

Влияние надмолекулярной структуры на энергию активации установившейся ползучести ориентированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена

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

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

E-mail: Liuba.Myasnikova@mail.ioffe.ru

При помощи прецизионного доплеровского измерителя скорости при комнатной температуре проведены исследования скачков скорости установившейся ползучести гель-закристаллизованных и полученных из расплава ориентированных образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Значения скорости пересчитаны в энергии активации ползучести и построены распределения активационных барьеров. Установлено, что в распределении барьеров существуют три максимума, положение, интенсивность и полуширина которых зависят от надмолекулярной структуры образцов. Максимумы приписаны активационным барьерам, преодолеваемым при сдвигах микрофибрилл внутри макрофибрилл, при микросдвигах в межфибрилярном пространстве в объеме образцов и при сдвигах микрофибрилл на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-05-64831 и 04-03-33176а). Е.М. Иванькова выражает благодарность за финансовую поддержку Фонда содействия отечественной науке.

Постепенная деформация материала при постоянной величине действующей силы (ползучесть) особенно ярко проявляется в полимерных материалах и заметно ограничивает области их применения. В достаточно большом диапазоне напряжений можно выделить три характерных стадии ползучести: на первой скорость ползучести уменьшается, на второй остается приблизительно постоянной (установившаяся ползучесть), а на третьей быстро возрастает вплоть до разрыва образца.

Процессы, происходящие на стадии установившейся ползучести, изучаются особенно интенсивно, поскольку она занимает наибольший промежуток времени и используется для прогнозирования момента будущего разрыва. Попыткам выяснить механизм ползучести, предсказать развитие деформации во времени и найти способы увеличения сопротивления ползучести, посвящены многочисленные статьи и книги [1–11].

Эйринг, например, рассматривал установившуюся ползучесть как течение ньютоновской жидкости и использовал для ее описания уравнение аррениусовского типа [1]

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{Q_0 - \alpha\sigma}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где $\dot{\epsilon}$ — скорость ползучести, $\dot{\epsilon}_0 \approx 10^{-13}$ — предэкспоненциальный фактор, Q_0 — энергия активации при $\sigma \rightarrow 0$, α — активационный объем процесса ползучести, k_B — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура, σ — приложенное напряжение.

Журков с сотрудниками [2,3], развивая кинетическую концепцию прочности твердых тел, обратил внимание на термофлуктуационную природу процесса ползучести и совпадение энергий активации разрушения и стационарной ползучести. Элементарные акты процесса разрушения рассматривались как „необратимый“ разрыв

межатомных связей, а процесса деформирования — как атомные и молекулярные перегруппировки за счет „обратимых“ разрывов межатомных связей. Это совпадение обусловлено тем, что энергия активации этих процессов $Q = Q_0 - \alpha\sigma$ соответствует энергии формирования возбужденных атомных состояний, при релаксации которых образуются элементарные очаги разрушения или деформации.

Используя феноменологические данные, можно рассчитать активационные параметры (Q_0 и α) ползучести. Этот расчет справедлив при условии неизменности структуры материала и активационного барьера ползучести во время испытаний. Часто принимается, что при установившейся ползучести эти условия выполняются по умолчанию.

Представления о постоянстве активационных параметров в процессе ползучести противоречат, однако, лабильности различных элементов сложной иерархической надмолекулярной структуры полимеров. Условие постоянства активационных параметров на самом деле приблизительно выполняется только в некоторых диапазонах деформаций, нагрузок и температур.

Например, Говарт [4,5], изучая поведение нагруженных гель-закристаллизованных ориентированных волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), показал, что в области нагрузок от 200 до 1500 МПа в температурном интервале от 30 до 90°C энергия активации ползучести равна $Q_0 = 118$ кДж/моль.

Уорд [6,7], изучив ползучесть экструдированных из расплава ориентированных волокон полиэтилена (ПЭ), обнаружил излом на зависимости скорости установившейся ползучести от приложенной нагрузки, что позволило ему предположить существование двух параллельно развивающихся процессов с различными термоактивационными объемами α , составляющими 50 и 10 nm³.

При малых нагрузках превалирует первый процесс, а при больших — второй. Первый процесс интерпретировался как деформация сетки молекулярных зацеплений, а второй — как внутрикристаллитный сдвиг.

