

СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ И МОРФОЛОГИЯ ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНА

© Н.Н.Песчанская, П.Н.Якушев, Л.П.Мясникова,
В.А.Марштин, А.Б.Синани, М.Якобс*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Технологический университет,
5600MB Эйндховен, Нидерланды
(Поступила в Редакцию 31 января 1996 г.)

Исследованы морфологические причины склонности высокомолекулярных полиэтиленовых волокон к «холодному течению» под действием сравнительно малых напряжений. Интерферометрическим методом регистрировали ступенчатую ползучесть волокон полиэтилена разной степени вытяжки и тех же волокон, модифицированных путем сшивания структуры. Скачкообразная ползучесть рассматривается как проявление неоднородности строения волокон на уровне микро- и макрофибрилл. Показано, что реакция сшивания приводит как к подавлению деформации течения, так и к исчезновению наибольших скачков деформации, которые соответствуют длинам крупномасштабных макрофибрилл. Большие деформации течения соотношены с перемещениями в малоупорядоченных молекулярных слоях между макрофибриллами.

В свете современных идей ползучесть твердых тел при постоянных внешних параметрах является процессом самоорганизации структуры [1]. Структура реальных твердых тел, в том числе и полимеров, имеет сложное неоднородное строение на разных морфологических уровнях [2]. Ползучесть состоит в закономерной перестройке исходного строения материала на разных структурных, а следовательно, и деформационных уровнях [3]. Тем не менее гетерогенность лишь в редких случаях находит отражение в деформационных кривых [4]. Способы и точность регистрации, общепринятые в традиционных методах, утвердили представление о ползучести как процессе с монотонным изменением скорости. Более того, считается, что усреднение скорости неизбежно из-за движения большого числа частиц, хотя усреднение — не свойство материала, а операция, связанная с несоответствием между частотой или масштабом измерений и периодичностью явления.

Вопрос о структурной природе ползучести является одним из малоизученных в кинетике деформации. Основным методом оценки механизма деформации остается определение активационных параметров по некоторой средней скорости ползучести, экспоненциально связанной с напряжением и температурой [5]. В настоящее время установлено, что активационные параметры являются интегральными переменными величинами, абсолютные значения которых могут совпадать

для твердых тел разных классов. Успешным оказалось лишь определение когезионной природы энергии активации процесса ползучести аморфных полимеров по удельной энергии активации [6], но для отнесения активационных кинетических характеристик к определенным морфологическим единицам оснований нет.

Явление ступенчатой ползучести [7-8], которое наблюдается в случае прецизионных измерений скорости на малых (микронных) приращениях деформации, дает возможность по-новому подойти к изучению морфологической природы деформации на микронном уровне. Предполагалось, что скачкообразный характер сдвиговой деформации формируется уже на молекулярном уровне и связан с неоднородностью потенциальных полей между соседними молекулами. На более высоком уровне деформации, который изучается в данном случае, периодичность потенциальных полей и скачки ползучести могут определяться упорядоченными образованиями (пачки, глобулы в аморфных, сферолиты, фибриллы в аморфно-кристаллических полимерах). С целью проверки предположения о связи между скачками и неоднородностью структуры исследовали [8] ползучесть ориентированных пленок полиэтилена (ПЭ), фибриллярное строение которых изучено достаточно подробно. Известно, что молекулы ориентированного ПЭ образуют микрофибриллы кристаллического строения с аморфными прослойками, микрофибриллы образуют более крупные упорядоченные формирования — макрофибриллы. Между макрофибриллами находятся наименее упорядоченные области с редкими проходными молекулами и пустотами [10]. Длина микрофибрилл оценивается микронами, а макрофибрилл — десятками и сотнями микрон. Увеличение степени вытяжки приводит к уменьшению сечения фибрилл и к увеличению их длины. В [8] было показано, что высота ступенек деформации в процессе ползучести пленочных образцов из ПЭ тоже возрастает от 0.6 до 5 μm по мере роста вытяжки до 20 раз. На образцах, вытянутых в 150 раз, отмечено образование более крупных скачков (15–20 μm) из мелких, а также исчезновение максимальных скачков деформации (20 μm) на образцах предельной вытяжки ($\lambda = 200$). Последнее наблюдение можно объяснить тем, что при определенной длине фибрилл время их релаксации как кинетической единицы становится слишком большим и некоторые из фибрилл выбывают из спектра подвижных элементов. Можно также предположить, что в процессе предварительной вытяжки или в процессе ползучести длинные фибриллы, имея малую подвижность, могут разрушаться и более короткие проявляются в деформации. Корреляции между масштабами скачков, закономерностями их организации и аналогичными данными для фибриллярных образований дают основания считать, что анализ скачкообразной ползучести позволит оценить масштаб структурных неоднородностей, определяющих развитие пластических (необратимых при данной температуре) деформаций. Таким образом, ползучесть является здесь не только предметом, но и одновременно способом изучения морфологической природы деформации.

