu$	$E_{\infty} \cdot 10^{-3}$ , кг/см <sup>2</sup>	$E_0/E_{\infty}$
5	1535	0,40	3,12	3,18
10	1515	0,408	2,76	3,29
20	1480	0,42	2,41	3,25
30	1440	0,44	1,68	3,45
40	1400	0,46	1,32	2,91
50	1363	0,466	0,96	3,29
60	1250	0,47	0,84	2,82

Полиэтилен низкого давления				
T, °C	$\epsilon_1$ , м/сек	$\epsilon_1$ , м/сек	$E_{\infty} \cdot 10^{-4}$ , кг/см <sup>2</sup>	$E_0/E_{\infty}$
12	2564	1109	1,00	3,27
18	2045	1152	1,04	3,28
20	2040	1145	1,07	2,98
25	1930	1090	0,96	3,05
29	1800	1060	0,85	3,20

Релаксация энергий  $W'$  и  $W''$  обуславливает соответственно развитие быстрого и медленного релаксационных процессов. Быстрый релаксационный процесс завершается деформацией  $\epsilon_m' = \sigma/E'$ , где  $E'$  — модуль связей между макромолекулами.

$E''$  — равновесный модуль медленного процесса, определяемый энергией

$$W'' = \sigma^2/E_0'' = C\sigma^2/E'', \quad (4)$$

что следует из экспериментально найденного постоянства отношения модулей  $E_{\infty}/E_0 = C$ .

Поскольку с ростом температуры средняя длина сегментов уменьшается, в пределах некоторого релаксационного процесса  $W''$  должно уменьшаться, а  $E''$ , согласно (4), увеличиваться. Так как  $E'$  при этом с ростом температуры уменьшается, то  $E_{\infty} = E'E''/(E' + E'')$  мало изменяется с температурой, что на графиках соответствует плато. В области релаксационного перехода  $W$  с ростом температуры увеличивается. Вследствие разной ориентации сегментов, деформируются и приобретают энергию не все валентные углы между сегментами. По мере возрастания температуры увеличивается количество сегментов, приобретающих подвижность, и суммарная энергия  $W$  растет, что сопровождается уменьшением  $E''$  и  $E_{\infty}$ .

Таким образом, проведенные температурные исследования полиэтилена подтверждают использованную ранее<sup>(4, 5)</sup> молекулярную модель. В соответствии с этой моделью эластическое деформирование определяется релаксацией энергий  $W'$ ,  $W''$  и поэтому характеризуется одним временем релаксации  $\theta_R'$  и  $\theta_R''$  для каждого релаксационного процесса. Величины этих энергий определяют соответственно модули эластичности  $E'$  и  $E''$ . Поскольку энергия запасается в процессе упругого деформирования и полностью определяет равновесную деформацию, то отношение модулей  $E_0/E_{\infty}$  есть величина постоянная.

Харьковский институт инженеров  
коммунального строительства

Поступило  
16 II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. В. Чумакова, П. А. Ребиндер, ДАН, 81, № 2, 239 (1951). <sup>2</sup> P. Reibinder, L. Ivanova-Tschumakova, Zs. Phys. Chem., 209, H. 1/2 (1958).  
<sup>3</sup> Л. В. Иванова, В. Ф. Чуваев, П. А. Ребиндер, ДАН, 139, № 1, 83 (1961).  
<sup>4</sup> Н. В. Рапиц, ДАН, 187, № 1, 81 (1969). <sup>5</sup> Н. В. Рапиц, В. С. Ромасько, ДАН, 196, № 1, 84 (1971). <sup>6</sup> Н. В. Рапиц, Пластические массы, № 9, 56 (1962). <sup>7</sup> С. П. Кабин, Высокомолекулярные соединения, 1, № 6, 829 (1959). <sup>8</sup> Н. В. Рапиц, ДАН, 180, № 1, 82 (1968).

макромолекул;  $\sigma/E_0'' = \epsilon_0''$  — скачок, обусловленный деформированием валентных углов между сегментами без растяжения связей.

Для других материалов (кроме линейных полимеров) возможна деформация связей  $\epsilon_0^0$ , не сопровождающаяся деформированием валентных углов. При этом  $\epsilon_0 = \epsilon_0^0 + \epsilon_0' + \epsilon_0''$ , а, соответственно,  $\epsilon(t) = \epsilon_0^0 + \epsilon'(t) + \epsilon''(t)$ .

В деформированных валентных углах запасается потенциальная энергия

$$W = \Sigma W_i = W' + W'',$$

где  $W_i$  — энергия деформированного  $i$ -го валентного угла. Численное значение  $W_i$  (при некотором  $\sigma$ ) зависит 1) от ориентации сегментов по отношению к действующему напряжению; 2) от длины сегментов.