

УДК 539.37

© 1991

## О СКАЧКООБРАЗНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Н. Н. Песчанская, Л. П. Мясникова, А. Б. Синани*

Исследована ползучесть полиэтилена ВД разной степени ориентации. Показано, что деформация развивается «скачками», значение которых возрастает от долей микрона до десятков микрон при увеличении предварительной вытяжки от нуля до 200 раз. Данные обсуждаются в связи с влиянием морфологических факторов на параметры скачков и природу неоднородного развития процесса ползучести.

В работах [1, 2] исследовано изменение скорости деформации аморфных полимеров в условиях ползучести и сделан вывод о скачкообразном характере процесса на субмикронном уровне. Предлагалось рассматривать ступенчатую форму перемещений в среде как следствие неоднородности межмолекулярных взаимодействий между цепями полимера, которые преодолеваются при зарождении и развитии сдвигов, т. е. как результат чередования разрывов «физических узлов» и слабых связей между группами соседних молекул. Размеры же ступенек, как можно предположить, определяются параметрами структурных образований, а также числом активных центров деформации.

Поиск корреляции между деформационными и морфологическими характеристиками является целью данной работы.

Как известно, присутствие упорядоченных образований в неориентированных аморфных полимерах чаще подтверждается косвенными данными, в том числе и ступенчатой ползучестью, чем непосредственным их наблюдением. Для морфологического же отнесения деформационных эффектов необходимы объекты с явными структурными особенностями. Наиболее подходящим для целей данной работы следует признать аморфно-кристаллический полиэтилен, морфология которого хорошо изучена. Электронно-микроскопические исследования некоторых специально сформированных структур в ориентированном полиэтилене [3] выявляют четкие субструктуры, что и послужило основанием для исследования деформации подобных видов полиэтиленов.

### 1. М е т о д и к а

Исследовали полиэтилен ВД в виде пленок, исходный и со степенями вытяжки  $\lambda=7, 16, 20$ , а также в 150 и 200 раз при  $T=100-120^\circ$ . Образцы имели толщину 140, 120, 25, 10 мкм, ширину — от 2.4 до 0.2 мм, начальную длину — 15 мм.

Электронно-микроскопические исследования структуры [3] полиэтилена разной степени ориентации отражают формирование упорядоченных образований в виде фибрилл, присутствие полос сброса, ответственных за деформацию при вытяжке, а также увеличение расстояний между концами молекул в фибриллах с ростом степени ориентации. Большим степеням вытяжки соответствуют узловатые структуры, сложность которых, как оказалось, делает деформационный анализ менее определенным.

Структура, сформированная во время ориентации при высокой температуре, имеет меньшую подвижность в опытах при  $+20^\circ$  и претерпевает изменения при деформировании в более локализованных объемах, значительно меньших размеров образца.

Развитие деформации во времени при  $+20^\circ$  под действием постоянного растягивающего напряжения регистрировали с помощью лазерного интерферометра [4, 5]. По частоте биений на интерферограмме (рис. 1) можно определять скорость деформации ( $10^{-5}$ — $10^{-8}$  1/с) с точностью  $\sim 1\%$  на приращениях деформации  $\geq 0.15$  мкм (0.0025 %). Прецизионное измерение скорости дало возможность обнаружить некоторые особенности и закономерности кинетики деформации [1, 2, 5]. В [1, 2] скачкообразный характер ползучести для аморфных и аморфно-кристаллических

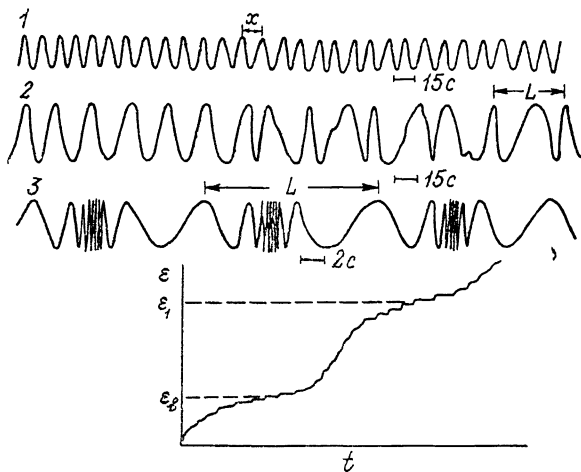


Рис. 1. Примеры интерферограмм, отражающие неоднородность скорости ползучести.

$L$  — период деформации, соответствующий ступеньке на кривой ползучести (схема).

