

05;08;12

Акустические исследования упругих и неупругих свойств полиэтилена высокого давления с различной радиационной предысторией

© Б.К. Кардашев,¹ С.П. Никаноров,¹ В.С. Кравченко,² В.И. Малинов,² В.Т. Пунин²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
607188 Саров, Нижегородская область, Россия
e-mail: b.kardashev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 4 апреля 2007 г.)

Изучено влияние амплитуды колебательной деформации ϵ на динамический модуль упругости (модуль Юнга E) и внутреннее трение (логарифмический декремент δ) образцов полиэтилена высокого давления с различной предысторией. Акустические измерения выполнены резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора при продольных колебаниях на частоте ≈ 100 kHz. Амплитудные зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ измерялись при комнатной температуре. По акустическим данным произведена оценка упругих и микропластических свойств исследованных образцов. Обнаружено, что на микропластические характеристики практически не влияют изменения, связанные с процессами облучения и старения, в то время как модуль упругости, прочность и относительное удлинение при разрыве существенно зависят от предыстории и явно коррелируют друг с другом. Наблюдаемые эффекты объясняются тем, что на значения модуля и разрывной прочности заметное влияние оказывает межатомное взаимодействие и наличие дефектов внутри полимерных макромолекул, а неупругая микропластическая деформация, скорее всего, связана с межмолекулярным взаимодействием, на которое радиационная предыстория не оказывает существенного влияния.

PACS: 61.80.-x, 62.40.+i

Полиэтилен высокого давления (ПВД) находит применение в тех конструкциях, где в процессе эксплуатации он подвергается различным внешним воздействиям, таким как облучение, нагрев-охлаждение и т.д. Поэтому наблюдение за изменением механических (упругих, пластических и прочностных) характеристик материала представляет большой интерес. Традиционно это осуществляется методами, при которых образцы в процессе испытания доводятся до разрушения. Для непрерывного контроля прочностных свойств в течение длительного времени такой подход требует значительных затрат, что связано с необходимостью изготовления большого количества образцов. Это, в свою очередь, требует значительных производственных площадей и оборудования, которое обеспечивает нужные условия хранения материала и т.д. Особенно ощутимыми являются затраты, например, при ускоренном термическом старении, что необходимо для прогноза возможных изменений механических свойств. В отдельных случаях, когда заготовки или детали конструкции имеют небольшие габариты, изготовление образцов требуемого размера в нужном количестве становится невозможным.

Акустические методы исследования, широко применяющиеся для изучения динамики изменения структуры и свойств различных материалов при воздействиях температуры, пластической деформации и облучения [1], позволяют избежать указанных трудностей. Более того, неразрушающий характер акустических измерений поз-

воляет проводить эксперименты *in situ*, т.е. в процессе деформации [1] или облучения [2,3]. В этих опытах измеряемые параметры (модуль упругости и декремент упругих колебаний) отражают изменения структуры и свойств испытуемого материала. Это могут быть упругие, микро- и макропластические свойства. В ряде случаев (для некоторых материалов) можно ожидать коррелированных изменений акустических и прочностных свойств.

В данной работе проведены совместные исследования акустических (модуль Юнга E и логарифмический декремент δ) и механических (включая испытания на прочность) свойств полиэтилена высокого давления с различной радиационной предысторией. Цель исследований состояла в демонстрации возможности применения неразрушающей акустической методики для прогнозирования поведения механических, в том числе и прочностных, свойств этого материала.

Образцы и методика эксперимента

Для исследований были использованы образцы ПВД четырех видов:

- 1) исходный, свежеприготовленный материал ПВД;
- 2) ПВД, хранившийся в течение 39 лет в нормальных условиях;