Цель данной работы — рассмотреть морфологические причины деформации течения, обнаруженной у высокомолекулярных волокон ПЭ, исследуя ступенчатую ползучесть исходных и модифицированных волокон и предполагая обусловленность неоднородности скорости процесса неоднородностью надмолекулярного уровня структуры.

1. Методика и материалы

1) О б р а з ц ы. Волокна ПЭ разной степени вытяжки получены из гель-раствора. Обозначим волокна с наименьшей степенью вытяжки и наиболее пластичные ПЭ1 ($\lambda_1 = 22$), а по мере увеличения ориентации и хрупкости — ПЭ2–ПЭ5 ($\lambda_2 = 30$, $\lambda_3 = 38$, $\lambda_4 = 52$, $\lambda_5 = 60$). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что кристалличность с ростом степени вытяжки увеличивается от 55 (ПЭ1) до 82% (ПЭ5). Подразумевается, что увеличение кристалличности сопровождается уменьшением аморфной фазы в основном в прослойках между кристаллами микрофибрилл.

Серию волокон из ПЭ1–ПЭ5 модифицировали путем поперечного сшивания молекул химическими связями: волокна выдерживали при комнатной температуре в газообразной среде C_2HCl_3 в течение 24 h и затем облучали УФ (время действия УФ примерно 3 min). Концентрацию абсорбента, участвовавшего в реакции, определяли по разнице в весе образцов до и после обработки. Оказалось, что количество абсорбента практически не зависит от степени вытяжки, т.е. от содержания аморфной фазы внутри фибрилл.

Стандартные измерения механических характеристик пучков волокон проведены при растяжении с постоянной скоростью 150 mm/min на универсальной испытательной машине (Zwick) при 313 К. Средние значения механических характеристик даны в таблице.

Механические свойства немодифицированных волокон ПЭ разной степени вытяжки

Тип волокна	E , GPa	σ_r , GPa	ϵ_r , %	σ_0 , GPa	ϵ , %
ПЭ1	38	1.7	5.7	1.0	≤ 30
ПЭ2	63	2.3	4.5	1.3	≤ 15
ПЭ3	86	2.8	3.9	1.6	≤ 10
ПЭ4	111	3.2	3.4	2.5	≤ 8
ПЭ5	131	3.3	3.0	3.0	≤ 5

П р и м е ч а н и е. Модуль E , напряжение σ_r и удлинение ϵ_r при разрыве получены из кривой σ – ϵ для растяжения со скоростью 150 mm/min. σ_0 — напряжение, рассчитанное на начальное свечение в режиме ползучести, ϵ — деформация ползучести под действием σ_0 примерно за 20 h.

Интерферометрическим способом исследовали ползучесть волокон с диаметром 20 μm и пучков из пяти волокон при 290 К. Длина образцов 60 mm. Особое внимание при изучении скачкообразной ползучести было уделено жесткости крепления образцов в захватах.