К выводу о параллельном протекании двух термоактивационных процессов пришел и Пеннинг [8], изучавший ползучесть гель-закристаллизованных высокоориентированных волокон СВМПЭ. Расчет, однако, дал гораздо меньшие значения активационных объемов $\alpha = 3$ и 1.5 nm^3 соответственно, что указывает на большую локализацию деформационных процессов в ориентированных волокнах, полученных из раствора, в отличие от волокон, полученных из расплава. Процесс с активационным объемом 3 nm^3 интерпретировался как деформация не полностью вытянутых сегментов цепей между зацеплениями, а с объемом 1.5 nm^3 — как внутрикристаллитный сдвиг.

К выводу о непостоянстве активационных параметров и зависимости их от надмолекулярной структуры аморфных полимеров пришли Песчанская с сотрудниками в результате исследований ползучести этих материалов при одноосном сжатии с помощью прецизионного доплеровского измерителя скорости ползучести (ДИСП) [9–11]. Было обнаружено, что активационные параметры (энергия активации и активационный объем) по мере развития ползучести заметно изменяются. Авторы пришли к выводу, что некорректно приписывать данному полимеру постоянную энергию активации ползучести (равно как и постоянный активационный объем), не указывая стадию ползучести и температуру.

Как известно [12,13], ориентированные полимеры обладают ярко выраженной структурной гетерогенностью: внутри этих материалов наблюдаются параллельно уложенные макрофибриллы, состоящие из микрофибрилл, внутри которых последовательно чередуются упорядоченные кристаллические и менее упорядоченные аморфные области. По нашему мнению, элементарные акты ползучести, развивающиеся внутри различных структурных образований, должны иметь свои собственные значения активационных параметров ползучести — Q_0 и α . Иными словами, процесс ползучести должен контролироваться не одним, а несколькими значениями параметров Q_0 и α , каждый из которых отвечает своему типу структурных образований.

Недавно одними из авторов настоящей работы благодаря использованию ДИСП было обнаружено [14,15], что скорость установившейся стадии ползучести ориентированных полимерных волокон и пленок СВМПЭ скачкообразно изменяется. Этот эффект был объяснен перемещением фибриллярных образований друг относительно друга по механизму „проскальзывание—залипание“. Предполагалось, что общая деформация в основном реализуется за счет сдвигов микро- и макрофибрилл. С целью доказать существование скольжения микро- и макрофибрилл были проведены исследования ползучести ориентированных образцов СВМПЭ с различной степенью связанности фибриллярных элементов

структуры. Было установлено [14,15], что существование разных типов фибрилл действительно обуславливает появление скачков скорости установившейся ползучести различной величины.

В следующей работе [16] скачки скорости были использованы для расчета распределения активационных барьеров, преодолеваемых при элементарных актах установившейся ползучести. Оказалось, что в процессе ползучести высокоориентированных образцов СВМПЭ преодолеваются не один, а три активационных барьера $Q = Q_0 - \alpha\sigma$. Определены наиболее вероятные значения барьеров, их разброс и относительная концентрация в образце стопоров с указанными барьерами.

Настоящая работа является продолжением [16]. Ее цель — детальное исследование распределений активационных барьеров ползучести гель-закристаллизованных и полученных из расплава образцов СВМПЭ, а также их отнесение к определенным видам надмолекулярных образований.

1. Методика эксперимента

Пленки для исследования готовились двумя способами. В первом способе наливали 1.5% раствор СВМПЭ (Stamylan, $M_w = 2.6 \text{ kJ/mol}$) при температуре 170°C в декалине в ванночку, находящуюся при комнатной температуре. Остывая, раствор превращался в гель. Затем гель высушивали. Во втором способе пленки готовили методом прессования из расплава при 170°C .

Полученные пленки разрезались на узкие полоски и подвергались ориентационной многоступенчатой зонной вытяжке на „утюге“ [12] при температурах от 110 до 135°C со скоростью 10 cm/min до разных степеней удлинения.

При использовании ДИСП изучалась стадия установившейся ползучести при комнатной температуре под действием постоянно действующей силы. Энергия активации ползучести $Q = Q_0 - \alpha\sigma$ рассчитывалась как [1,2]

$$Q = k_b T \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}. \quad (2)$$

Чтобы иметь возможность сравнивать полученные результаты, нагрузку выбирали равной половине разрывного напряжения для каждого исследуемого образца.

