

## Закономерности в вариации скорости ступенчатой ползучести полиэтилена с разной надмолекулярной структурой

© Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Л.П. Мясникова, В.А. Марихин, М.Д. Якобс\*

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

\* Эйндховенский технологический институт, Нидерланды

(Поступила в Редакцию 9 октября 1996 г.)

Продолжено изучение ступенчатой ползучести, обнаруженной ранее на микронных приращениях деформации ( $\epsilon$ ) полимеров в виде вариации скорости около среднего уровня. Для записи ползучести использована схема на базе лазерного интерферометра, что обеспечило возможность прецизионных измерений. Основное внимание уделено степени разброса скорости ( $h$ ) в процессе деформации волокон полиэтилена. Показано, что скорость ползучести текстурированных волокон крайне неоднородна и непрерывно пульсирует, образуя биения разных периодов, т.е. скачки деформации разной высоты. Отношение  $h$  наибольшей скорости к наименьшей на произвольно выбранных малых приращениях деформации имеет максимумы вблизи начала стадии "течения" и перед разрушением. Зависимость  $h-\epsilon$  перемещается по шкале деформации при изменении структуры полимера, но вид зависимости и общий уровень  $h$  изменяются слабо. Установлено также, что при одинаковых деформациях значение  $h$  выше у более ориентированных полимеров, а у шитых структур значение  $h$  выше, чем у немодифицированных. Предполагается, что величина  $h$  отражает не только деформационную гетерогенность, но и влияние образования трещин на процесс ползучести.

В настоящее время в теориях деформации твердых тел утвердились представления о структурных и деформационных уровнях и о смещениях ансамблей частиц, образующих дефекты типа дислокаций [1,2]. Модели деформации, основанные на движении дефектов, разрабатывались в основном для кристаллических решеток. Периодичность строения полимерных цепей и присутствие упорядоченных надмолекулярных образований дают возможность успешно применять дислокационно-дисклинационные модели и для описания деформационных свойств полимеров [3–5], несмотря на отсутствие в их структуре дальнего порядка. В [5] дефекты классифицированы согласно их отношению к различным масштабным уровням морфологии полимеров и их конформационной или кристаллографической природе. Гетерогенность структуры и локализованный характер дефектов подразумевает скачкообразную форму перемещений в полимере, но в традиционных методах записи ползучести неоднородность структуры не проявляется. Систематическое исследование ползучести [6–10] показало, что если методика позволяет измерять скорость деформации на малых ее приращениях (доли микрона, микроны), соизмеримых с размерами упорядоченных образований, то непрерывные колебания скорости, т.е. ступенчатая ползучесть, становятся очевидными. Разрешение интерферометрической методики записи деформации позволяет обнаружить одновременное развитие нескольких уровней скачков (микроны, десятки и сотни микрон); большие скачки формируются из малых, а характеристики ступенек (скачков) изменяются в зависимости от деформации и параметров гетерогенности структуры [8,10]. Увеличение базы усреднения скорости приводит к

кажущейся монотонности скорости. Таким образом, опыт не только подтверждает положения теории, но и указывает на особенность, не отраженную в моделях: скорость деформации непрерывно пульсирует около среднего уровня. Подразумевается, что скачкообразная форма движения существует и на более глубоких уровнях структуры, включая молекулярный.

В работах [6–10] скачки деформации характеризовали деформационными периодами колебаний скорости ( $L$ ) и степенью разброса скорости ( $h$ ) на малых приращениях деформации. Наибольшее внимание в [6–10] уделено величине  $L$ , но и в изменении характеристики  $h$  были установлены закономерности в основном при сжатии неориентированных полимеров [6,7,9]. В [10] отмечены признаки закономерного изменения  $h$  при растяжении волокон полиэтилена (ПЭ) с фибриллярной структурой и высказано предположение, что большие по сравнению со сжатием значения  $h$  связаны с актами разрушения при растяжении. Действительно, высокоориентированная в направлении действия силы текстура волокон более предпочтительна как модель для изучения разрушения, чем деформации [11].

В данной работе более подробно анализируются значения  $h$  как характеристики ступенчатой ползучести, при растяжении полиэтиленов с разной морфологией.