2) Р е г и с т р а ц и я с т у п е н ч а т о й п о л з у ч е с т и. Интерферометрический метод и его применение были описаны ранее в [6–9]. Новая форма записи деформации в виде последовательности биений (рис. 1) позволяет измерять скорость ползучести и следить за ее изменением на малых приращениях деформации (от 0.15 μm). Относительная скорость $\dot{\epsilon}$ связана с частотой биений ν формулой

$$\dot{\epsilon} = \lambda_0 \nu / 2l_0 = \lambda_0 \nu / 2l_0 x,$$

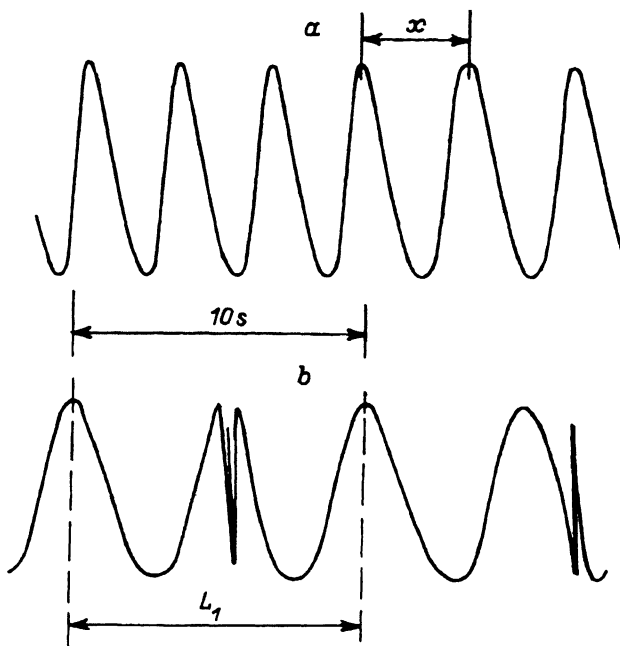


Рис. 1. Интерферограммы ползучести ориентированного волокна ПЭ со слабо выраженной (а) и явной (b) периодичностью скорости.

$\dot{\epsilon} \sim 1/x$, L — деформационный период изменения скорости, или высота ступеньки на кривой $\epsilon-t$.

где λ_0 — длина волны лазера ($0.63 \mu\text{m}$), l_0 — начальная длина образца, x — период биений на интерферограмме (mm), v — скорость диаграммной ленты. Для обнаружения ступенек деформации строили зависимость скоростей, измеренных по интерферограмме для некоторой последовательности биений, от приращений деформации в каждом биении (на $0.3 \mu\text{m}$). Пример такого построения для деформации $\sim 4\%$ показан на рис. 2. Во всех точках кривых ползучести, кроме начала стадии I при больших скоростях, значения скорости колеблются с достаточно хорошо выраженной периодичностью (рис. 2, b). Периоды колебаний скорости на графиках $\dot{\epsilon}-\Delta\epsilon$ (рис. 2, b) равны высотам скачков деформации в процессе ползучести. Амплитуда колебаний скорости зависит от стадии и скорости ползучести и отражает резкость ступеньки (скачка) деформации (h).

Иногда периоды в изменении скорости явно видны на интерферограмме в виде частотных периодов биений (рис. 1, b), но и в этом случае на традиционной кривой $\epsilon-t$ никаких особенностей не видно из-за малой для эффекта скачков точности измерения общей деформации. Разрешение интерферометрического метода позволяет наблюдать ступеньки (периоды колебания скорости) от $0.6 \mu\text{m}$ и выше. Малые скачки L_1 (до $10 \mu\text{m}$) оценивали по графикам $\dot{\epsilon}-\epsilon$ или непосредственно по диаграмме типа показанной рис. 1, b. Большие скачки L_2 и L_3 (десятки и более ста микрон) определяли из автоматического построения $\dot{\epsilon}-\epsilon$ в более сжатом масштабе деформации (рис. 3). Малые скачки на рис. 3