2. Разброс скоростей ползучести

На рис. 1 представлены так называемые графики Шерби—Дорна — зависимости скорости деформации $\dot{\epsilon}_0$ от деформации ϵ исследуемых пленок СВМПЭ. Неискусственному взгляду подобные записи могут представляться как обычные „зашумленные“ кривые. Такое ошибочное впечатление создается из-за графического представления огромного массива данных, получаемых во всем диапазоне деформации ползучести при записи скорости ползучести для каждого инкремента деформации 0.001% .

Рассмотрение очень малого участка деформационной кривой (рис. 2) убеждает в том, что выбросы скорости нельзя отнести к разряду шумов, и деформация действительно развивается скачкообразно.

Анализ данных показывает, что во всех исследованных образцах процесс ползучести развивается крайне неравномерно — деформация то ускоряется, то замедляется,

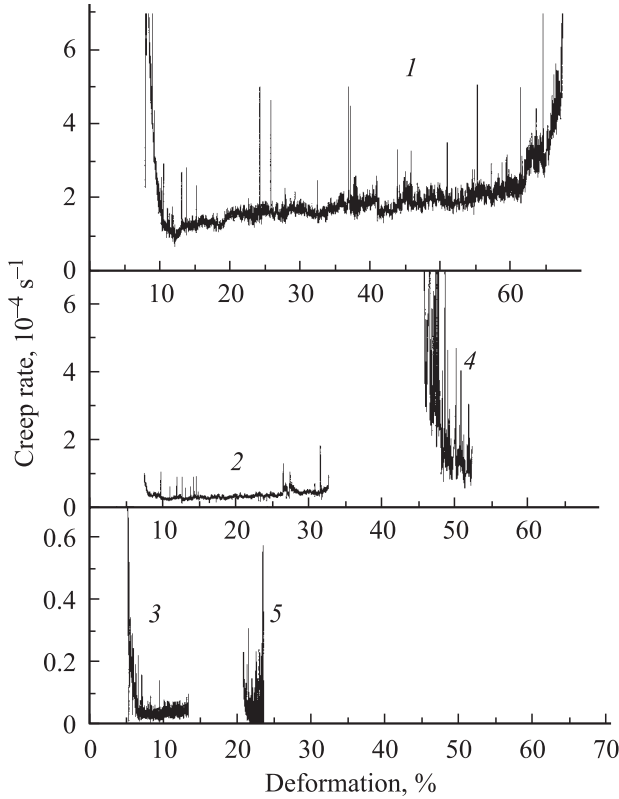


Рис. 1. Зависимости скорости деформации $\dot{\epsilon}_0$ от деформации ϵ для гель-закристаллизованных (1–3) и полученных из расплава (4, 5) пленок СВМПЭ, вытянутых до разных степеней удлинения, λ : 1 — 24, 2 — 64, 3 — 120, 4 — 4.5, 5 — 7.

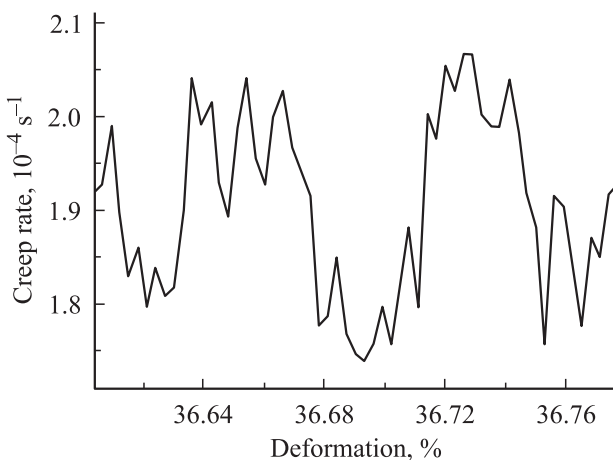


Рис. 2. Фрагмент зависимости скорости деформации $\dot{\epsilon}_0$ от деформации ϵ для гель-закристаллизованного образца СВМПЭ, вытянутого в 24 раза.