### 1. Образцы и методика

Ползучесть волокон ПЭ диаметром 20  $\mu\text{m}$  и пучков из пяти волокон исследовали под действием постоянной растягивающей нагрузки при 290 К. Длина образцов 60 mm.

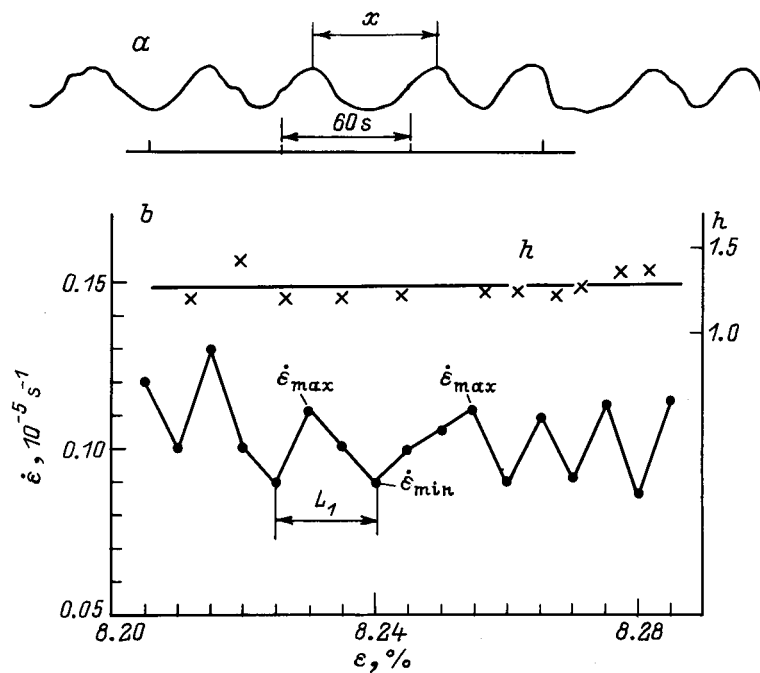


Рис. 1. Неориентированный ПЭВД, сжатие. *a* — участок интерферограммы ползучести при  $\sigma = 5$  МПа, скорость  $\dot{\epsilon}$  пропорциональна частоте биений  $\dot{\epsilon} \sim 1/x$ ; *b* — зависимость скорости  $\dot{\epsilon}$  от деформации вблизи  $\epsilon \simeq 8\%$ , значения  $h$  вычислены из кривой  $\dot{\epsilon}-\epsilon$ ,  $L_1$  — скачки деформации (доли микрона).

Волокна<sup>1</sup>, полученные из гель-раствора, имели разную степень вытяжки. По мере увеличения ориентации волокна обозначены ПЭ1...ПЭ4.

Модификация волокон поперечным сшиванием произведена в газообразной среде при облучении УФ.<sup>2</sup>

Некоторые данные получены под действием постоянного напряжения при сжатии цилиндрических образцов диаметром 3 мм и высотой 6 мм из неориентированного полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Деформацию ползучести  $\epsilon$  регистрировали с помощью лазерного интерферометра [6–11], одно из зеркал которого жестко связано с подвижным захватом и отслеживает деформацию образца. Интерферометрический способ записи деформации в виде биений (рис. 1, *a*) дает возможность более тонкого анализа скорости процесса. Приращение деформации на  $0.3 \mu m$  отражается на интерферограмме в виде одного биения.

Относительную скорость ползучести определяли по формуле

$$\dot{\epsilon} = \lambda\nu/2l_0 = \lambda/2l_0T = \lambda V/2l_0x,$$

где  $\lambda = 0.63 \mu m$ ,  $\nu$ ,  $T$  — частота и период биений на интерферограмме, которые могут измеряться ча-

стотомером,  $x$ -период биения (в мм),  $V$  — скорость ленты самописца,  $l_0$  — начальная длина образца.