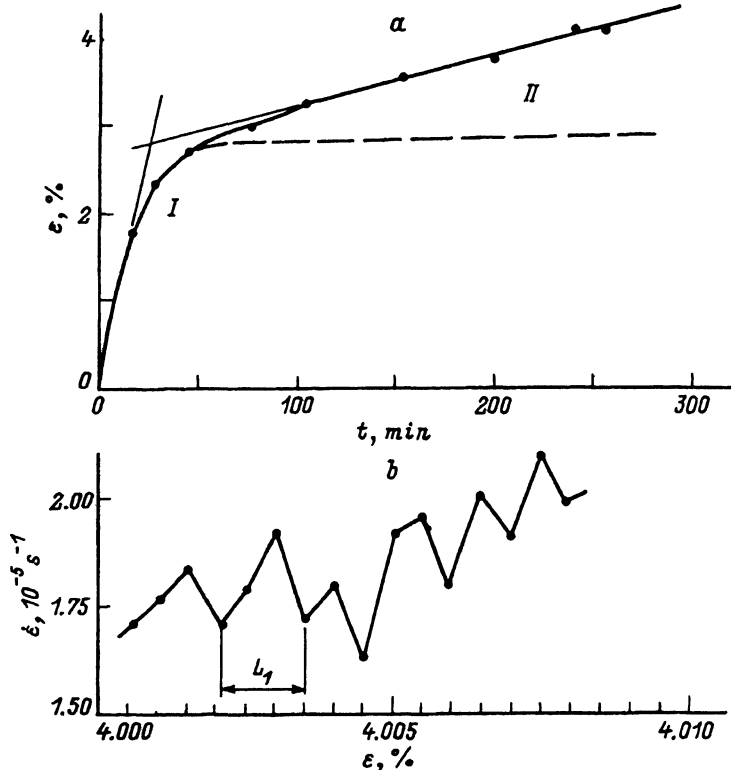


Рис. 2. а) Кривая ползучести ПЭ1, построенная традиционным способом как зависимость деформации ϵ от времени t : I — стадия обратимой деформации, II — стадия «течения». б) Интерферометрические измерения: периодические колебания скорости для последовательных приращений деформации на $0.3 \mu\text{m}$, отражающие ступенчатый характер ползучести на микронном уровне; периоды колебаний L_1 равны высотам ступенек деформации ($L = 0.3 \mu\text{m} \cdot n$, где n — число точек в периоде).

выглядят как «шум». Из рис. 3 видно, что периоды колебаний скорости, т.е. скачки, в десятки микрон формируются из скачков микронного уровня.

Несмотря на разброс, скачки в ползучести волокон были разделены на три уровня (микроны, десятки и сто и более микрон), а изменения в характеристиках скачков при разной степени вытяжки и в результате модификации волокон анализировались для мезо- и макроуровней (L_2, L_3). Изменения на микронном уровне малозаметны, поэтому мелкомасштабные скачки считались для всех волокон примерно одинаковыми и обозначались как уровень L_1 .

2. Результаты и обсуждение

В таблице приведены средние значения механических характеристик, измеренные традиционным методом при непрерывном растяжении. Оказалось, что, несмотря на высокий модуль и высокую прочность, немодифицированные волокна ПЭ, особенно менее вытянутые