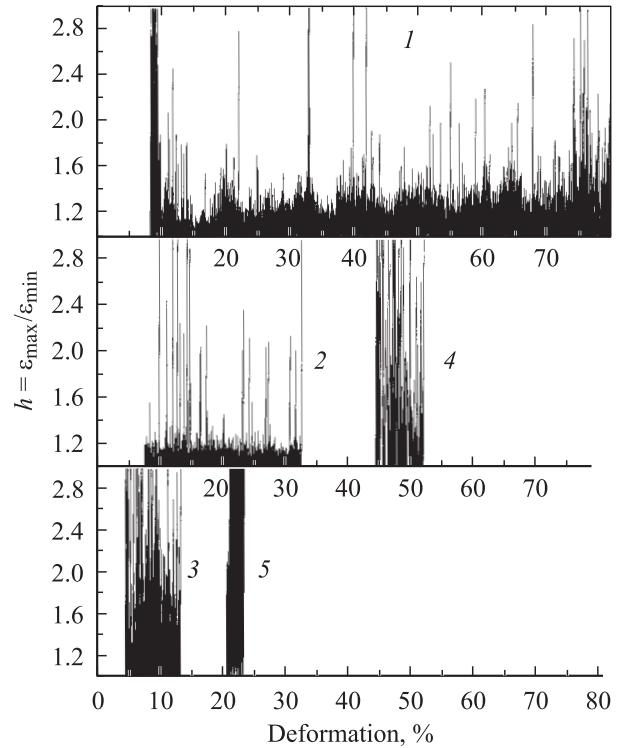


Рис. 3. Зависимость параметра неоднородности скорости вытяжки h ($h = \dot{\epsilon}_{\max}/\dot{\epsilon}_{\min}$) от деформации ϵ для гель-закристаллизованных (1–3) и полученных из расплава (4, 5) пленок СВМПЭ, вытянутых до разных степеней удлинения, λ : 1 — 24, 2 — 64, 3 — 120, 4 — 4.5, 5 — 7.

причем разброс скоростей зависит как от степени ориентации (кривые 1–3 на рис. 1), так и от надмолекулярной структуры образцов (кривые 1, 4 или 1, 5 на рис. 1). Это особенно хорошо заметно на зависимостях параметра неоднородности скорости вытяжки $h = \dot{\epsilon}_{\max}/\dot{\epsilon}_{\min}$ от деформации (рис. 3). Максимальная скорость деформации в скачке больше минимальной $\dot{\epsilon}_{\min}$ в 1.3–1.4 раза у образцов, вытянутых в 24 раза. Изредка встречаются скачки большей величины. В образце с кратностью вытяжки $\lambda = 64$ скорости в скачке отличаются примерно в 1.2 раза, но большие скачки (в которых максимальная скорость деформации больше минимальной в 2.2 раза) наблюдаются чаще, чем в образце, вытянутом в 24 раза. В предельно ориентированных пленках максимальная скорость деформации в большинстве скачков превышает минимальную скорость в 2.4 раза, а иногда и в 3 раза.

3. Распределение энергий активации ползучести

В соответствии с уравнением (2) наблюдаемый разброс скоростей означает (уравнение 2), что энергия активации процесса ползучести $Q = Q_0 - \alpha\sigma$ испытывает

