

05.1

## Распределение энергий активации ползучести ориентированного полиэтилена

© В.И. Веттегрень, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова,  
Е.М. Иванькова, П.Н. Якушев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
С.-Петербургский государственный политехнический университет  
E-mail: Victor. Vettegren@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 15 мая 2003 г.

При помощи доплеровского измерителя скорости проведены исследования „установившейся“ ползучести ориентированных образцов полиэтилена и определена энергия активации этого процесса. Установлено, что в процессе ползучести преодолевается три активационных барьера. Определены наиболее вероятные значения барьеров, их разброс и относительная концентрация в образце.

Зависимость скорости установившейся ползучести  $\dot{\varepsilon}$  твердых тел от температуры  $T$  и напряжения  $\sigma$  описывают уравнением [1–3]:

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0 = (10^{12} \div 10^{14}) \text{ s}^{-1}$ ,  $Q$  — энергия активации ползучести, зависящая от напряжения,  $k_B$  — константа Больцмана.

Длительное время полагали, что энергия активации ползучести является константой материала. Однако в результате прецизионных измерений при помощи доплеровского измерителя скорости ползучести для ряда неориентированных аморфных полимеров было обнаружено, что величина энергии активации  $Q$  при малых степенях деформации увеличивается, затем уменьшается и в дальнейшем остается практически неизменной [4–7]. Было предположено, что при малой деформации преодолеваются наиболее высокие активационные барьеры („физические узлы“), а в дальнейшем величина барьеров остается неизменной.

Недавно при использовании того же уникального метода было установлено, что ярко выраженный разброс скоростей в области установившейся ползучести наблюдается и при деформировании под постоянной нагрузкой образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Это явление было подробно исследовано в работах [8,9]. Исследовали ползучесть пленок ПЭ, которые были приготовлены в лаборатории по двум разным технологиям. В первой пленки готовили по гель-технологии, а во второй — методом горячего прессования из расплава. Полученные пленки ориентировали методом зонной вытяжки.

Скорость ползучести  $\dot{\varepsilon}$  регистрировали с помощью доплеровского измерителя скорости [4], одно из зеркал которого жестко связано с подвижным захватом и отслеживает деформацию образца. Скорость ползучести  $\dot{\varepsilon}$  определяли на базе инкремента деформации  $0.3 \mu\text{m}$  (половина длины волны используемого лазера). На рис. 1, *a* показан фрагмент зависимости скорости ползучести от степени деформации одного из исследуемых образцов ПЭ.

Наблюдаемый разброс скоростей показывает (уравнение (1)), что энергия активации процесса ползучести

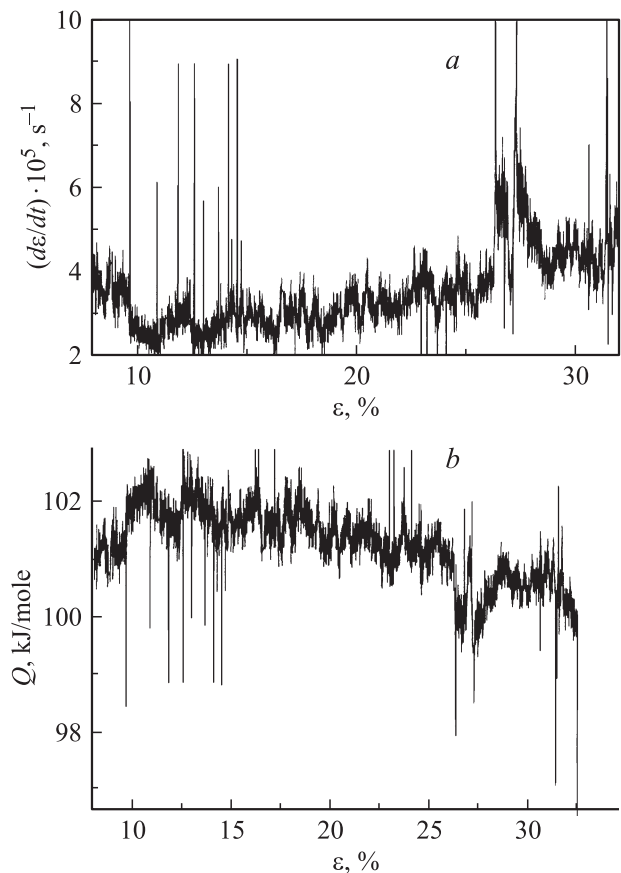
$$Q = k_B T \ln \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}} \quad (2)$$

испытывает биения около некоторого среднего значения. Для демонстрации на рис. 1, *b* показан фрагмент зависимости энергии активации ползучести от степени деформации образца ПЭ, вычисленный по этому уравнению.

