

Межфазные границы между наноструктурами и скачкообразная ползучесть высокоориентированных полимеров

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

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

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

(Поступила в Редакцию 11 февраля 1999 г.)

В окончательной редакции 26 февраля 1999 г.)

С целью лучшего понимания механизма ползучести ориентированных полимерных материалов при использовании метода лазерной интерферометрии проведено сравнительное изучение процесса установившейся ползучести ориентированных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена, отличающихся структурой межфазных границ между наноразмерными структурными единицами. В отличие от традиционных методов лазерный интерферометр позволяет измерять скорость ползучести на базе очень малых приращений деформации ($0,3\mu$) с точностью до 1%. Применение этой методики позволяет выявлять скачкообразный характер пластической деформации при ползучести. На основании анализа полученных данных сделан вывод, что и скорость ползучести, и ее периодические изменения контролируются структурой межфазных границ, а сама пластическая деформация в заметной степени реализуется за счет сдвигового перемещения наноразмерных структурных единиц относительно друг друга по типу "ускорение-замедление". Высказано предположение о том, что фаза "замедления" вызвана сопротивлением скольжению, создаваемым некими "стопорами" либо физической, либо химической природы, которые постоянно разрушаются и возникают вновь в процессе ползучести.

Высокоориентированные волокна сверхвысокомолекулярного полиэтилена, получаемого по гель-технологии [1], обладают высокой прочностью и модулем упругости наряду с небольшим удельным весом, что делает их весьма привлекательным конструкционным материалом. Однако они демонстрируют низкое сопротивление ползучести, что существенно ограничивает сферу их применения.

Исследованиями процесса ползучести полимеров занимались многие авторы. Было предложено много различных моделей, описывающих это явление. Однако механизм ползучести остается до сих пор недостаточно ясным. Обычно при моделировании процесса используются различные комбинации элементов Ньютона, Максвелла, Фойхта и др. Большинство авторов рассматривают ползучесть ориентированных полимеров как процесс, контролируемый деформацией сетки молекулярных зацеплений и диффузией дефектов через кристаллические области [2,3]. Некоторые авторы находят аналогию между процессами ползучести и разрушения и высказывают предположение, что ползучесть контролируется разрывами макромолекул [4]. Но почти все авторы оставляют без внимания наличие сложной иерархии наноструктур в ориентированном материале и не рассматривают возможность их влияния на долговременные характеристики материала. Имеется лишь несколько публикаций, в которых рассматривается возможный вклад межфибриллярного скольжения в общую деформацию ориентированного полимера [5]. В то же время трудно представить, что наноструктурные единицы (микро- и макрофибриллы) не подвергаются сдвиговым перемещениям под действием постоянной нагрузки в процессе ползучести. Недавно при использовании лазерного

интерферометра мы обнаружили скачкообразный характер пластической деформации в высокоориентированных волокнах сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) и связали его с возможной сдвиговой деформацией микрофибрилл и микрофибриллярных слоев [6]. Было высказано предположение, что межфибриллярное скольжение контролируется структурой межфибриллярных областей.

Цель настоящего исследования — проверка упомянутой гипотезы и выяснение следующего вопроса: происходит ли скольжение наноструктурных морфологических единиц относительно друг друга во время установившейся ползучести и какую роль играет строение межфазных границ между ними. Для решения этой проблемы изготавливались и исследовались образцы с совершенно различным характером связанности наноструктур.

1. Образцы для исследований

Образцы для исследований типа I изготавливались путем гель-кристаллизации двухпроцентного раствора СВМПЭ в декалине, высушивания его на воздухе и ориентирования нарезанных из него пленок до разных степеней удлинения λ (24, 64 и 119) при использовании метода высокотемпературной многоступенчатой зонной вытяжки. Кроме того, гель-пленки, вытянутые в 24 раза, модифицировали путем химического сшивания (образцы типа II), для чего вводили в них сшивающий агент $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (трихлорэтилен) и облучали ультрафиолетовым светом в течение 3 min для образования сшивков. Образцы типа III получали из пленок, закристаллизованных из расплава и вытянутых по вышеуказанной методике. Их не удавалось вытянуть более, чем в

7.5 раз. Как известно, наноразмерные структурные единицы (микрофибриллы) в образцах типа I связаны весьма незначительным количеством проходных молекул, а в образцах типа III их гораздо больше [7]. Именно они препятствуют достижению высоких кратностей вытяжки. Можно думать, что сшивки в образцах типа II также образуются между микрофибриллами, так как диффузия сшивающего агента из-за значительного размера его молекулы возможна, по-видимому, только в межфибрилярное пространство [7].