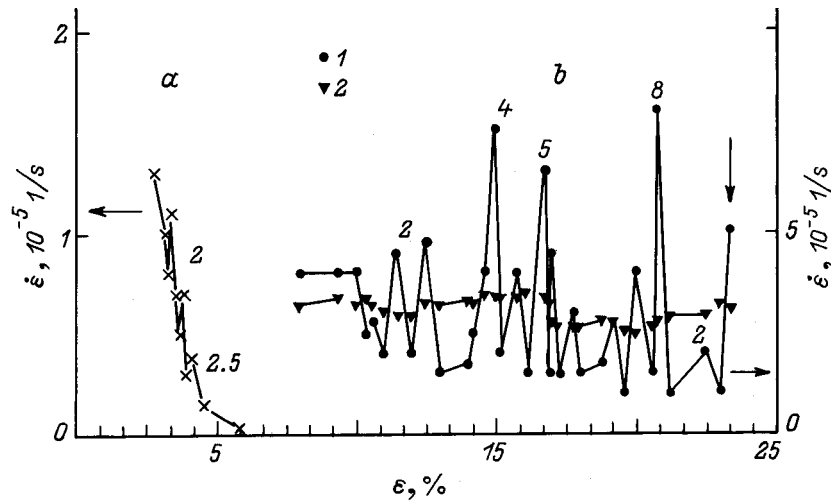
Таким образом, наименьшая деформация, на базе которой можно определить скорость с погрешностью  $\sim 1\%$ , равна половине периода биения ( $0.15 \mu m$ ), что при длине образца 60 мм составляет  $0.00025\%$ . Обычно наименьшее приращение деформации, на котором измеряли скорость, было равно  $0.3 \mu m$  ( $0.0005\%$ ). Для образца высотой 6 мм при сжатии одно биение  $0.3 \mu m$  соответствует  $0.005\%$ . Измеряя последовательно скорость  $\dot{\epsilon}$  на базе каждого биения (рис. 1, *b*) или усредненная скорость по сумме биений (рис. 2), можно проследить за ее изменением по мере роста деформации при разной степени усреднения, в зависимости от цели опыта.

## 2. Результаты и обсуждение

Рассмотрим изменение величины  $h = \dot{\epsilon}_{max}/\dot{\epsilon}_{min}$  в зависимости от деформации, от степени ориентации и после реакции сшивания. Необходимо заметить, что значение  $h$  можно вычислять как отношение максимальной скорости к минимальной на разных отрезках деформации, а также рассматривать малые или большие скачки деформации [8,10], т. е. значение  $h$  — характеристика условная. Например, на рис. 1, *b* значение  $h$  определено для каждого полупериода колебаний скорости. Видно, что для неориентированного полиэтилена при сжатии на протяжении примерно  $0.1\%$  деформации величина  $h$  мала и слабо

<sup>1</sup> Волокна изготовлены в фирме ДСМ, Нидерланды.

<sup>2</sup> Сшивание сделано П. Замотаевым (Институт биоорганической химии, Киев)

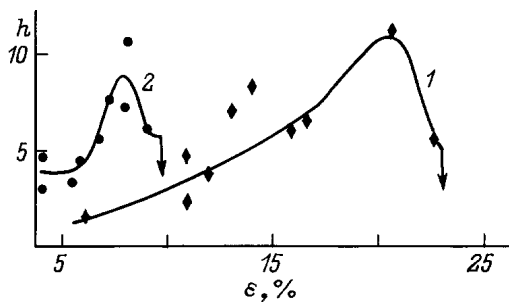


**Рис. 2.** Зависимость скорости от деформации для ПЭ1.  $\sigma$  (GPa):  $a - 0.76$ ,  $b - 1.4$ . 1 — точки относятся к скоростям, рассчитанным по приращениям деформации  $\sim 0.005-0.01\%$ , 2 — скорости усреднены по десятым долям процента. Рисунок демонстрирует уменьшение разброса скорости при увеличении базы усреднения. Цифры — значения  $h$  на кривой 1. Стрелкой отмечен момент разрушения.

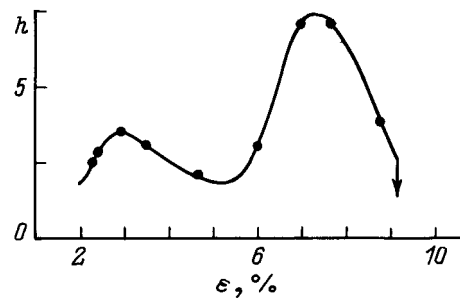
изменяется. Ориентированный ПЭ при растяжении (рис. 2) характеризуется крайне неоднородной скоростью, особенно на приращениях деформации в сотые-тысячные процента. Из рис. 2 видно, как с увеличением деформационной базы усреднения отклонения скорости уменьшаются и ее изменение становится монотонным. Отсюда следует, что сравнение  $h$  для разных волокон следует делать при одинаковых условиях измерений.