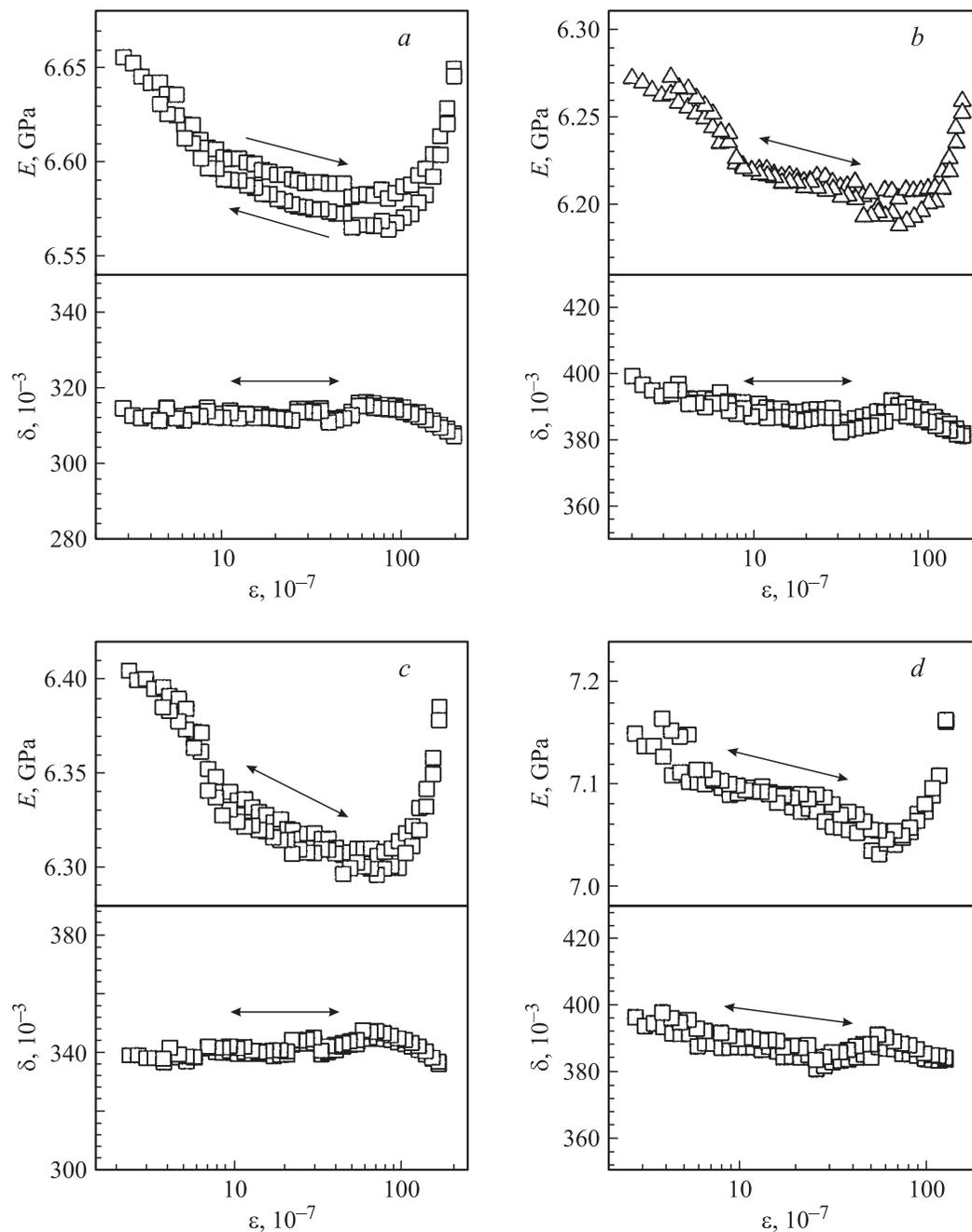


Рис. 1. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов полиэтилена высокого давления: (а) свежеприготовленного, (б) состаренного в течение 39 лет, (с) облученного дозой ~ 100 рад, затем состаренного в течение 12 лет, (д) облученного дозой ~ 180 рад, затем состаренного в течение 5 лет; стрелки указывают направление изменения амплитуды; $T = 295$ К.

3) ПВД, облученный до суммарной дозы ~ 100 рад, затем состаренный в нормальных условиях в течение 12 лет;

4) ПВД, подверженный облучению до суммарной дозы ~ 180 рад с последующим старением в нормальных условиях в течение 5 лет.

Образцы для акустических измерений имели форму стержней прямоугольного поперечного сечения $\sim 3 \times 2$ мм и длину $l \approx 14$ мм; такая длина обес-

печивала резонансную частоту продольных колебаний образца f вблизи 100 кГц. Модуль Юнга определялся как $E = 4\rho l^2 f^2$, где ρ — плотность образца.

В работе использовался резонансный метод составного вибратора (подробные сведения о методе можно найти в [1]), который помимо данных о модуле Юнга позволяет исследовать поглощение ультразвука (внутреннее трение) и неупругие (микропластические) свойства материала образцов. Данные по неупругим свойствам по-

лучаются из изменений модуля E и декремента упругих колебаний δ в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации ε , когда при увеличении ε в материале образца наблюдается амплитудно-зависимое нелинейное поглощение $\delta_h = \delta - \delta_i$ и амплитудно-зависимый дефект модуля Юнга $(\Delta E/E)_h = (E - E_i)/E_i$. Здесь E_i и δ_i — значения модуля Юнга и декремента, измеряемые при малых амплитудах, где модуль E и декремент δ обычно не зависят от ε .