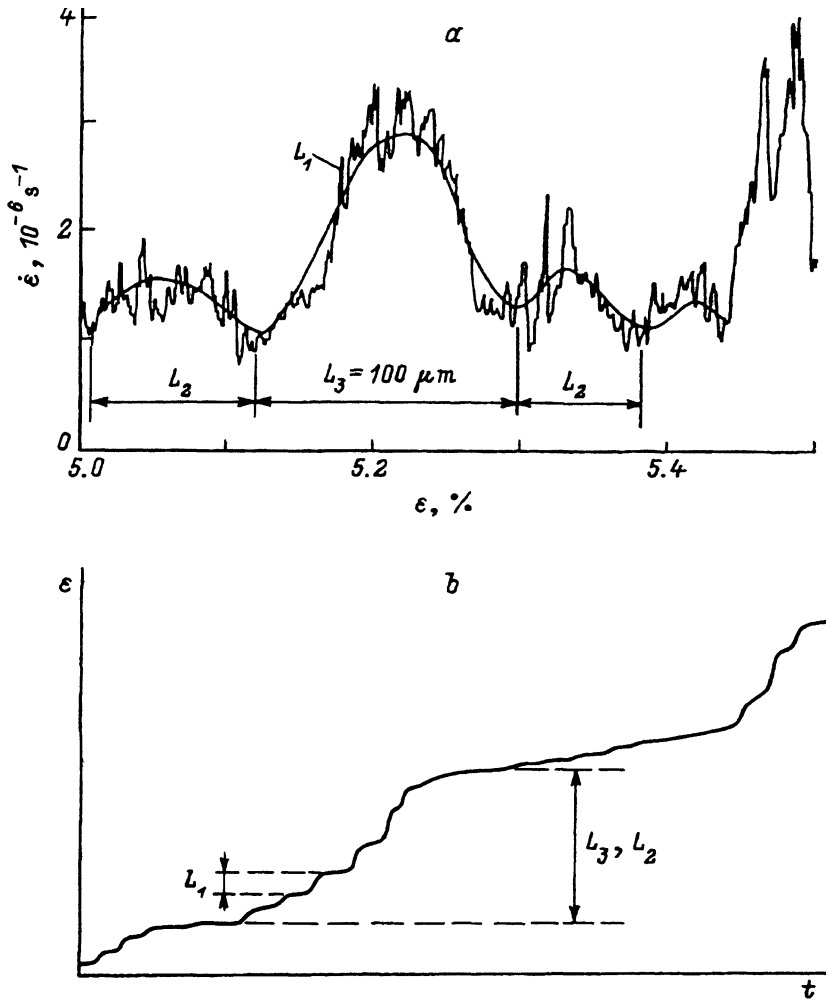


Рис. 3. Автоматическая запись зависимости скорости ползучести от деформации для ПЭ1, отражающая образование больших периодов L_2, L_3 из малых L_1 (а), и схема ступенчатой, или скачкообразной, ползучести (б).

ПЭ1 и ПЭ2 ($\lambda = 22$ и 30), обнаруживают склонность к пластическому течению при 290 K и напряжениях, меньших разрушающих: деформация в режиме ползучести за несколько часов может достигать до 30% . После реакции сшивания макроскопическое течение не наблюдается, образцы разрушаются при деформациях $2-4\%$. Подавление течения уменьшает, как правило, и долговечность волокон, но начальная стадия ползучести (до $2-3\%$ деформации) слабо реагирует на изменение структуры при сшивании. Следовательно, в сшитых полимерах разрушение развивается, и разрыв образца происходит на начальной стадии деформации, где пластичность существует в виде локализованных сдвигов внутри вязкоупругой матрицы. Поскольку макроскопическое течение и обратимая деформация по-разному зависят от сшивания, можно предположить, что пластическая деформация происходит

в основном в одной структуре, а вязкоупругая связана с другой структурой или с другим типом движения, на которые сшивание влияет незначительно. Уже эти данные указывают на избирательность реакции сшивания.

Вторым важным моментом в анализе морфологической зависимости скачков является следующее наблюдение: с увеличением вытяжки волокон количество аморфной фазы значительно уменьшается, а концентрация реагента не зависит от степени вытяжки, т.е. аморфные прослойки внутри микрофибрилл не участвуют в реакции сшивания.

Известно, что организация молекул в микро- и макрофибриллы, вытянутые вдоль оси волокна, сопровождается образованием межфибриллярных малоупорядоченных границ. Рентгеновские исследования позволяют сделать вывод о том, что наиболее дефектная структура в виде проходных молекул и пустот находится между крупномасштабными образованиями типа макрофибрилл и их слоев [10]. Если предположить, что сшивание идет в основном между макрофибриллами по границам, где имеются пустоты, то становится понятной независимость концентрации сшивающего агента от степени ориентации.