полимеров выявлен из отклонений скорости ползучести от среднего значения. Подобный анализ изменения скорости (рис. 2) проведен здесь для полиэтилена разной степени предварительной вытяжки. Основной деформационной характеристикой структуры считали длину периода  $L$  изменения скорости ползучести в зависимости от деформации или высоту скачков деформации (рис. 1, 2). В дальнейшем при построениях  $L$ — $\epsilon$  рассматривали величину  $\bar{L}$ , усредненную по пяти колебаниям из графика  $\dot{\epsilon} - N$  (рис. 2), т. е. среднюю высоту ступеньки на приращении  $\sim 0.025\%$ .

Предполагали, что деформация при  $+20^\circ$  осуществляется перемещениями, соизмеримыми с какими-либо структурными параметрами, которые зависят от предварительной ориентации, поэтому в первом приближении влияние структуры отождествляли с влиянием степени вытяжки.

## 2. Результаты и обсуждение

Исследовали поведение материала при  $+20^\circ$  на фоне устойчивой структуры, сформированной при высоких температурах и больших степенях вытяжки. Деформационные характеристики полиэтиленов относятся к растяжению в режиме ползучести до деформаций  $\sim 50\%$ . Необратимые при данной температуре деформации были сосредоточены в основном в тяжах, заполняющих трещины, где локальные искажения структуры могли быть значительными.

Измерения показали, что по мере накопления деформации ползучести значение периода  $L$  (приращение деформации в скачке) сначала может увеличиваться или мало изменяться, а при  $\sim 10\%$  несколько снижаться

(рис. 3), поэтому при сравнении разных ориентаций величину  $L$  относили к одинаковой области деформации. Из рис. 3 видно, что вид зависимости  $L - \varepsilon$  одинаков для среднего значения  $\bar{L}$  и наибольших значений  $L^{\max}$ .

Оказалось, что при малых степенях ориентации полиэтилена ( $\lambda = 7, 16, 20$ ) для каждой степени вытяжки достаточно стабильно повторя-

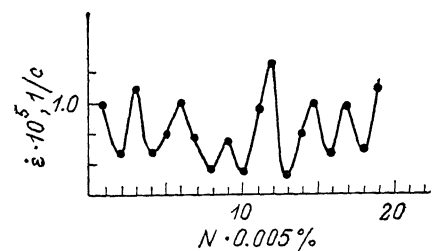


Рис. 2 Пример зависимости скорости ползучести от деформации (вблизи 26 %), рассчитанной для некоторой последовательности  $N$  колебаний на интерферограмме с целью оценки величины  $L$ .  $\lambda = 7$ .

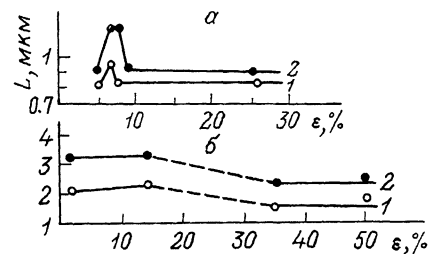


Рис. 3. Зависимость среднего  $\bar{L}$  (1) и максимального  $L^{\max}$  (2) периодов деформации (высоты скачка) от деформации ползучести ПЭВД при  $+20^\circ$ .  $\lambda = 7$  (а) и 20 (б).

ются периоды одного уровня и поэтому расхождение между  $L$  и  $L^{\max}$  невелико (рис. 4). При более высоких степенях ориентации малые периоды образуют «биения» с большим периодом (рис. 5), т. е. одновременно существуют периоды разной «длины». Из рис. 4 видно, что при  $\lambda = 150$  и  $\lambda = 200$  проявляются разные периоды от 1 до 25 мкм, т. е. из более мелких

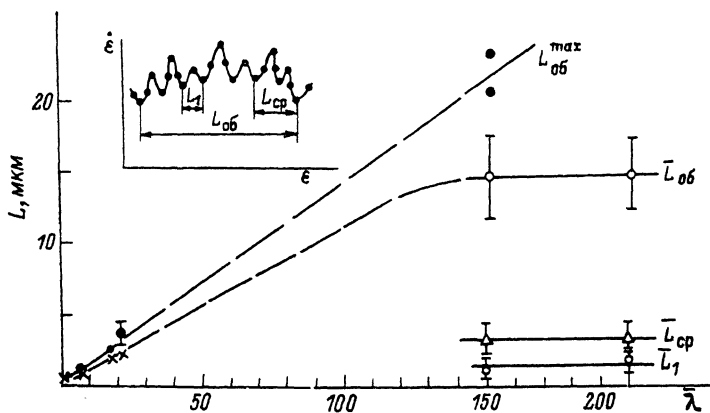


Рис. 4. Зависимость средних и максимальных значений периодов деформации от степени вытяжки ПЭВД для уровня деформации  $\sim 10\%$  при  $+20^\circ$ .