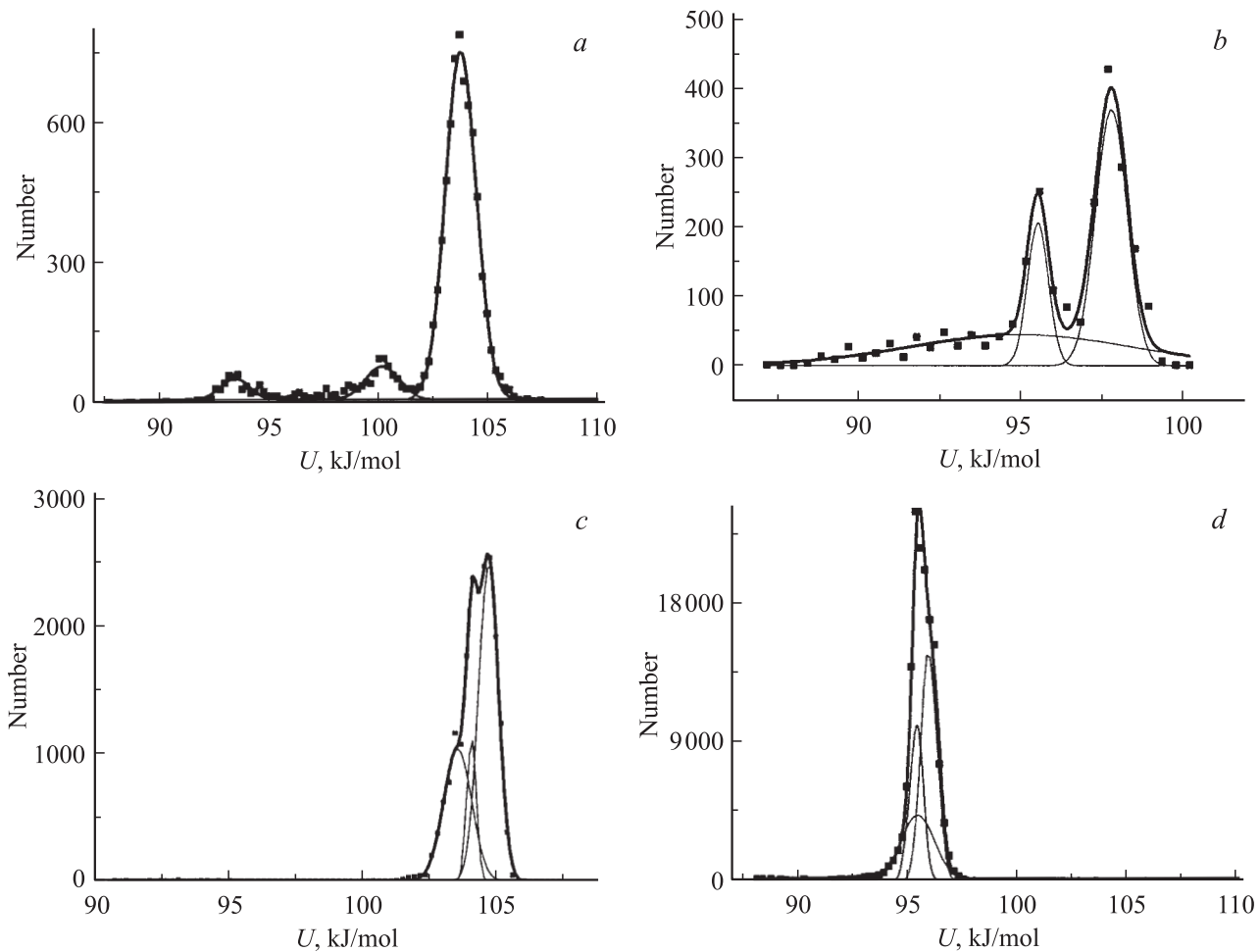


Рис. 4. Распределение энергий активации установившейся ползучести СВМПЭ, полученных по гель-технологии (*a, c, d*) и прессованием из расплава (*b*), вытянутых до различных удлинений, λ : *a* — 120, *b* — 4, *c* — 64, *d* — 24.2.

биения около некоторого среднего значения. Величина разброса энергий невелика. Например, для образца, полученного по гель-технологии и вытянутого в 120 раз, энергия активации составляет 103 ± 7 кДж/моль, т.е. разброс высот активационных барьеров не превосходит 7% от среднего значения. Для остальных образцов ПЭ величина разброса также не превышала 7% от среднего значения. Однако даже в пределах столь малого разброса не все значения энергий равновероятны: функция распределения активационных барьеров имеет выраженные максимумы (рис. 4). Их наличие показывает, что существуют наиболее вероятные значения активационного барьера.

Оказалось (рис. 4), что распределение энергий активации ползучести СВМПЭ зависит как от степени ориентационной вытяжки, так и технологии получения неориентированного образца (из расплава или из раствора), т.е. от надмолекулярной структуры полимера.

Этот вывод не подвергает сомнению ранее полученные результаты, на основе которых был сделан вывод о независимости энергий активации ориентированных полимеров от надмолекулярной структу-

ры. Действительно, ширина интервала разброса энергий (около 7% от среднего значения), внутри которого наблюдается зависимость распределения энергий от структуры, находится в пределах погрешности традиционных измерений, составляющей, как правило, $\approx 10\%$.

Для образца СВМПЭ, полученного по гель-технологии, а затем вытянутого в 120 раз, распределения активационных барьеров имеют три отдельных узких максимума, форма которых описывается распределением Гаусса (рис. 4, *a*).

