

УДК 539:67:678.742.2

©1995

ДЕФОРМАЦИОННОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Л.А.Дельтува-Лапинская

Дальневосточный государственный аграрный университет, Благовещенск
(Поступила в Редакцию 17 августа 1994 г.)

Методом внутреннего трения на низких частотах исследовано деформационное старение полиэтиленов с различной степенью кристалличности. Полученные результаты анализируются в рамках теории резонансного дислокационного поглощения. Предполагается, что деформационное старение полиэтилена обусловлено уменьшением подвижности дислокаций вследствие конденсации на них точечных дефектов.

Способность полиэтилена к деформационному упрочнению была продемонстрирована в [1]. Было обнаружено, что выдержка образца при напряжениях выше предела упругости в течение некоторого времени (старение) приводит к появлению на кривой растяжения острого порога текучести, первоначально отсутствовавшего. Подобное явление ранее наблюдалось в низкомолекулярных кристаллических телах и является, как известно [2], результатом миграции точечных дефектов к дислокациям.

В настоящее время дислокационная концепция успешно используется для объяснения различных аспектов поведения частично кристаллических полимеров в поле механических напряжений [1,3-5]. Контроль за состоянием дислокаций в процессе деформационного старения легко осуществить, измеряя фоновое внутреннее трение. Согласно струнной модели дислокации [6], при частотах, намного ниже резонансных, логарифмический декремент Δ затухания механических колебаний образца определяется выражением $\Delta \sim L^4$, где L — средняя длина дислокационных сегментов, т.е. среднее расстояние между точечными дефектами, осевшими на дислокационной линии. Метод, таким образом, обладает высокой чувствительностью и избирательностью, поскольку регистрируются только те точечные дефекты, которые осаждаются на дислокациях в процессе деформационного старения.

Для полимеров резонансное поглощение наблюдается при килогерцевых частотах [7], поэтому следовало ожидать, что указанная зависимость будет для них иметь место при герцевых частотах. Действительно подобная зависимость фонового поглощения наблюдалась в свежесформированных образцах капрона на частотах порядка 1 Нз [8]. В связи с этим представляло интерес провести измерения низкочастотного внутреннего трения на полиэтиленах с различной степенью кристалличности с целью выяснения механизма процесса, ответственного

за его старение, и проверки адекватности струнной модели дислокации для описания фонового затухания в полиэтилене.

Исследовались полиэтилены низкой и высокой плотностей (ПЭНП и ПЭВП) со степенями кристалличности 55 и 70% соответственно. Внутреннее трение (логарифмический декремент затухания Δ) измерялся на двойном крутильном маятнике [8] на частоте порядка 1 Гц. Поскольку измерения проводились при постоянном моменте инерции маятника, то по частоте ν свободных крутильных колебаний образца можно было судить о величине его модуля сдвига $G \sim \nu^2$ [9]. Относительная погрешность определения Δ составляла $\sim 2\%$, $\nu^2 \sim 1\%$. Образцы в виде волокон круглого сечения диаметром ~ 1.4 мм предварительно растягивались через фильтры, чтобы при последующем их растяжении избежать образования «шейки», и выдерживались несколько дней для завершения процессов релаксации и стабилизации Δ . Образцы растягивались на разрывной машине РТ-250 со скоростью 0.02 S^{-1} при комнатной температуре. Логарифмический декремент и квадрат частоты измеряли в моменты остановок машины в течение ~ 20 min на различных стадиях процесса растяжения: вначале под нагрузкой, а затем после ее снятия.

Как видно из рис. 1, на котором приведены выборочные данные, в образцах ПЭВП и ПЭНП после прекращения растяжения логарифмический декремент со временем быстро уменьшается (испытывает возврат), в то время как модуль сдвига (ν^2) растет. Аналогичное явление ранее наблюдалось в низкомолекулярных кристаллических веществах и известно под названием эффекта Кёстера [9]. Возврат протекает с наибольшей скоростью в первые 10–20 min после остановки машины. Разгрузка образца приводит к скачкообразному росту логарифмического декремента и возбуждению возврата. Последний факт указывает на то, что описанное явление не связано с релаксацией напряжений.

Чтобы устранить нежелательное влияние температурной зависимости Δ на результаты измерений, нужно было исключить тепловые эффекты при деформации. При низкой скорости растяжения возврат успевал бы завершиться во время самой деформации. Принятая методика прерывистого растяжения с длительными остановками и малый поперечный размер образцов позволили приблизить условия растяжения к квазиизотермическим.