Рассмотрим данные о скачкообразной ползучести исходных и сшитых волокон, учитывая изложенные выше наблюдения и предполагая связь между размерами микро- и макрофибрилл с масштабами скачков.

Известно, что деформация начального участка (стадия I на рис. 2,а) кривой ползучести волокон ПЭ (2-3%) в значительной степени обратима. Дальнейшее развитие ползучести связано с макроскопическим «течением», при этом обратимая часть деформации изменяется слабо. О стадиях деформации можно говорить лишь условно, имея в виду разное соотношение между необратимой и обратимой деформацией. Точные измерения показали, что релаксационная упругость содержит элементы микропластичности, так как после деформации 1-2% и разгрузки остаточная деформация составляет доли процента. Необратимые искажения в структуре проявляются также и в заметном увеличении скорости при повторных нагружениях. Остаточные деформации начальной стадии, не изменяющие формы образца, следует рассматривать как следствие локализованных сдвигов той же природы, что и макроскопическое течение. Локальные сдвиги, таким образом, могут обеспечить скачкообразный характер деформации в начальной стадии.

На рис. 4,а приведена диаграмма для несшитых волокон ПЭЗ, демонстрирующая малые и большие периоды вариации скорости при малых общих деформациях. Резкое изменение в ползучести волокон из ПЭЗ после сшивания видно из рис. 4,б. Сопоставление ползучести исходных и модифицированных волокон приводит к выводу о том, что малые скачки, отраженные в данном масштабе (рис. 4) в виде резких колебаний скорости, наблюдаются и после сшивания структуры, а крупномасштабные периоды изменений скорости либо уменьшаются (ПЭ1), либо сглаживаются и исчезают, что особенно свойственно наиболее ориентированным волокнам ПЭЗ, ПЭ4, ПЭ5.

Из анализа данных следует, что сшивание газообразным агентом C_2HCl_3 ориентированных структур ПЭ приводит к подавлению как больших необратимых деформаций, так и больших скачков деформации, которые соответствуют протяженности макрофибрилл.