В распределении высот активационных барьеров образца, полученного методом прессования при 170°C , а затем вытянутого в 4.5 раза, наблюдаются два узких максимума, на которые накладывается широкий максимум (рис. 4, *b*). Их форма также описывается распределением Гаусса.

В распределении энергий активации ползучести для остальных образцов наблюдается один максимум сложной формы, что позволяет разложить его на три составляющих (рис. 4, *c, d*), форма которых описывается распределением Гаусса.

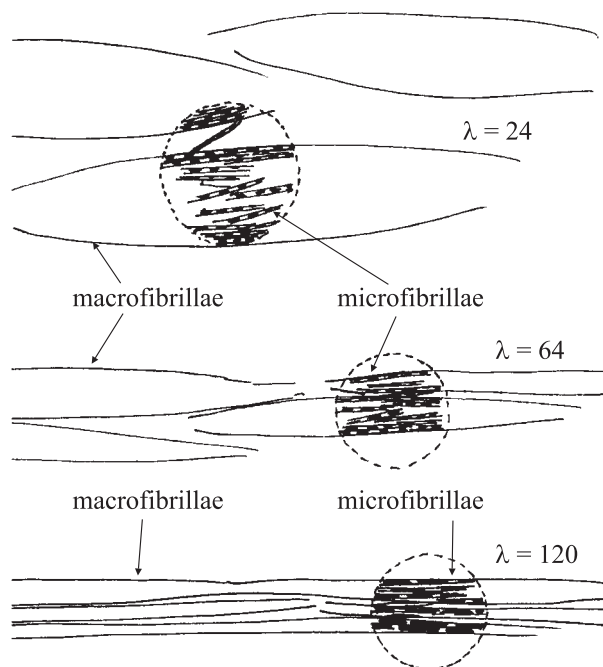


Рис. 5. Схематическое изображение структуры ориентированного полимера.

Таким образом, прецизионные измерения скорости ползучести ориентированных образцов СВМПЭ показывают, что существуют три наиболее вероятных значения энергий активации установившейся ползучести.

4. Отнесение наиболее вероятных энергий активации к типам надмолекулярных образований

Поскольку выявленный нами ранее скачкообразный характер установившейся ползучести мы связывали с микросдвигами друг относительно друга микро- и макрофибрилл типа „скольжение–залипание“, логично предположить, что наличие трех наиболее вероятных активационных барьеров связано с различным сопротивлением микросдвиговой деформации между элементами фибриллярной структуры.

Структура ориентированного полимера представлена схематически на рис. 5. Он состоит из макрофибрилл, которые представляют собой агрегаты микрофибрилл, образующихся при перекристаллизации внутри блоков исходных надмолекулярных образований (сферолитов или стопок ламелей). Межмакрофибриллярное пространство [12,13] заполнено „проходными“ микрофибриллами. Кроме того, сами макрофибриллы находятся как в объеме, так и на поверхности образца.

Микросдвиги при приложении внешней нагрузки происходят за счет скольжения (или разрушения) микрофибрилл.

Сопротивление скольжению микрофибрилл на поверхности и в объеме макрофибрилл различно, так как внутри макрофибриллы микрофибриллы имеют соседней со всех сторон, а на ее поверхности только с внутренней стороны. Кроме того, на скольжение микрофибрилл влияет расположение макрофибриллы в образце: на поверхности образца скольжение микрофибрилл происходит легче, чем в объеме полимера.

Исходя из этих представлений, пики в распределениях энергий активации ползучести представлялось логичным отнести к следующим активационным барьерам: пик, имеющий наибольшую энергию, к перемещению микрофибрилл внутри макрофибрилл; пик с меньшей энергией к микросдвигам в межфибриллярном пространстве; пик с самой малой энергией к сдвигу микрофибрилл в межфибриллярном пространстве в поверхностном слое полимера.

Площадь под пиками соответствует количеству стопоров, препятствующих микросдвигам, а полуширина пиков разбросу энергий активации этих стопоров около среднего значения.

5. Влияние надмолекулярной структуры на положение, интенсивность и полуширину энергетических пиков

Как уже отмечалось, в зависимости от способа получения образца изменяется положение энергетических пиков, их полуширина и интегральная интенсивность (рис. 6–8). Следовательно, способ получения образца оказывает влияние не только на число стопоров, но и на величину и дисперсию активационных барьеров.