Образование периодов указано на схеме.

формируются (самоорганизуются) большие скачки деформации. Можно предположить, что появление скачков разных уровней при больших степенях вытяжки связано с развитием разных уровней ориентации в структуре полиэтилена. Возможно, что существуют и более крупные периоды в процессе ползучести, соответствующие, например, раскрытию упомянутых выше поперечных трещин «серебра», которые наглядно демонстрируют скачкообразный характер деформации. Трещины наблюдали под микроскопом МБС-2, разгружая образец в процессе ползучести. Остаточная деформация при  $+20^\circ$  соответствует появлению отдельных и затем образованию скопления трещин серебра, отстоящих друг от друга на 1—2 мм.

В каждом скоплении наблюдается 8—15 трещин с раскрытием 80—120 мкм и расстоянием между ними тоже примерно 100 мкм. Раскрытие трещины соответствует 40—60 деформационным скачкам порядка 2—2.5 мкм. Действительно, по некоторым признакам, изучая интерферограмму, можно предполагать появление периодов длиной 80—100 мкм, но для данной методики такой масштаб уже слишком велик, а для других, традиционных способов записи деформации еще мал.

Из рис. 4 следует, что на малых степенях вытяжки между  $L$  и  $\lambda$  прослеживается пропорциональность, которая сохраняется для предельно вытянутой структуры лишь относительно наибольших  $L^{\max}$  скачков деформации. Таким образом, наиболее определенные данные о параметрах деформационных скачков относятся к степеням ориентации 7, 16, 20.

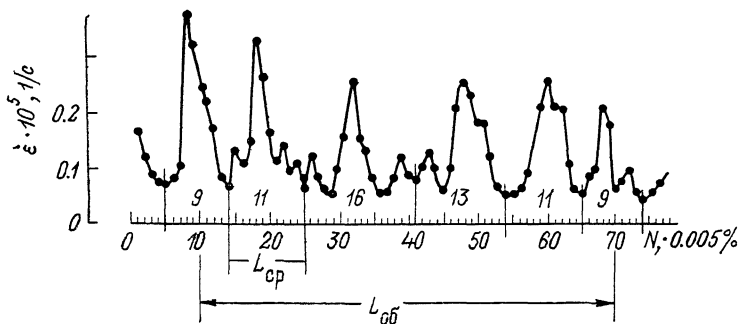


Рис. 5. Сложные периоды на зависимости скорости ползучести от деформации для ПЭВД предельной степени вытяжки ( $\lambda=200$ ).

Цифры на графике — число измерений скорости, входящее в период  $L_{\text{ср}}$ .

Непосредственное сравнение периода  $L$  с расстояниями в структуре ПЭ предполагает последовательное включение единичных морфологических элементов в процесс деформации, что маловероятно. Ступенька деформации может соответствовать одновременному перемещению ряда более мелкомасштабных элементов, а число мест или элементов может зависеть от размеров образца. Действительно, опыты показали, что период  $L$  заметно возрастает при увеличении его длины. Следовательно, более корректно сравнивать значение  $L$  (для данной длины образца) со степенью ориентации, а конкретные структурные параметры соотносить с периодом  $L$  по корреляции изменений этих величин с изменением ориентации.

Электронно-микроскопическое исследование некоторых размеров и расстояний в фибриллярной структуре исходного полиэтилена приводит к выводу, что тенденция роста деформационных скачков  $L$  в зависимости от  $\lambda$  лучше всего соответствует увеличению расстояний между концами фибрилл с ростом ориентации, т. е. одному из масштабов перемещений структуры, сформированной при высокотемпературной деформации.

Известно, что при низких температурах в деформации участвуют наиболее подвижные, мелкомасштабные кинетические единицы, обладающие малыми временами релаксации. Можно представить, что в данном случае большую подвижность имеют части молекул, заполняющих межфибриллярные объемы, отчего и появляется корреляция параметров деформации с расстоянием между фибриллами.