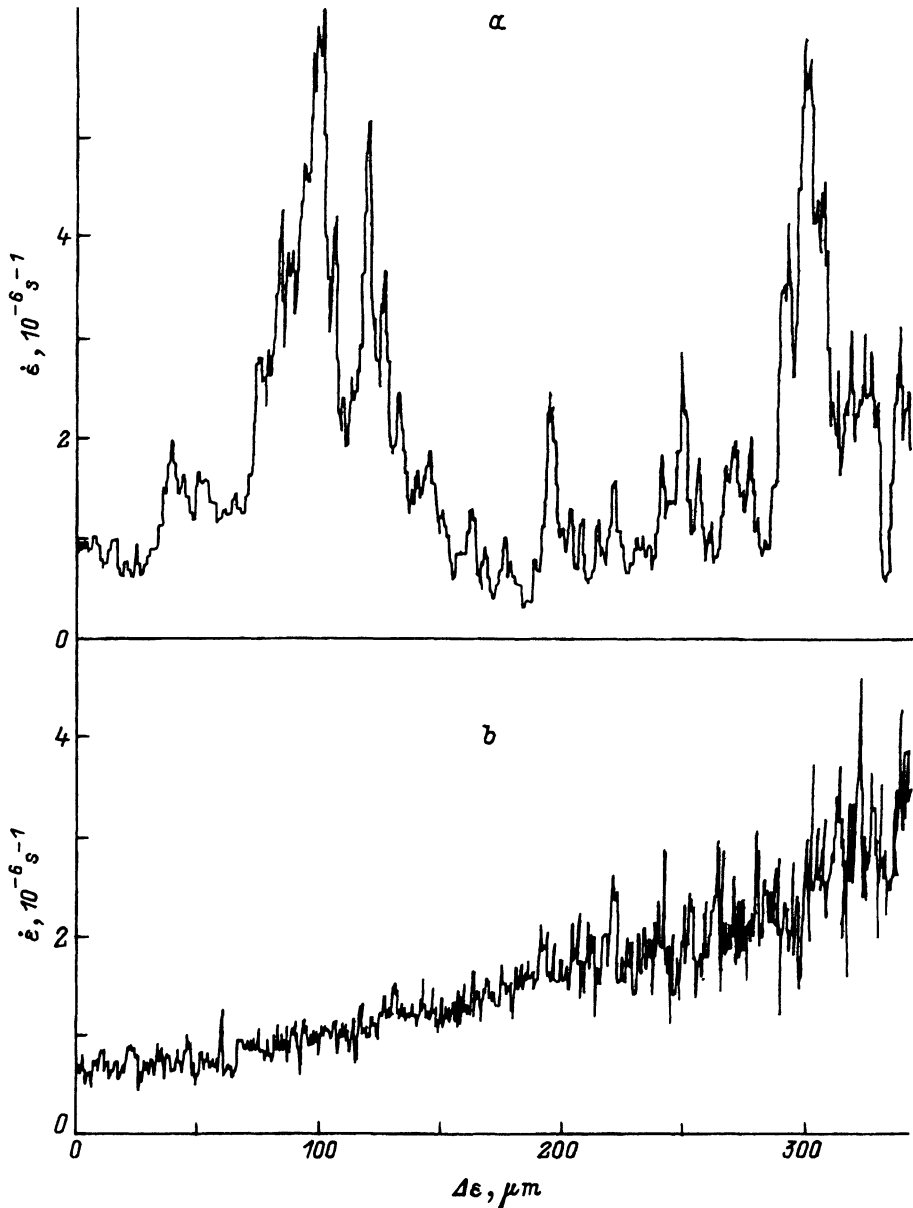


Рис. 4. Колебания скорости с периодами разного масштаба немодифицированных волокон ПЭЗ (а) и исчезновение больших периодов для волокон ПЭЗ со сшитой структурой (б). $\epsilon \approx 2\%$, $\sigma_0 = 1$ ГПа.

Изложим основные качественные представления о структурной зависимости ползучести, основанные на известных и полученных здесь результатах. Следуя выводу о преимуществе сшивания между макрофибриллами, «обратимую» деформацию, значение которой слабо зависит от сшивания, можно связать с процессами во внутренних слоях макрофибрилл: с энтропийной упругостью молекул микрофибрилл и

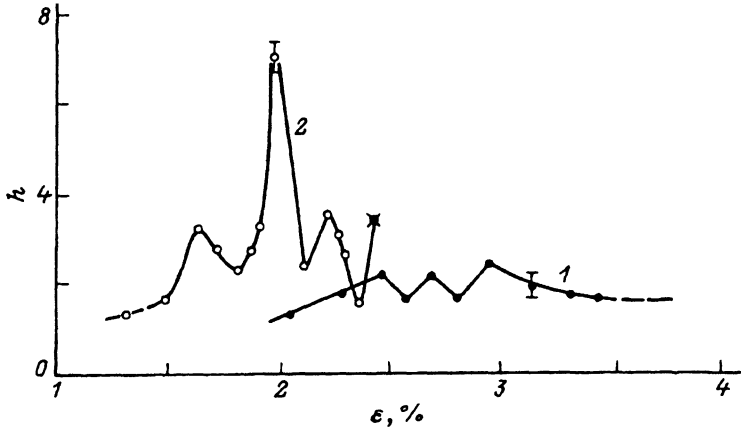


Рис. 5. Изменение степени наибольших отклонений скорости в зависимости от деформации для ПЭЗ.

1 — исходное волокно, 2 — модифицированное. $\sigma_0 = 1$ ГПа; $h = \dot{\epsilon}_{\max}/\dot{\epsilon}_{\min}$. Крестом на кривой 2 обозначен момент разрыва образца.