Несмотря на разброс, характерный для измерений  $h$ , из графиков, аналогичных рис. 2 (точкой 1), были получены повторяющиеся закономерности. Например, на рис. 3 показано, что значение  $h$  в зависимости от деформации проходит через максимум незадолго до разрушения волокон. При малых деформациях, в начале стадии необратимых деформаций, тоже заметен максимум (рис. 4). Установлено также, что степень неоднородности зависит не только от деформации, но и от исходной морфологии полимера. Поскольку сшитый полимер разрушается

при деформациях 3–4%, то в дальнейшем сравнение характеристик для разных волокон будем относить к начальной стадии ползучести. На рис. 5, 6 показаны типичные зависимости  $h$  от деформации для волокон с различной вариацией структуры. Точность измерения  $h$  недостаточна, чтобы определить форму кривых  $h-\epsilon$ , которые имеют вид спектров, поэтому машинным усреднением определяли наибольший максимум усредненных кривых. Из сравнения данных, относящихся к разным структурам, была определена следующая тенденция: зависимости  $h-\epsilon$  имеют максимумы в области деформации 2–3.5%; общий уровень значений  $h$  мало изменяется при модификации структуры, но для более ориентированных и сшитых волокон кривые  $h-\epsilon$  сдвинуты в сторону меньших деформаций, и поэтому для одних и тех же деформаций  $h$  выше у сшитых, чем у исходных волокон, а также у более ориентированных в ряду ПЭ1...ПЭ4.



**Рис. 3.** Зависимость степени разброса скорости  $h$  от деформации  $\epsilon$  для ПЭ1 ( $\sigma = 1.2$  GPa) (1) и для ПЭ4 ( $\sigma = 2.5$  GPa) (2). Стрелками указан момент разрушения.



**Рис. 4.** Зависимость  $h-\epsilon$  для ПЭ4 ( $\sigma = 2.5$  GPa,  $\tau = 8$  h).

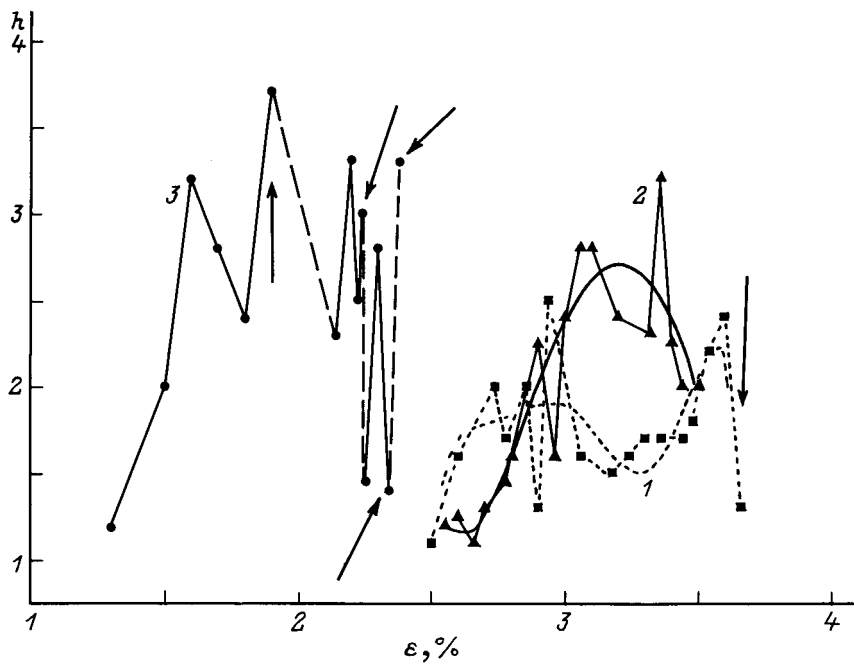


Рис. 5. Зависимости степени неоднородности скорости  $h$  от деформации  $\epsilon$  для сшитых полиэтиленов разной степени ориентации. 1 — ПЭ1, 2 — ПЭ2, 3 — ПЭ3. Образцы из пяти волокон. Стрелками обозначены разрывы. Для ПЭ3 приведен пример последовательных разрывов отдельных нитей.  $\sigma$  (ГПа): 1 — 0.6, 2, 3 — 1.