Таким образом, исследуемые пленки представляют собой модельные образцы с разной структурной организацией межфазных границ: наноструктурные единицы слабо связаны и неплотно упакованы в образцах типа I с $\lambda = 24$, слабо связаны, но плотно упакованы в образцах типа I с $\lambda = 119$, связаны многими длинными изогнутыми сегментами молекул в образцах типа III с $\lambda = 4$, связаны многими молекулярными сегментами преимущественно в распрямленной форме в образцах типа III с $\lambda = 7.35$ и, наконец, связаны короткими сшивками в модифицированных образцах типа II с $\lambda = 24$.

2. Экспериментальная часть

Уникальный метод лазерной интерферометрии, развитый в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе [8], использовался для определения скорости установившейся ползучести под действием постоянной нагрузки при комнатной температуре. Для того чтобы сравнивать пластические свойства исследуемых материалов в условиях, одинаковых для всех образцов, опыты проводились при приложении нагрузки, равной 50% от разрывной нагрузки, измеренной для каждого отдельного образца. Скорость ползучести рассчитывали для каждого минимального приращения общей деформации (0.3μ). Анализировали зависимости скорости деформации $\dot{\epsilon}$ от деформации ϵ (так называемые кривые Шерби–Дорна).

3. Результаты

Во всех исследованных образцах наблюдалась четко выраженная неоднородность скорости установившейся ползучести, как это ясно видно на графиках Шерби–Дорна (рис. 1). Создается впечатление, что пластическая деформация развивается всегда как бы множественными последовательными скачками, причем скорость деформации в отдельных скачках может быть выше или ниже средней скорости ползучести, т.е. процесс периодически ускоряется и замедляется. Однако величина отклонения от средней скорости зависит от типа образца. Она выше для образцов с меньшей λ и для образцов типа I (кривая 1 на рис. 1), и для образцов типа II (кривая 5 на рис. 1). Кроме того, она уменьшается с увеличением степени вытяжки. Формирование химических сшивок в образце действует аналогичным образом, что следует из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 1. Наряду с этим как

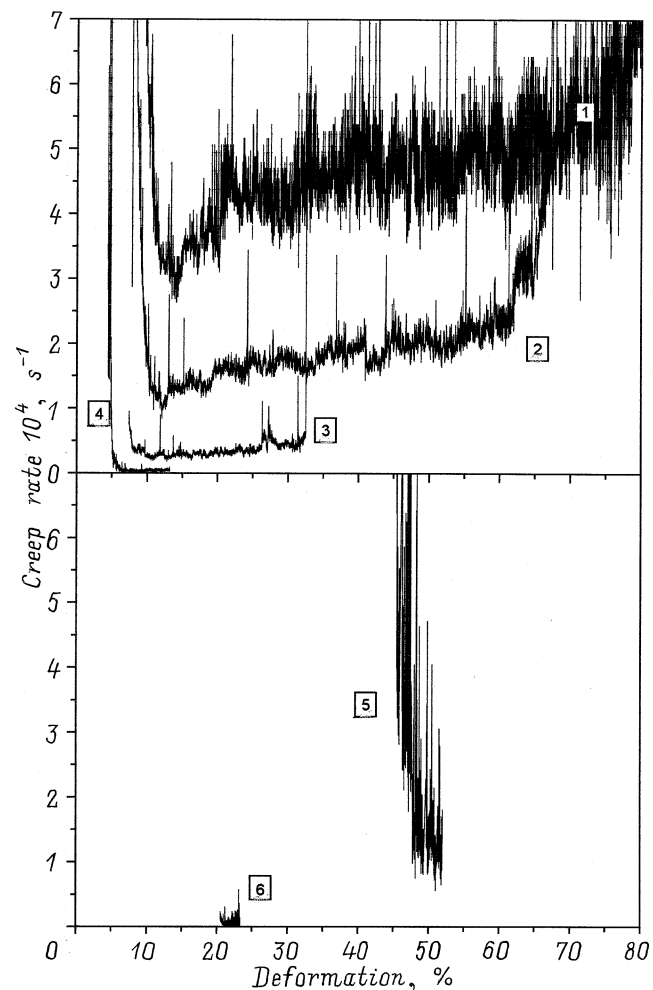


Рис. 1. Ползучесть при комнатной температуре под действием постоянной нагрузки, равной 50% от разрывной прочности каждого образца. Зависимости Шерби–Дорна для гель-закристаллизованных образцов СВМПЭ, вытянутых в 24 раза (1), для тех же образцов, сшитых трихлорэтиленом (2), гель-закристаллизованных образцов, вытянутых в 64 (3) и 119 (4) раз, а также для пленок, закристаллизованных из расплава и вытянутых в 4 (5) и 7.35 (6) раза.