локальными сдвигами между микрофибриллами. Локальные сдвиги могут охватывать и объемы макрофибрилл, что отражается в единичных больших (L_2, L_3) скачках ползучести. После натяжения макрофибрилл, которое обеспечивает некоторую критическую деформацию (в данном случае 2–3%), в немодифицированных волокнах начинается массовое перемещение наиболее дефектных слоев молекул между макрофибриллами, что соответствует необратимой ползучести в виде приращений (скачков), масштаб которых (L_2, L_3) определяется расстояниями между центрами (или концами) соседних макрофибрилл.

Большие скачки, как видно из рис. 4, формируются из малых скачков подобно тому, как макрофибриллы организованы из микрофибрилл. Расчеты показали, что времена релаксации микро- и даже макрофибрилл могут быть сравнимы с временем опыта (минуты, часы), если учесть присутствие пустот, неплотную укладку и слабое взаимодействие между поверхностными слоями молекул параллельных фибрилл, что допускает их скольжение относительно друг друга. Однако скольжение — это упрощенное представление. Перемещение молекул может происходить, например, лишь в поверхностных слоях фибрилл путем последовательных малых сдвигов или дисклинаций, которые методика еще не регистрирует, но пробег дисклинации [11] вдоль всей длины фибрилл уже соответствует разрешению метода и отражается в виде скачка деформации. Сшивание химическими связями резко увеличивает время релаксации, особенно больших макрофибрилл, крупномасштабные сдвиги не происходят, и масштаб макрофибрилл в гетерогенности ползучести не проявляется (рис. 4, б).

Несомненно, что одновременно с актами деформации происходят и акты разрушения. Разрывы молекул и микротрещины вносят небольшой вклад в значение собственно деформации, но отражаются, вероятно, на степени неоднородности скорости, т.е. на резкости ступенек деформации. Пластические сдвиги рассеивают энергию, выделяющуюся при разрыве связей, и вероятность образования магистральной трещины из микротрещин в начальной стадии ползучести у несшитых

волокон мала. В модифицированных волокнах диссипативная функция макрофибрилл подавлена сшиванием, развитие больших деформаций «течения» становится невозможным, и энергия расходуется на акты разрушения в начальной стадии ползучести. Более высокая степень неоднородности скорости ползучести (\dot{h}), наблюдаемая у сшитых полимеров по сравнению с исходными (рис. 5), может быть объяснена более интенсивным ростом микротрещин.

Результаты позволяют сделать общий вывод: большие деформации ползучести не развиваются, если каким-либо способом ограничена подвижность пограничных слоев наиболее крупномасштабных упорядоченных образований данной структуры. В работе не только подтверждена связь между гетерогенностью среды и скачкообразным характером ползучести, но и определена конкретная морфология необратимой ползучести. По характеристикам скачков можно изучать структурную природу ползучести на микронном уровне.

Список литературы

- [1] Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. М. (1979). 250 с.
- [2] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, З. Пельцбауэр. Высокомолекуляр. соединения **23А**, 9, 2108 (1981).
- [3] В.И. Владимиров. В сб.: Вопросы теории дефектов в кристаллах. Л. (1987). С. 42.
- [4] А.С. Кочекьян, Г.П. Адрианова, В.А. Каргин. Высокомолекуляр. соединения **12А**, 11, 2424 (1970).
- [5] L.E. Govaert, P.J. Lemstra. *Colloid Polym. Sci.* **270**, 455 (1992).
- [6] N.N. Peschanskaya, P.N. Yakushev, A.B. Sinani, V.A. Bershtein. *Termochim. Acta. Special Issue* **238**, 429 (1994).
- [7] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. *ФТТ* **30**, 7, 2196 (1988).
- [8] Н.Н. Песчанская, Л.П. Мясникова, А.Б. Синани. *ФТТ* **33**, 10, 2948 (1991).
- [10] В.Е. Krisyuk, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, N.L. Zaalishvili. *Int. J. Polym. Mater.* **22**, 161 (1993).
- [11] N.A. Pertsev. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **92**, 52 (1993).