Ранее на аморфных полимерах было показано [6,7], что значение  $h$  имеет максимумы в точке  $\epsilon_y$ , где происходит разрушение исходной системы межмолекулярных взаимодействий и начинается "холодное течение" ("cold flow"). Следующий максимум наблюдается в конце стадии течения, когда сформирована новая структура и скорость замедляется. Волокна имеют структуру, предварительно ориентированную вдоль действия силы, поэтому перестройка исходной структуры при  $+20^\circ\text{C}$  в них затруднена. Тем не менее ПЭ1 и ПЭ2 до разрушения могут деформироваться за большие времена до 30–10%. "Течение" у волокон начинается после 2–3% деформации. Ход зависимостей  $h-\epsilon$  для ориентированных полимеров, обладающих пластичностью (рис. 3, 4), имеет много общего с подобными кривыми для неориентированных полимеров с развитой деформацией [6,7]. Однако необратимую деформацию волокон нельзя уподобить чисто пластическому течению неориентированного ПЭ при сжатии, так как акты разрушения при растяжении волокон существенно влияют на течение и, возможно, обеспечивают сдвиговые акты.

Активационный анализ подтверждает влияние разрывов на ступенчатую ползучесть. Опыты показали, что энергия активации  $Q_0$  волокон ПЭ на стадии  $\epsilon > 3\%$  составляет около 100 kcal/mol, а активационный объем  $\sim 400-500 \text{ \AA}^3$ , т.е. включает в себя около 10 мономерных звеньев ( $m$ ). При этом удельная энергия активации  $q_i \simeq 10 \text{ kcal/mol}$  на 1 мономерное звено. При чисто сдвиговых актах, кото-

рые осуществляются при сжатии неориентированных полимеров [11], удельная энергия  $q_i$  для ПЭ равна 0.4 kcal/mol, т.е. примерно  $1/3 E_{\text{coh}}$ . Если бы в волокнах происходил чистый сдвиг, то энергия активации  $Q_0 = q_i m$  должна была бы составлять 4 kcal/mol. Следовательно, можно предположить, что оставшая часть энергии активации тратится на разрушение химической связи, и чисто сдвиговая модель [11] здесь не удовлетворяется.

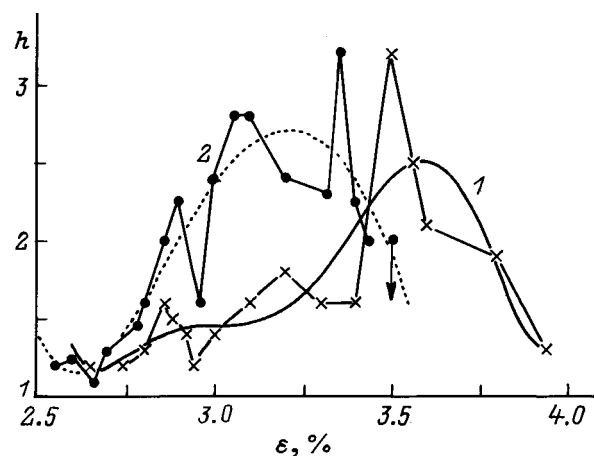


Рис. 6. Зависимости степени неоднородности скорости  $h$  от деформации  $\epsilon$  для ПЭ2 (пять волокон).  $\sigma = 1 \text{ ГПа}$ . 1 — несшитый, 2 — сшитый. Стрелкой указан момент разрушения.