Известны несколько причин, которые могут привести к уменьшению логарифмического декремента со временем. Если допустить, следуя [8], что фоновое затухание в полиэтилене обусловлено резонансными колебаниями дислокаций, то возврат затухания, вызванный отдыхом образца, можно связать либо с аннигиляцией части дислокаций [10], либо с их иммобилизацией за счет закрепления дислокаций точечными дефектами — теория закрепления Гранато-Хиката-Люкке (ГХЛ) [11].

Возрастание логарифмического декремента при разгрузке и последующее возобновление возврата нельзя объяснить с позиций теории аннигиляции, но легко интерпретировать в рамках теории закрепления. Можно полагать, что снятие напряжения с образца (эквивалентно приложению напряжения той же величины, но обратного знака) вызовет отрыв дислокаций от некоторых точек закрепления, образовавшихся во время первоначального возврата под нагрузкой. В результате

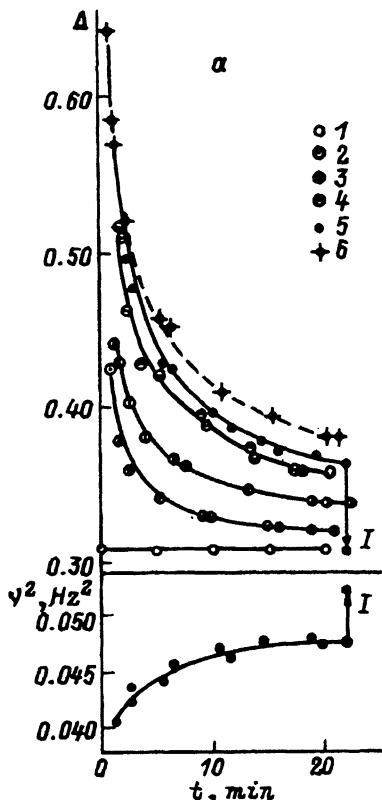
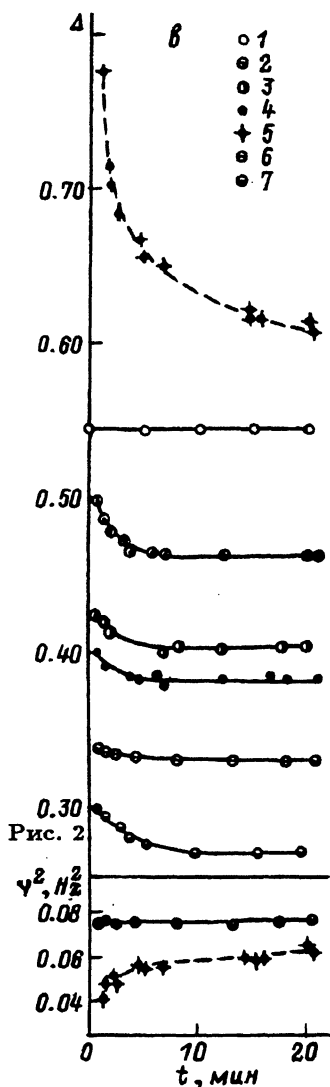


Рис. 1. Возврат декремента затухания и квадрата частоты в ПЭВП (а) и ПЭНП (б) после растяжения.

Относительное удлинение $\epsilon(\%)$: а — 0(1), 7(2), 33(3), 102(4), 198(5), 174(6*). I — значения Δ и ν^2 через 14 ч. Предварительная обработка — волочение, $\psi = 63\%$. б — 0(1), 10(2), 24(3), 33(4), 5(5*), 36(6), 52(7). Предварительная обработка — волочение, $\psi = 60\%$. Здесь и на других рисунках значок * означает измерения в разгруженном состоянии.



чего L , а следовательно, и Δ возрастут. Повторная конденсация точечных дефектов на дислокациях приведет к возврату Δ .

В модели ГХЛ закрепление считается абсолютно жестким, поэтому описываемый моделью механизм возврата должен наблюдаться в той области температур, в которой энергия связи точечного дефекта с дислокацией превышает энергию активации миграции точечного дефекта. При более высоких температурах возможна диффузия точечных дефектов вдоль дислокационных трубок, что также может привести к временной зависимости логарифмического декремента. Теория этого явления, развитая в [12], предсказывает экспоненциальное уменьшение

декремента со временем t

$$\frac{\Delta_t - \Delta_\infty}{\Delta_0 - \Delta_\infty} = \exp[-t/\tau(0)], \quad (1)$$

где Δ_t — текущее значение декремента, Δ_0 и Δ_∞ — величины декремента в моменты начала и завершения возврата, $\tau(0)$ — константа.