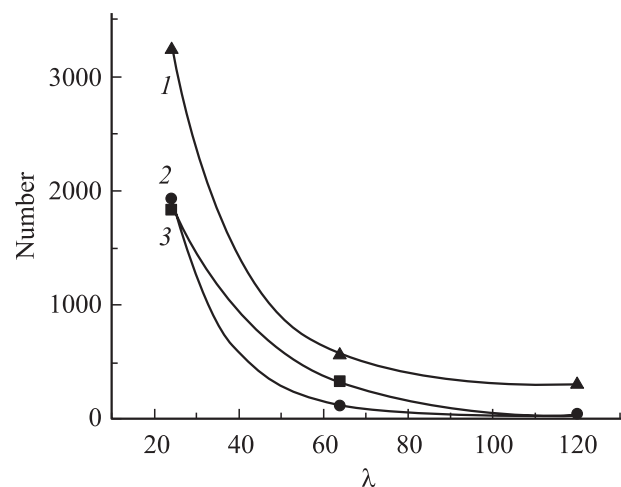


Рис. 6. Зависимости числа активационных барьеров (стопоров), соответствующих сдвигам микрофибрилл в объеме макрофибрилл (1), межфибриллярном пространстве (2) и в поверхностном слое (3) от степени вытяжки образцов СВМПЭ, полученных по гель-технологии.

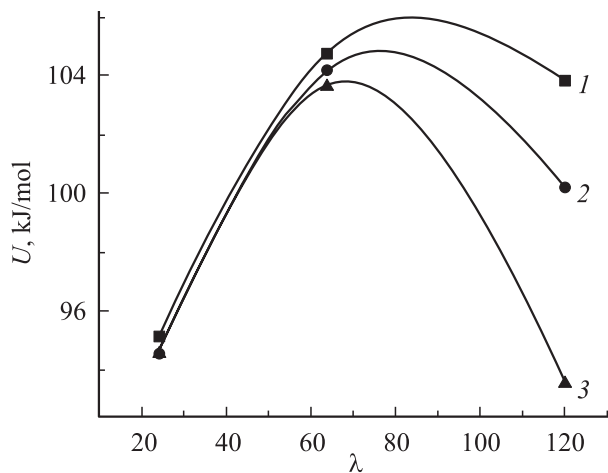


Рис. 7. Зависимости энергии активационных барьеров, соответствующих сдвигам микрофибрилл в объеме макрофибрилл (1), межфибриллярном пространстве (2) и в поверхностном слое (3) от степени вытяжки образцов СВМПЭ, полученных по гель-технологии.

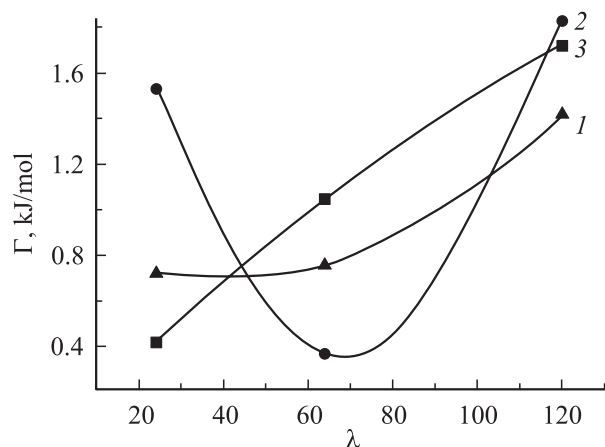


Рис. 8. Зависимости среднеквадратичного разброса активационных барьеров, соответствующих сдвигам микрофибрилл в объеме макрофибрилл (1), межфибриллярном пространстве (2) и в поверхностном слое (3) от степени вытяжки образцов СВМПЭ, полученных по гель-технологии.

Так, при увеличении вытяжки (рис. 6) число всех стопоров экспоненциально уменьшается. Наиболее эффективно (в ≈ 75 раз при вытяжке в 120 раз) разрушаются барьеры в поверхностном слое СВМПЭ, менее интенсивно (в ≈ 49 раз) в межфибриллярном пространстве и меньше всего (в ≈ 10 раз) в объеме микрофибрилл.

В то же время энергетические барьеры при увеличении степени вытяжки меняются немонотонно. Они сначала растут, а затем уменьшаются (рис. 7).