Таким образом, уверенно можно говорить о соответствии роста средней деформации в скачке увеличению средней степени вытяжки полиэтилена (рис. 4). Что касается отнесений к конкретным структурным единицам, то здесь приходится, как следует из вышесказанного, ограничиваться предположениями, хотя в литературе имеются данные, например, о доменной структуре, возникающей в процессе трещинообразования [6], что может привести к организации скачков.

На обсуждаемое явление ступенчатой деформации возможен и другой, более универсальный взгляд как на процесс самоорганизации струк-

туры [7] или как на автоволновой процесс [8], наблюдаемый на субмикронном уровне деформации. Действительно, образование, повторяемость и форма скачков деформации имеют признаки синергетического явления: неравновесность локальных процессов, диссипация энергии, зарождение, ускорение, истощение процесса и т. п. Самоорганизация хотя и не требует неоднородности исходной структуры, но образование неустойчивостей как необходимое условие самоорганизации уже предполагает гетерогенность среды, что свойственно всем реальным телам. Следовательно, образование неустойчивостей и самоорганизация в реальных неоднородных структурах должны быть неизбежным, обязательным процессом. Однако синергетический подход отличается общностью и устанавливает принципиальные положения без учета морфологии. Тем не менее одним из основных условий автоволновой природы деформации кристаллических тел, обнаруженной в режиме релаксации [8], авторы считают гетерогенность строения материала и присутствие границ зерен, т. е. неоднородность деформации объясняется реальными морфологическими особенностями.

В наших работах аналогичное явление, выраженное в виде скачкообразной деформации ползучести аморфных полимеров [1, 2], рассматривается как характерное свойство неупругой деформации [2], присущее в разной степени самым разным по строению телам. Предполагается, что скачкообразная форма, тип движения зарождаются на молекулярном уровне благодаря периодичности (неоднородности) потенциальных полей и затем передается на более высокие уровни деформации. Гетерогенность в надмолекулярной структуре или в ее динамике формирует масштабы скачков на разных морфологических уровнях. Наблюдаемый масштаб скачков относится к пропущенному ранее в эксперименте уровню деформации, лежащему между известными «скачками» в виде дислокаций, дисклинаций и полосами скольжения.

Подход, изложенный в [1, 2] и в данной статье, основан на физической причине скачкообразного характера деформации, которая определена как периодическая неоднородность самого глубокого уровня структуры полимера, заложенная изначально в природе вещества.

Применение прецизионных методик приводит к обнаружению скачкообразных форм движений в самых неожиданных вариантах. Так, очень похожее явление обнаружено в [9] при изучении диаграмм нагружения молекулярных слоев полимеров, где показано, что при скольжении слоев из молекул определенной формы и их упорядочении диаграмма «напряжение—время» становится подобной диаграмме твердого тела с периодическими спадами напряжений в виде известного «зуба текучести». Данные [9] крайне интересны приближением к динамике отдельных молекул под действием механических сил и сходством диаграмм деформирования тонких слоев и массивных образцов (скачки деформации на кривой ползучести по своей природе подобны «зубцам» на кривых «напряжение—деформация»). Сходство диаграмм напоминает о подобии скольжения молекулярных слоев [9] образованию дисклинаций, сдвиговым элементарным актам, ориентацией молекул в «тяжах», возникновению плоскостей скольжения с ориентацией молекул в плоскостях сдвигов. Все эти процессы в массивных образцах так или иначе отражают движение слоев молекул относительно друг друга.

Данные [9] можно рассматривать как экспериментальное моделирование локальных деформаций, а соответствие их результатам данной работы подтверждает представление о взаимосвязи уровней деформации и о передаче характера движения, сформированного на молекулярном уровне, на более высокие уровни структуры.

#### Список литературы

- [1] Песчанская Н. Н., Якушев П. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2196—2198.
- [2] Песчанская Н. Н. // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. (А)XXXI. № 6. С. 1181—1188.

- [3] Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 238 с.
- [4] Песчанская Н. Н., Пугачев Г. С., Якушев П. Н. // Механика полимеров. 1977. № 2. С. 357—358.
- [5] Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шпейзман В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 245 с.
- [6] Сидорович А. В., Надежин Ю. С. // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 2. С. 400—403.
- [7] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
- [8] Панин В. Е., Зуев Л. Б., Данилов В. И., Мних Н. М. // ДАН СССР. 1989. Т. 308. № 6. С. 1375—1379.
- [9] Gee M. L., McGuiggan P. M., Israelachvili J. N., Homola A. // *Chemic. Physics*. 1990. Т. 93. N 3. P. 1895—1902.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
13 мая 1991 г.