Величина разброса энергий, как выяснилось, невелика. Так, например, для образца, полученного по гель-технологии и вытянутого в 64 раза, величина энергии активации составляет  $96 \pm 5 \text{ kJ/mole}$ , т.е. разброс высот активационных барьеров не превосходит 6% от среднего значения. Для остальных образцов ПЭ величина разброса также не превышала 6% от среднего значения.

Однако оказалось, что даже в пределах малого разброса не все значения энергий равновероятны: плотность функции распределения активационных барьеров имеет выраженные максимумы (рис. 2). Их наличие показывает, что существуют наиболее вероятные значения активационных барьеров.

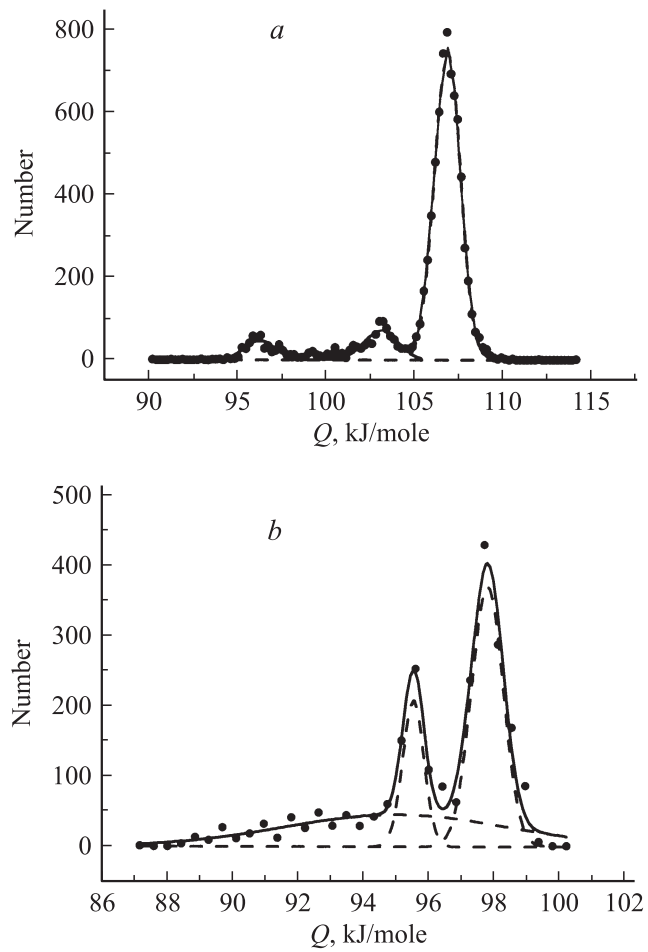
Таким образом, в действительности оказалось, что распределение энергий активации ползучести ПЭ зависит от степени ориентационной



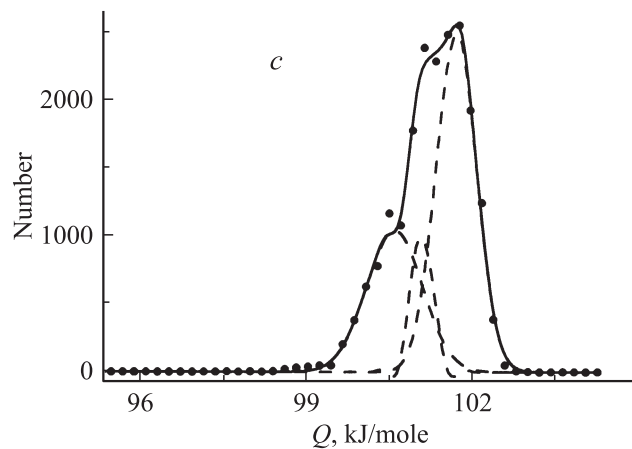
**Рис. 1.** Скачки скорости (*a*) и энергии активации (*b*) ползучести ПЭ, полученного по гель-технологии и вытянутого в 64 раза, в зависимости от степени деформации.

вытяжки и технологии получения неориентированного образца (из расплава или из раствора), т. е. от надмолекулярной структуры полимера.