Акустические измерения в широком диапазоне амплитуд позволяют оценить также механические (микрорастительные) свойства материалов в привычных для механических испытаний координатах „напряжение–неупругая деформация“, когда по оси ординат откладываются значения амплитуд колебательных напряжений $\sigma = E\varepsilon$, а по оси абсцисс — величины нелинейной неупругой деформации $\varepsilon_d = \varepsilon(\Delta E/E)_h$.

Для оценки влияния предыстории материала на механические свойства в работе при квазистатическом растяжении измерялись прочность и относительное удлинение при разрыве.

Экспериментальные данные. Обсуждение

На рис. 1 представлены данные акустических измерений. Из рисунка видно, что на всех образцах ПВД (независимо от их предыстории) модуль Юнга E сначала уменьшается, а затем растет с ростом амплитуды колебаний. Для декремента δ наблюдается слабая зависимость от ε , которая имеет тенденцию к падению при достаточно больших амплитудах. Интересно отметить, что полиэтилен ведет себя неупруго и нелинейно с самых малых амплитуд.

Неупругое поведение наглядно демонстрируется на рис. 2, где показаны кривые „напряжение–неупругая деформация“, построенные по схеме, описанной выше (здесь использована лишь часть кривых $E(\varepsilon)$, где модуль падает с ростом амплитуды). Из рисунка видно, что неупругость, наблюдаемая при небольших ε , не зависит от предыстории материала.

Тем не менее абсолютные значения модуля Юнга E (см. таблицу) оказались разными для образцов ПВД с различной предысторией. На рис. 3 для наглядности часть данных, приведенных в таблице, представлена в виде диаграмм, где горизонтальная ось представляет номер образца с соответствующей предысторией. Из рисунка видно, что все параметры в той или иной степени коррелируют друг с другом. Однако лучше всего поведение разрывной прочности σ отражает динамический модуль упругости E . Правда, эта корреляция оказалась с противоположным знаком: увеличение σ соответствует уменьшению модуля E , и наоборот.

Как известно [4], в структуре полимеров имеют место два основных типа взаимодействия — внутримолекулярное (межатомное) и межмолекулярное. Первый тип, как

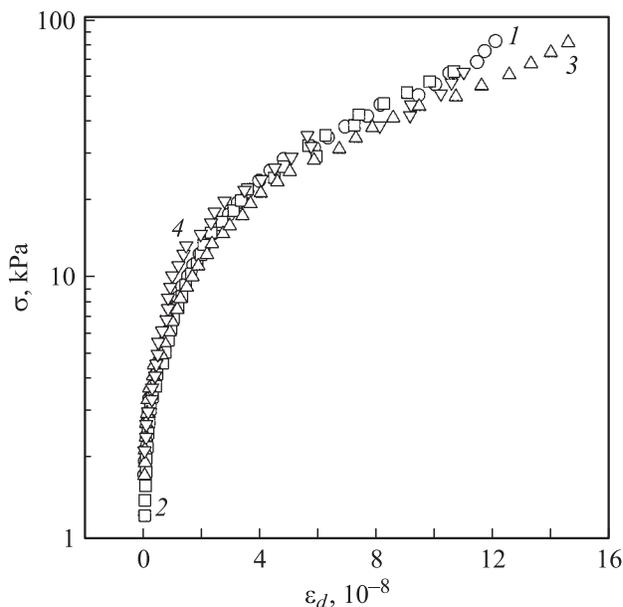


Рис. 2. Кривые „напряжение–неупругая деформация“ для образцов полиэтилена высокого давления: 1 — свежеприготовленного; 2 — состаренного в течение 39 лет; 3 — облученного дозой ~ 100 rad, затем состаренного в течение 12 лет; 4 — облученного дозой ~ 180 rad, затем состаренного в течение 5 лет; $T = 295$ К.

правило, носит химический (ковалентный или ионно-ковалентный) характер; второй — это силы Ван-дер-Ваальса. Возможные механизмы необратимой модификации микроструктуры полиэтилена под действием облучения подробно рассматриваются в монографии [5].