Комнатная температура, при которой проводились измерения, является для полиэтилена довольно высокой гомологической температурой, поэтому возможность диффузионного перемещения точечных дефектов вдоль дислокаций нельзя было игнорировать априори. Проверка показала, что ожидаемая в соответствии с уравнением (1) линейная зависимость между $\ln(\Delta_t - \Delta_\infty)$ и t не выполняется.

Теория ГХЛ приводит к зависимости декремента затухания от времени следующего вида [11]:

$$\frac{\Delta_t - \Delta_\infty}{\Delta_0 - \Delta_\infty} = \frac{1}{(1 + \beta t^n)^4}, \quad (2)$$

где β — параметр, характеризующий скорость осаждения точечных дефектов на дислокациях. Как видно из рис. 2, уравнение (2) удовлетворяет экспериментальным данным для всех исследованных степеней деформации.

Модель ГХЛ применима при относительно низких плотностях дислокаций (малых деформаций), пока еще можно пренебречь их взаимодействием. Для полиэтилена модель, как видим, оказалась пригодной и при больших деформациях, что косвенно указывает на слабое взаимодействие дислокаций в решетке полиэтилена. Действительно, согласно расчетам [13], расстояние, на котором сила взаимодействия еще сравнима с напряжением Пайерлса, т.е. значима, составляет для полиэтилена $\sim 155 \text{ \AA}$ (верхняя оценка), что соответствует очень высокой плотности дислокаций ($\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$).

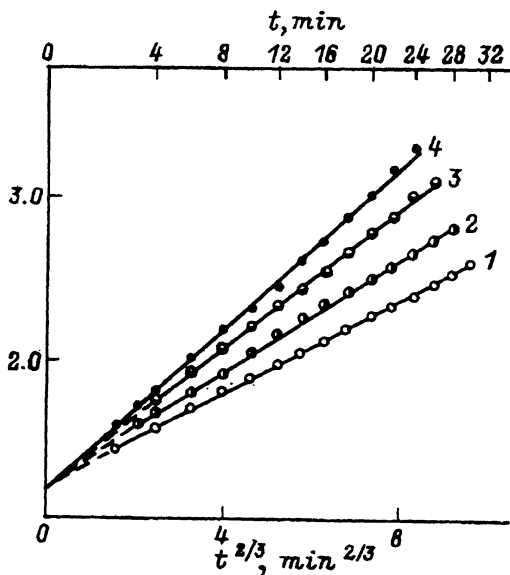


Рис. 2. Кривые возврата декремента затухания в ПЭВП в координатах $(\Delta_t - \Delta_\infty)^{-1/4} - t^{2/3}$.

Относительное удлинение ϵ (%): 33(1), 102(2), 150(3), 143(4*). Предварительная обработка — волочение, $\Psi = 63\%$.

Параметры кривых возврата логарифмического декремента в ПЭВП для различных степеней деформации

Параметр	Степень растяжения ϵ , %		
	33	102	198
Δ_{∞}	0.334	0.340	0.342
β	0.31	0.19	0.16
β^*	—	—	0.14
n	0.64 ± 0.20	—	0.68 ± 0.07
n^*	—	—	0.68 ± 0.15

Примечание. * Измерения в разгруженном состоянии. Параметр Δ_{∞} определялся методом итераций на ЭВМ. Параметр β определялся геометрически по наклону спрямленных кривых возврата.