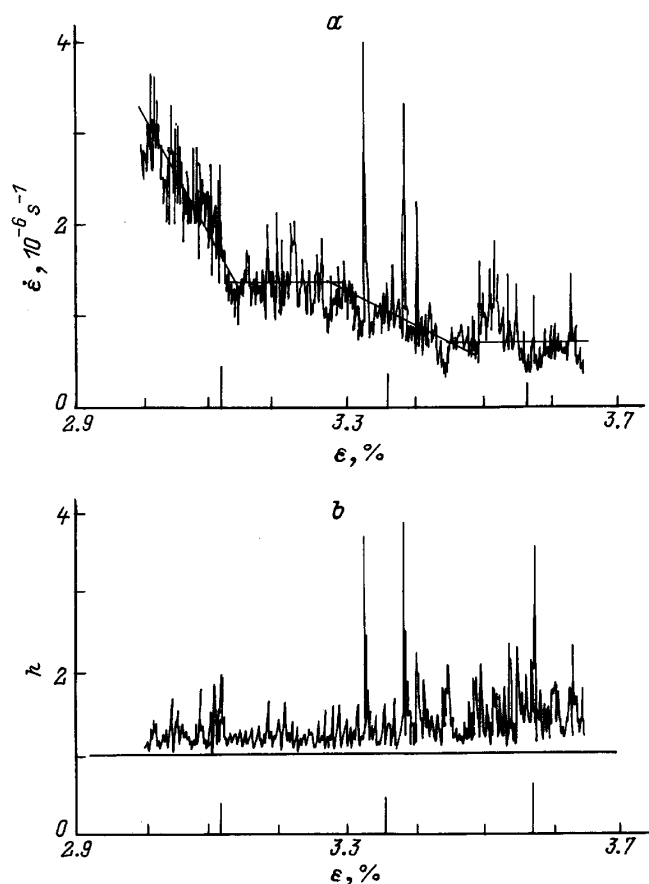


Рис. 7. Автоматические построения зависимостей  $\dot{\epsilon}-\epsilon$  (a) и  $h-\epsilon$  (b) для ПЭ2. Вертикальными линиями обозначены деформации  $\epsilon$  максимальных "выбросов"  $h$ . Измерения  $\dot{\epsilon}$  относятся к последовательным приращениям деформации на  $0.3 \mu\text{m}$ . Показаны (a) деформационные периоды скорости (скачки деформации) разных масштабов.

Таким образом, для сшитых и более высокоориентированных полимеров со слабо развитой пластичностью энергия, запасенная в теле, будет тратиться на разрушение, поэтому образование трещин увеличит неоднородность скорости. Действительно, данные (рис. 3, 5, 6) подтверждают сказанное. С другой стороны, роль сдвиговой деформации проявляется в том, что максимум  $h$  (рис. 4–6) соответствует началу стадии течения, как и у неориентированных полимеров [6,7].

Приведем компьютерные построения, которые в основном подтверждают вышесказанное.

На рис. 7, a, 8, a видна пульсация скорости, измеряемой автоматически на последовательных приращениях деформации в  $3 \cdot 10^{-4} \text{mm}$ , а на рис. 7, b, 8, b приведено автоматическое построение зависимостей  $h-\epsilon$  из рис. 7, a, 8, a. Видно, что более хрупкая сшитая структура (рис. 8) имеет более неоднородную скорость и менее выраженные максимумы на кривой

$h-\epsilon$ , но ширина этой кривой значительно больше, чем для несшитого ПЭ2 (рис. 7).

Из приведенных выше результатов отметим наиболее четкие характеристики исследуемых зависимостей: скорость ползучести на малых приращениях деформации немонотонна, деформация развивается скачками, более крупные скачки состоят из более мелких; величина  $h$ , характеризующая резкость скачков, имеет максимумы в некоторых критических точках деформации; общая тенденция состоит в увеличении  $h$  с увеличением степени ориентации и при сшивании, если иметь в виду одну и ту же деформацию. Увеличение значений  $h$  связано в основном со сдвигом кривых  $h-\epsilon$  в сторону меньших деформаций у более хрупких волокон.

Сравнивая кривые на рис. 4–8, можно заметить, что наибольшие "выбросы" значений  $h$  относятся примерно к одним и тем же деформациям вблизи 3%, что можно связать с развитием локальных сдвигов и началом "течения". Ход кривой  $\dot{\epsilon}-\epsilon$  и присутствие трех максимумов на зависимости  $h-\epsilon$  (рис. 7) свидетельствуют о сложности взаимодействия деформации и разрушения. В сшитом полимере (рис. 8) разброс в значениях  $\dot{\epsilon}$  значительно