сшивка, так и вытяжка приводят к уменьшению средней скорости установившейся ползучести и величины деформации при разрыве. Разрешение интерферометрической записи деформации позволяет обнаружить одновременное развитие нескольких уровней скачков (микрон, десятки и сотни микрон), причем большие скачки формируются из малых, а их количество и соотношение между ними зависит от структуры межфазных границ.

Предполагается, что скачкообразная форма движения существует и на более глубоких уровнях структуры, включая молекулярный [9]. Неразрешаемые микромасштабные (внутрикристаллитные) сдвиги могут играть роль спускового механизма для развития более крупномасштабной (микронной) деформации. На основании тех же интерферометрических данных рассчитывали отно-

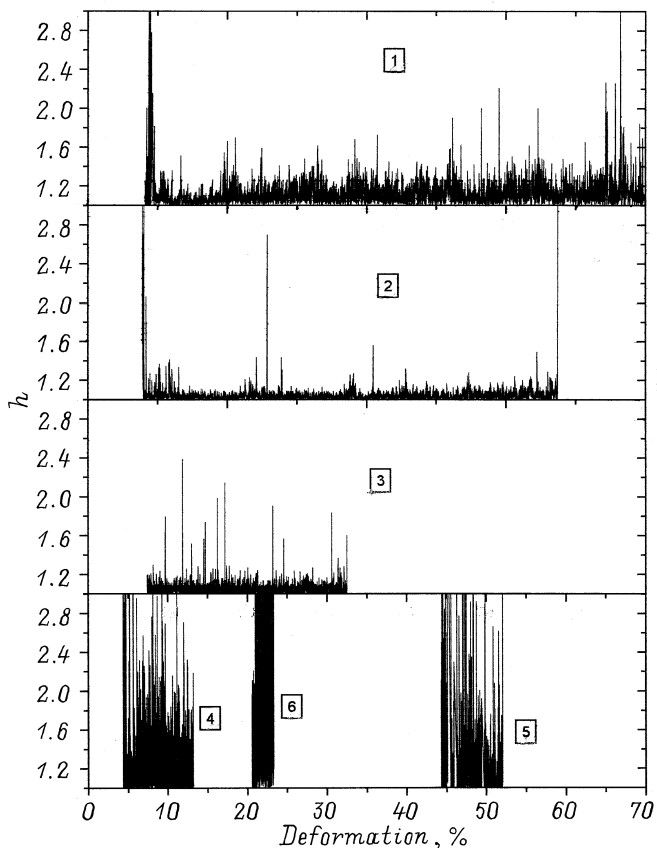


Рис. 2. Зависимость изменения параметра h от деформации для тех же образцов. Обозначения те же, что и на рис. 1.

сительное изменение скорости установившейся ползучести, характеризующееся параметром $h = |\dot{\epsilon}_{\max}|/|\dot{\epsilon}_{\min}|$. Это отношение рассчитывали для каждой двух соседних точек, т.е. через 0.3μ (рис. 2).

Величина скачков абсолютной скорости естественно не адекватна скачкам относительной скорости h . Например, предельно ориентированные образцы типа I ($\lambda = 119$) и II ($\lambda = 7.35$) (кривые 4 и 6 на рис. 1 соответственно) характеризуются наименьшим разбросом абсолютной скорости ползучести, в то время как скачки параметра h у них на порядок больше, чем во всех остальных образцах (кривые 4 и 6 на рис. 2). Наименьшие изменения относительной скорости ползучести наблюдаются для сшитых образцов (кривая 2 на рис. 2). При этом результаты хорошо воспроизводятся (рис. 3).