Известно [12,13], что при вытяжке макрофибриллы сужаются, удлиняются и изменяют форму от веретеноподобной в образцах с малой, до лентообразной в образ-

цах с большей вытяжкой. При этом плотность упаковки фибрилл возрастает под действием поперечных сжимающих усилий, а вместе с тем возрастает и сопротивление их проскальзыванию друг относительно друга. По этой причине величина активационных барьеров возрастает. Однако наряду с уплотнением фибриллярной структуры во всем время ориентационной вытяжки часть молекул полиэтилена разрывается, что приводит к разупрочнению ориентируемого материала [12,13]. Об этом свидетельствует, например, отклонение от прямолинейной зависимости разрывной прочности от степени вытяжки (с увеличением вытяжки более, чем в 70 раз она выходит на плато, а в некоторых случаях прочность с вытяжкой уменьшается). Кроме того, в таких „перетянутых“ образцах образуются полосы сброса — крупномасштабные ротационные дефекты. Сбросообразование сопровождается расслоением и разрыхлением образца, что влечет за собой снижение активационных барьеров.

Полуширина пиков характеризует разброс активационных барьеров около среднего значения. Из рис. 8 видно, что разброс активационных барьеров, соответствующих сдвигам микрофибрилл на поверхности образца и в объеме макрофибрилл, монотонно растет с вытяжкой. В то же время разброс активационных барьеров, соответствующих сдвигам микрофибрилл в пространстве между макрофибриллами при вытяжке до $\lambda \approx 70$ уменьшается, а при дальнейшей вытяжке увеличивается.

Известно, что при увеличении вытяжки надмолекулярное строение в межмакрофибриллярном пространстве в объеме образца становится более упорядоченным. По этой причине разброс активационных барьеров уменьшается. Однако при дальнейшей вытяжке начинает развиваться процесс разрушения СВМПЭ на молекулярном уровне [13]. По этой причине разброс активационных барьеров возрастает.

Таким образом, на основании анализа данных, полученных при использовании прецизионного доплеровского измерителя скорости пластической деформации, можно сделать вывод, что процесс установившейся ползучести ориентированных пленок СВМПЭ контролируется преодолением трех активационных барьеров. Энергия, необходимая для реализации скольжения микрофибрилл друг относительно друга по механизму „скольжение—залипание“, зависит от их локализации: находятся ли они в макрофибриллах, на их границе или в поверхностном слое образца.

Список литературы

- [1] Y. Eyring. J. Chem. Phys. **4**, 283 (1936).
- [2] В.Р. Регель, А.И. Слущкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974).
- [3] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттергрен. Физические основы прогнозирования разрушения конструкционных материалов. Политехника, СПб (1993).

- [4] L.E. Govaert. Deformational Behavior of Oriented Polyethylene Fibres. PhD Thesis. Technische Universiteit, Eindhoven, Netherlands (1990).
- [5] P.J.R. Leblans, C.W.M. Bastiaansen, L.E. Govaert. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **27**, 1009 (1989).
- [6] I.M. Ward, M.A. Wilding. J. Polym.Sci., Polym. Phys. Ed. **22**, 561 (1984).
- [7] I.M. Ward. Progress Coll. Polym. Sci. **92**, 103 (1993).
- [8] J.P. Penning. Structure-Properties Relationships in Polymeric Fibres. PhD Thesis. Technische Universiteit, Groningen, Netherlands (1994).
- [9] Н.Н. Песчанская, В.А. Берштейн, В.А. Степанов. ФТТ **20**, 3371 (1978).
- [10] N.N. Peschanskaya, P.N. Yakushev, A.B. Sinani, V.A. Berstein. Thermochemica Acta **238**, 429 (1994).
- [11] Н.Н. Песчанская. Докт. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб (1999).
- [12] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, Л. (1977).
- [13] V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. In: Oriented Polymer Materials / Ed. S. Fakirov. Huthig & Wepf Verlag Zug, Heidelberg, Germany (1996). P. 38.
- [14] P.N. Yakushev, N.N. Peschanskaya, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, M.J.N. Jacobs. Polym. Eng. Sci. **37**, 1286 (1997).
- [15] E.M. Ivan'kova, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, N.N. Peschanskaya, P.N. Yakushev. ФТТ **41**, 1641 (1999).
- [16] В.И. Веттегрень, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, Е.М. Иванькова, П.Н. Якушев. Письма в ЖТФ **29**, 20, 26 (2003).