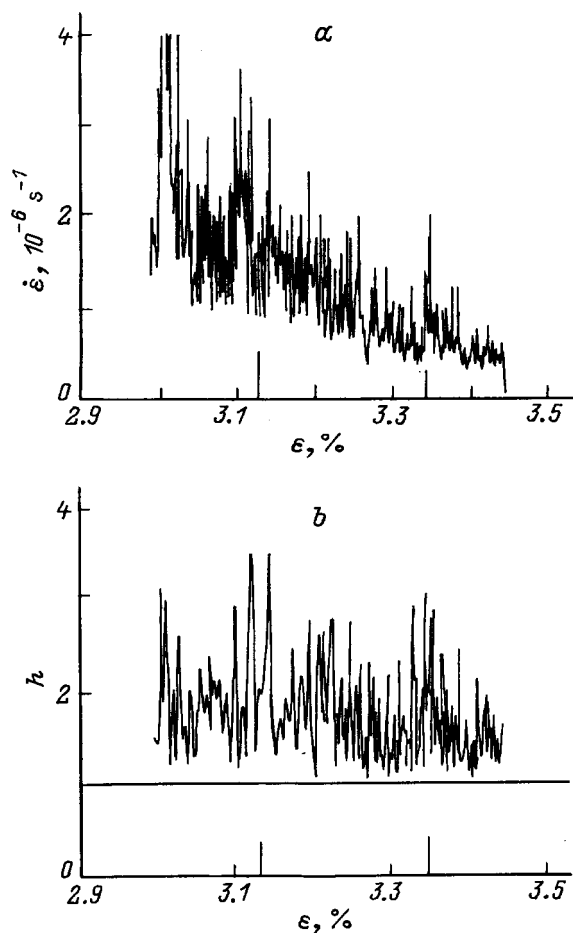


Рис. 8. То же, что на рис. 7, для сшитого ПЭ2.

больше, т. е. процесс разрушения идет здесь более интенсивно, рассеяния энергии на сдвиги не происходит и волокно разрушается после максимума  $h$  при 3.5%. Повторяемость максимумов на кривых  $h-\varepsilon$  в некоторых точках деформации (рис. 7, 8) позволяет предполагать немонотонные изменения диссипативной функции микродеформаций. Неоднородность в диссипации энергии в начальной стадии деформации может быть обусловлена включением в процесс кинетических единиц разного времени релаксации, т. е. влиянием спектра молекулярной подвижности на микродеформацию. Проявление спектра молекулярных движений в начальной стадии ползучести для линейных стеклообразных полимеров было показано в [12]. Изломы на кривых деформации до стадии течения относят обычно ко вторичным переходам, а начало течения связывают с  $\alpha$ -переходом. Подобное влияние спектра подвижности можно предполагать и в ориентированном ПЭ при малых деформациях, что выявляется лишь в мелкомасштабных измерениях.

Таким образом, представления о монотонном изменении скорости ползучести, особенно текстурированных волокон, можно принять лишь для грубо усредненных скоростей и при технических расчетах. Физика ползучести связана со структурой, на уровне структурных неоднородностей скорость процесса немонотонна и отражает скачкообразный характер как деформации, так и разрушения. Несомненно, что элементарные акты определяют конечный результат. Так, сшивание структуры делает невозможными сдвиги в масштабе макрофибрилл и исключает развитие необратимого течения [10].

## Список литературы

- [1] В.А. Лихачев, В.Г. Малинин. Изв. вузов (Томск), 2, 121 (1990).
- [2] В.А. Лагунов. ФТТ 27, 7, 2175 (1985).
- [3] A.S. Argon. Phil. Mag. 28, 4, 839 (1973).
- [4] А.Б. Синани, В.А. Степанов. Механика композит. материалов, 1, 109 (1981).
- [5] N.A. Pertsev. Progr. Colloid Polym. Sci. 92, 52 (1993).
- [6] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ 30, 7, 2196 (1988).
- [7] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения А31, 6, 1181 (1989).
- [8] Н.Н. Песчанская, Л.П. Мясникова, А.Б. Синани. ФТТ 33, 10, 2948 (1991).
- [9] Н.Н. Песчанская. ФТТ 35, 11, 3019 (1993).
- [10] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Л.П. Мясникова, В.А. Марихин, М.Дж. Якобс. ФТТ 38, 8, 2582 (1996).
- [11] В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л. (1984). 245 с.
- [12] Н.Н. Песчанская, А.Б. Синани, В.А. Степанов. Высокомолекуляр. соединения А27, 7, 1513 (1985).