Параметр n определялся методом наименьших квадратов после линеаризации уравнения (2) относительно n и оказался равным $2/3$, в пределах погрешности эксперимента (см. таблицу), независимо от степени деформации и условий проведения возврата. Это означает, что диффузия точечных дефектов к дислокациям определяется исключительно потенциалом их взаимодействия и что энергия взаимодействия точечного дефекта с дислокацией, обратно пропорциональная расстоянию между ними, — взаимодействие первого порядка [14]. Взаимодействие подобного рода характерно для точечных дефектов, обладающих размерным фактором. Таким дефектом в решетке полиэтилена является дефект Ренёкера [15]. Геометрически его можно представить как совокупность одной избыточной CH_2 -группы и нескольких петель вращательных дисклинаций, ось которых совпадает с направлением молекулы [16]. Дефекты Ренёкера могут возникать в процессе кристаллизации вследствие полидисперсности длин молекул и наличия концов цепей, или тепловым путем, так как энергия их образования не очень высока. Возможна также их генерация при деформации, например, при перемещении винтовых дислокаций с краевыми порогами. Являясь геометрическим аналогом межузельного атома, точнее краудина в низкомолекулярных кристаллах с металлической или ионной связью, дефект Ренёкера в отличие от них имеет одну степень свободы, а именно он может перемещаться только вдоль той цепи, к которой принадлежит. Как показано в [17], это ограничение не приводит к нарушению временной зависимости $t^{2/3}$ в тех случаях, когда диффузия точечных дефектов обусловлена дрейфом их под действием дислокационных полей напряжений, т.е. на ранних стадиях возврата, пока еще нет обратного потока точечных дефектов, вызванного градиентом концентрации.

Дефект Ренёкера может взаимодействовать не только с краевыми, но и с винтовыми дислокациями, так как поле напряжений, связанное с дефектом, несимметрично, т.е. содержит наряду с гидростатической тангенциальную компоненту. Конденсируясь на дислокации, линия которой перпендикулярна осям молекул, он будет аннигилировать с образованием элементарной двойной ступеньки. Такая ступенька,

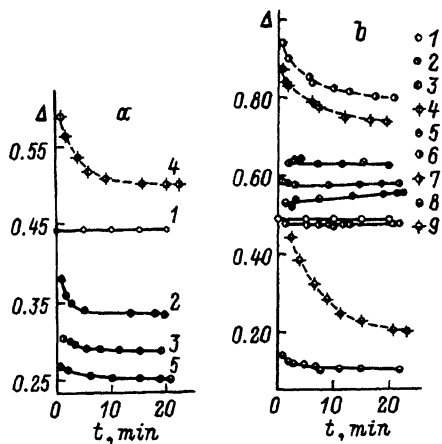


Рис. 3. Возврат декремента затухания в ПЭНП после растяжения в образцах с различной предварительной обработкой. Относительное удлинение ϵ (%): *a* — 0(1), 11(2), 19(3), 5(4*), 24(5). Предварительная обработка — вытяжка через «шейку», $\psi = 85\%$. *b* — 0(1), 26(2), 93(3), 54(4*), 150(5), 207(6), 157(7*), 482(8), 415(9*). Предварительная обработка — вытяжка через «шейку», $\Psi = 85\%$, последующая закалка с 393 К в воду.

являясь консервативной для краевых дислокаций и неконсервативной для винтовых дислокаций [18], будет закреплять, очевидно, только винтовые дислокации. Как показано в [4], существование краевых дислокаций с указанной ориентировкой в полиэтилене маловероятно. С другой стороны, попадая в поле притяжения дислокации, линия которой параллельна направлению молекул, дефект Ренёкера будет тормозить ее движение независимо от того, является ли она краевой или винтовой.

Поскольку дефект Ренёкера связан с ковалентной связью с материнской цепью, перемещение его вдоль дислокационной трубки невозможно или по крайней мере ограничено областью высоких температур. По этой причине, как показано выше, мы не наблюдали какого-либо отклонения кинетики конденсации точечных дефектов от временной зависимости $t^{2/3}$ в связи с группировкой точечных дефектов на линиях дислокации.

Как видно из таблицы, с ростом степени растяжения параметр β уменьшается. В соответствии с [11] величина β при постоянной температуре определяется соотношением

$$\beta = \text{const} \frac{1}{1 + C_0/C_t},$$

где C_0 — концентрация точек закрепления на дислокациях перед началом возврата, C_t — концентрация точечных дефектов, оседающих на дислокациях в процессе возврата. Поэтому уменьшение параметра β следует связать с относительным увеличением C_0 , например, за счет возрастания числа узлов на дислокациях, так как с увеличением плотности дислокаций при деформации возрастает вероятность их пересечения. Более низкую скорость возврата в разгруженном образце по сравнению с нагруженным легко объяснить тем, что во время предшествующего возврата под нагрузкой часть дефектов поглотилась дислокациями или другими стоками недислокационного происхождения (внешние и внутренние поверхности).