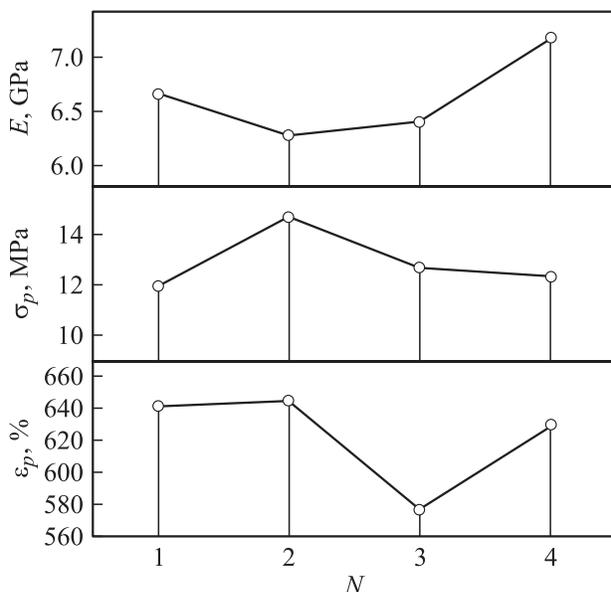


Рис. 3. Диаграмма изменений модуля Юнга E , прочности при растяжении σ_p и относительного удлинения при разрыве ε_p в зависимости от номера (предыстории) образца.

	Исходное состояние	После 39 лет старения	После облучения дозой 100 rad	После ~ 100 rad, затем 12 лет старения	После облучения дозой ~ 180 rad	После ~ 180 rad, затем 5 лет старения
Образец	1	2	—	3	—	4
E , GPa	6.66	6.27	—	6.40	—	7.18
σ_p , МПа	11.9	14.7	9.8	12.7	9.0	12.4
ε_p , %	642	645	412	577	238	630

Примечание. σ_p — прочность при растяжении, ε_p — относительное удлинение при разрыве.

Основные процессы, которые имеют место в ходе облучения и последующей релаксации:

- 1) разрывы валентных связей полимерной молекулы (деструкция);
- 2) образование поперечных межмолекулярных связей (сшивание);
- 3) изменение насыщенности, т.е. образование или исчезновение двойных углерод-углеродных связей.

Очевидно, что каждый из перечисленных механизмов может либо увеличивать, либо уменьшать значения того или иного параметра благодаря изменению молекулярной структуры и, как следствие, приводить к росту или падению внутренних напряжений в материале. Интересно отметить, что возможная модификация межмолекулярного взаимодействия под действием облучения в [5] не обсуждается. По всей видимости, ван-дер-ваальсовы силы связи между полимерными макромолекулами под облучением практически не меняются.

Результаты акустомеханических исследований, приведенные данной работе, позволяют считать, что начальные участки деформационных кривых, полученных акустическим методом (рис. 2), связаны, скорее всего, с колебательным движением макромолекул в поле сил межмолекулярного воздействия. Однако на абсолютные значения динамического модуля упругости несомненно влияют как характер сил связи, так и наличие (либо отсутствие) радиационных дефектов внутри полимерной макромолекулы. Видимо, поэтому значения модуля E и прочность σ , на которую, по данным [4], существенно влияют разрывы макромолекул, хорошо коррелируют друг с другом. Различный знак воздействия облучения на E и σ определяется, очевидно, разным влиянием на эти параметры внутренних напряжений: если рост внутренних напряжений ведет к увеличению модуля упругости, то этот же рост (наличие высоких внутренних напряжений) обычно приводит к снижению прочности твердых тел.

Заключение

Показано, что коррелированное изменение упругих и прочностных свойств ПВД под действием облучения возникает благодаря внутренним напряжениям в материале. Кроме того, полученные результаты на примере

ПВД демонстрируют возможности совместных акустических и механических исследований. По всей видимости, в целях экономии разумно использовать неразрушающую акустическую методику для подробного изучения динамики изменения механических свойств полимерных материалов при воздействии таких факторов, как облучение, пластическая деформация, температура и время старения.

Список литературы

- [1] Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 254 с.
- [2] Кардашев Б.К., Плаксин О.А., Степанов В.А., Чернов В.М. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 8. С. 1409–1415.
- [3] Kardashev B.K., Chernov V.M., Plaksin O.A., Stepanov V.A., Zaviatski L.P. // J. of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 310. P. 102–106.
- [4] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Б. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [5] Брагинский Р.П., Финкель Э.Э., Леценко С.С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973. 200 с.