Этот вывод не противоречит ранее полученным результатам, на основе которых был сделан вывод о независимости энергий активации ориентированных полимеров от надмолекулярной структуры. Действи-



**Рис. 2.** Распределение энергий активации ползучести ПЭ: *a* — образец получен по гель-технологии, вытянут в 64 раза; *b* — образец получен по гель-технологии, вытянут в 120 раз; *c* — образец получен горячим прессованием расплава, вытянут в 4.5 раза; *b, c* — штриховые линии — результат аппроксимации пиков распределениями Гаусса, сплошные — результат суммирования распределений Гаусса.



**Рис. 2** (продолжение).

тельно, ширина интервала разброса энергий (около 6% от среднего значения), внутри которого наблюдается зависимость распределения энергий от структуры, находится в пределах погрешности традиционных измерений (определение средней скорости на установившемся участке кривой ползучести и последующее вычисление энергии активации по уравнению (2)).

Для образца ПЭ, полученного по гель-технологии, а затем вытянутого в 120 раз, распределения активационных барьеров имеют 3 отдельных узких максимума, форма которых описывается распределением Гаусса (рис. 2, *a*).

В распределении высот активационных барьеров образца ПЭ, полученного методом горячего прессования, а затем вытянутого в 4.5 раза, наблюдается два узких максимума, на которые накладывается еще один, широкий максимум (рис. 2, *b*). Их форма также описывается распределением Гаусса.

Наконец, в распределении энергий активации ползучести для образца, полученного по гель-технологии, а затем вытянутого в 64 раза, наблюдается один максимум (рис. 2, *c*). Однако анализ его формы показал, что он также состоит из трех сильно перекрывающихся максимумов. Было предположено, что их форма описывается распределением

## Наиболее вероятные значения активации ползучести ПЭ

Технология получения и степень ориентационного вытягивания ( $\lambda$ )	Характеристики активационных барьеров			
	№ максимума	Положение максимумов, kJ/mole	Полуширина максимумов	Относительная интенсивность максимумов, %
Гель-технология, $\lambda = 64$	1	101.7	0.73	56
	2	101.1	0.34	12
	3	100.6	1.02	32
Гель-технология, $\lambda = 120$	1	100.5	1.46	83
	2	96.9	1.89	10
	3	90.5	1.79	7
Горячее прессование расплава, $\lambda = 4.5$	1	97.8	0.97	45
	2	95.6	0.65	17
	3	95.0	6.83	38

Гаусса, и путем разложения были найдены положения, полуширина и интенсивность этих максимумов.

В наших исследованиях нагрузка подбиралась такой, чтобы скорость ползучести была приблизительно одинаковой для всех трех образцов. Однако анализ показал, что средние значения энергий активации несколько (приблизительно на 3%) различны. Поэтому в дальнейшем все значения энергий активации были скорректированы (умножены или разделены) на величину этого различия. Скорректированные значения максимумов энергий активации, их полуширина и интегральная интенсивность приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в зависимости от того, получен образец полимера из расплава или из раствора, а также от степени его ориентационного вытягивания изменяется положение максимумов на оси энергий, их полуширина и интенсивность (таблица). Следовательно, способ получения образца оказывает влияние не только на число барьеров, но и на их высоту и разброс высот вокруг среднего значения.

Таким образом, прецизионные измерения скорости ползучести ориентированных образцов полиэтилена показывают, что существуют три наиболее вероятных значения энергии активации ползучести. По-ви-

димому, существование различных активационных барьеров связано с особенностями тонкой структуры полимера. Этот вопрос будет подробно обсуждаться в следующей статье.

Авторы благодарят Н.Н. Песчанскую за плодотворную дискуссию при обсуждении результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 03-05-64831, и Министерства образования РФ, грант № ТО2-6.3-2706.

## Список литературы

- [1] *Регель В.Р., Слущер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1975. 560 с.
- [2] *Krauss A.S., Eyring H.* Deformation kinetics. N.Y.: Wiley and Sons, 1975. 393 p.
- [3] *Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И.* Физические основы прогнозирования разрушения конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 526 с.
- [4] *Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В.* Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 245 с.
- [5] *Песчанская Н.Н., Синани А.Б., Степанов В.А.* Высокомол. соед. 1985. А27. В. 7. С. 1513.
- [6] *Песчанская Н.Н., Якушев П.Н.* // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 7. С. 2196.
- [7] *Песчанская Н.Н.* Высокомол. соед. 1989. А31. В. 6. С. 1181.
- [8] *Песчанская Н.Н.* // ФТТ. 1993. Т. 35. В. 11. С. 3019.
- [9] *Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Мясникова Л.П., Марихин В.А., Якобс М.Дж.* // ФТТ. 1996. Т. 38. В. 8. С. 2582.