Надежно выявленная разница в скачкообразном развитии процесса установившейся ползучести для образцов с различной структурой межфазных границ подтверждает высказанную ранее гипотезу [6] о сдвиговой деформации наноструктурных единиц (микро- и макрофибрилл), происходящей по ступенчатому типу под действием постоянной приложенной нагрузки. Можно думать, что существуют некоторые "стопоры", препятствующие скольжению фибрилл относительно друг друга. Эти стопоры могут быть как физической при-

роды (силы межмолекулярного взаимодействия), так и химической (межфибриллярные молекулы, химические сшивки). Ползучесть осуществляется путем локальных микросдвигов наноструктурных единиц, происходящих при преодолении потенциальных барьеров, соответствующих разрушению физических узлов или ковалентных связей. Следует отметить, что интерферометрический метод очень чувствителен к величине этих барьеров. Так, например, в исследованных нами ранее [7] высокоориентированных сильно сшитых (мощные стопоры) волокнах ПЭ фирмы ДСМ (Нидерланды) скачки относительной скорости h были больше, чем в немодифицированных волокнах, в то время как в исследованных в этой работе слабосшитых и малоориентированных (слабые стопоры) пленках величина h уменьшалась по сравнению с немодифицированными пленками.

Вышеприведенные данные, полученные на модельных образцах, надежно подтверждают предположение о том, что в процессе ползучести происходит скачкообразное перемещение наноструктурных морфологических единиц. Эти наблюдения открывают путь для эффективного подавления ползучести высокоориентированных полимерных материалов путем создания мощных стопоров для перемещения кинетических единиц.

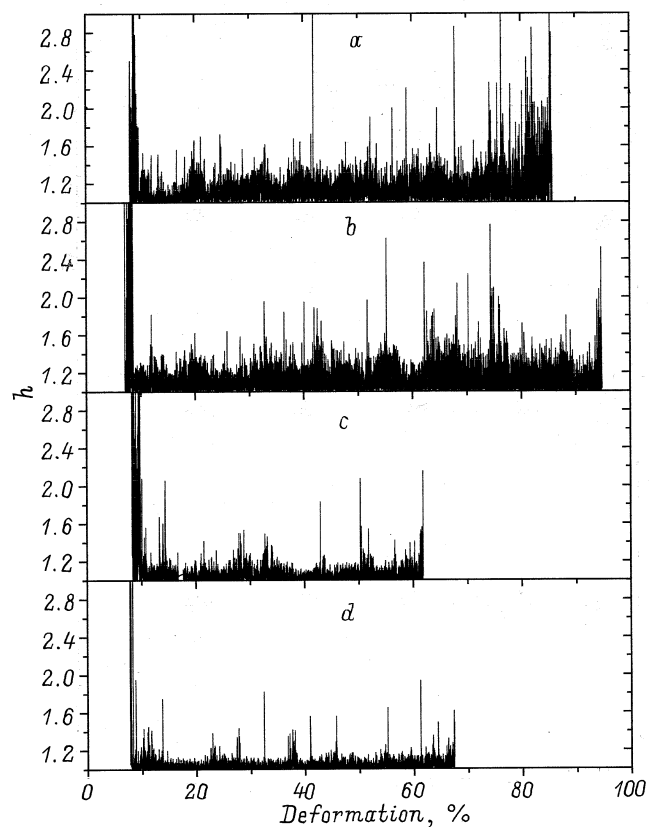


Рис. 3. Зависимость параметра h от деформации для двух исходных гель-закристаллизованных пленок СВМПЭ, вытянутых в 24 раза (a, b) и таких же пленок, сшитых трихлорэтиленом (c, d).

Авторы выражают благодарность сотрудникам фирмы ДСМ (Нидерланды) Dr. M. Jacobs и Dr. N. Heijnen за предоставленные для исследований сшитые образцы гель-закристаллизованного СВМПЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-33264а).

Список литературы

- [1] P. Smith, P.J. Lemstra. *Polymer* **21**, 1341 (1980).
- [2] M.A. Wilding, I.M. Ward. *Polymer* **19**, 1969 (1978).
- [3] M.A. Wilding, I.M. Ward. *Polymer* **22**, 870 (1981).
- [4] S.N. Zhurkov. *Int. J. Fract. Mech.* **1**, 311 (1965).
- [5] B.M. Ginzburg, Sh. Tuichiev. *J. Macromol. Sci-Phys.* **B31**, 3, 291 (1992).
- [6] P.N. Yakushev, N.N. Peschanskaya, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, M.J.N. Jacobs. *Pol. Eng. & Sci.* **37**, 8, 1286 (1997).
- [7] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Л.П. Мясникова, В.А. Марихин. *ФТТ* **39**, 3, 182 (1997).
- [8] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. *ФТТ* **30**, 7, 2196 (1988).
- [9] Н.Н. Песчанская. *ФТТ* **35**, 11, 3019 (1993).