В то время как при деформации производятся и точечные дефекты, и дислокации, закалка является эффективным способом генерации преимущественно точечных дефектов. Поэтому ожидалось, что в закаленном материале вследствие пересыщения решетки точечными дефектами дислокации будут предельно закреплены и последующая деформация окажется малоэффективной для дальнейшего закрепления дислокаций. Для проверки этого предположения были проведены контрольные опыты на двух вытянутых «через шейку» образцах ПЭНП, один из которых подвергся последующей закалке, а другой — нет. Ожидания подтвердились: в закаленном образце под нагрузкой эффект Кёстера или равен нулю (кривые 2 и 6 на рис. 3, б), или имеет отрицательный знак (кривая 5 на рис. 3, б), т.е. логарифмический декремент со временем не уменьшается, как обычно, а возрастает. Последнее означает, что в процессе отдыха под нагрузкой происходит частичное открепление дислокаций. Например, если блокировка дислокаций вызвана дефектами Ренёкера, то избыточные вакансии, создаваемые при закалке, могут привести к аннигиляции некоторых точек закрепления с соответствующим изменением процесса закрепления. Кроме того, при достаточно высокой концентрации точечных дефектов на дислокациях дислокационные стоки тоже становятся пересыщенными. Поэтому дальнейшее добавление точечных дефектов за счет деформации не изменит плотности уже существующих точек закрепления, а приведет лишь к увеличению их размеров за счет образования скоплений (нулевой эффект Кёстера). Тот факт, что в разгруженном образце (второй возврат) эффект Кёстера имеет всегда положительный знак, означает, что при снятии нагрузки с образца возможен отрыв некоторых точечных дефектов от дислокаций. Последующая конденсация этих точечных дефектов на дислокациях приведет к возобновлению возврата.

Обсудим деформационные зависимости логарифмического декремента. Как видно из рис. 1, в ПЭНП с увеличением степени растяжения Δ снижается, а в ПЭВП — растет. Этот результат можно объяснить следующим образом.

Блочный полиэтилен представляет собой композит, состоящий из кристаллитов и аморфных прослоек. Кристаллиты ответственны за пластическую (необратимую) деформацию, а аморфные прослойки — за высокоэластическую (обратимую) деформацию, так как температура растяжения превышала температуру стеклования полиэтилена. Из сравнения данных для нагруженных и разгруженных образцов (рис. 1, 3) следует, что высокоэластическая деформация аморфных прослоек приводит к уменьшению Δ . Согласно струнной модели дислокации [6], правомерность которой подтверждена данными по возврату, $\Delta \sim \rho$, где ρ — плотность дислокаций. Поэтому пластическая деформация кристаллитов будет сопровождаться увеличением Δ из-за роста плотности дислокаций. Поскольку степень кристалличности ПЭНП значительно ниже, чем ПЭВП, то для ПЭНП наибольший вклад в фоновое затухание будут вносить аморфные прослойки, а для ПЭВП — кристаллиты, что, по-видимому, и является причиной наблюдаемого различия деформационных зависимостей логарифмического декремента в ПЭНП и ПЭВП.

Список литературы

- [1] Грдина Ю.В., Дельтува Л.А. Механика полимеров, 2, 375 (1968).
- [2] Cottrell A. Relation Structure and Mechanical Properties of a Metals. London (1963), P. 456.
- [3] Забашта Ю.Ф. Механика полимеров, 4, 579 (1974).
- [4] Shadrake L., Guin F. Phil. Mag. 34, 4, 565 (1976).
- [5] Williams M. Annals New York Academy Scences 155, 2, 539 (1969).
- [6] Гранато А., Люкке К. Физическая акустика. М.(1969). Т. 4. Ч.А. С. 261.
- [7] Фитцджеральд Э. Физика полимеров. М. (1960). С. 79.
- [8] Дельтува Л.А. Механика полимеров, 2, 202 (1972).
- [9] Новик А. Ползучесть и возврат. М. (1961). С. 166.
- [10] Mott N.F. Phil. Mag. 43, 1151 (1952).
- [11] Granato A., Hikata A., Lucke K. Acta Met. 6, 470 (1958).
- [12] Ямафуджи К., Бауэр Ч. Актуальные вопросы теории дислокаций. М. (1968). С. 115.
- [13] Peterson J.M. Polym. Sci. B7, 3, 231 (1969).
- [14] Bullough R., Newman R. Rep. Prog. Phys. 33, 2, 101 (1970).
- [15] Reneker D.H. J. Polym. Sci. 59, 39 (1962).
- [16] Дрейманис А.П. Механика полимеров, 3, 400 (1979).
- [17] Keefer D., Robinson J., Sosin A. Acta Met. 13, 1135 (1965).
- [18] Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М. (1972). С. 600.