ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 33 1991 № 6

УДК 541.64 : 539.3

© 1991 г. Е. А. Карпов, А. Э. Бицкий, Б. В. Стрельцес, Г. К. Ельяшевич

ПОЛЗУЧЕСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НИТЕЙ

Исследованы ползучесть и долговечность высокоориентированной пленочной нити из ПЭВП при комнатной температуре. В широкой области напряжений зависимость скорости деформации от относительного удлинения выходит на плато. Существует значение напряжения, ниже которого крип практически отсутствует. Зависимости скорости деформации на плато и времени до разрыва от напряжения указывают на наличие двух механизмов ползучести и разрушения. Рассчитаны параметры модели, описывающей оба механизма ползучести. Построена аналогичная модель процесса разрушения и оценены ее параметры. Проведено сопоставление этих процессов и характеризующих их параметров.

Ориентация полимерных систем в процессе формирования и дальнейшей вытяжки позволяет получать волокна, пленки и пленочные нити, обладающие высокими механическими характеристиками — прочностью и модулем Юнга. Однако для использования этих изделий в качестве конструкционных материалов необходимо изучить поведение подобных образцов при длительном нагружении, т. е. исследовать их долговременную прочность и ползучесть.

В ряде работ [1—3] была изучена ползучесть (крип) высокоориентированных мононитей из линейного ПЭ. Было показано, что в определенной области напряжений, приложенных к образцу, при больших временах растяжения скорость деформации для данного напряжения становится постоянной, т. е. кривая зависимости скорости растяжения от удлинения образца выходит на плато. Кроме того, для каждого образца существует значение нагрузки, ниже которого скорость крипа со временем падает настолько, что измерить ее не представляется возможным, и образец практически не течет — крипа нет.

Авторы работ [2, 3] наблюдали зависимость скорости деформации на плато от приложенного напряжения и предложили рассматривать эту зависимость как результат действия двух механизмов ползучести, один из которых может быть отнесен к деформации и течению молекулярных цепей в аморфных областях, а другой — к проскальзыванию цепей через кристаллит путем перемещения дефектов, связанного с процессом α-релаксации в кристаллитах.

В настоящей работе были изучены процессы разрушения и ползучести в высокопрочных пленочных нитях из линейного ПЭ и сделана попытка установить корреляцию между этими двумя процессами.

Исследовали высокоориентированную пленочную нить из ПЭВП с $M_w=2{,}35\cdot10^5$ и $M_w/M_n=6-8$, полученную на установке, описанной в работах [4, 5]. Процесс получения нити включал закалку экструдированного расплава без фильерной вытяжки в водяной ванне при 10° и последующую вытяжку на термоградиентном элементе при 110° до кратности $\lambda=15$. Полученная пленочная нить имела следующие характеристики: линейная плотность (текс) 23,8 г/км; прочность на разрыв 0,9 ГПа; динамический модуль упругости, измеренный по скорости распространения ультразвука на частоте 60 кГц при натяжении 0,04 ГПа, составлял 51 ГПа.

К исследуемому образцу длиной 1 м подвешивали постоянный груз; измеряли удлинение нити в зависимости от времени и фиксировали время до разрыва образца.

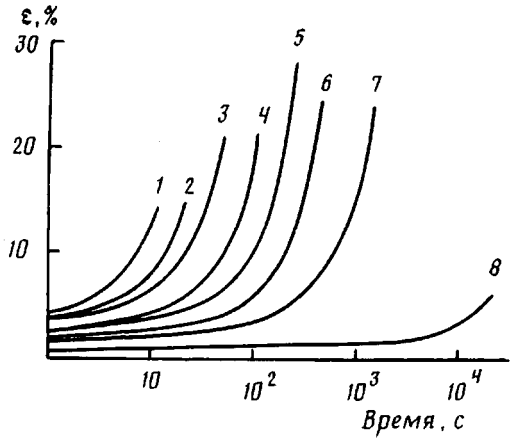

Рис. 1

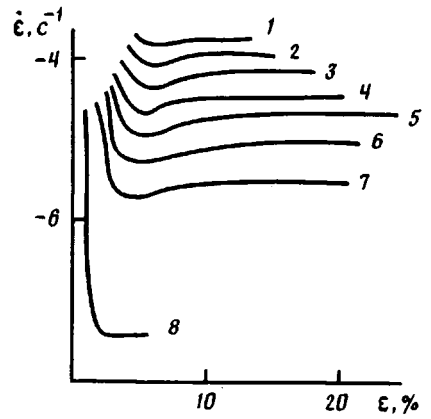

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость деформации образца ε от времени при различных начальных напряжениях σ. Здесь и на рис. 2: σ=0,50 (*1*); 0,46 (*2*); 0,42 (*3*); 0,38 (*4*); 0,34 (*5*); 0,29 (*6*); 0,25 (*7*) и 0,15 ГПа (*8*)

Рис. 2. Зависимость скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ от деформации при различных начальных напряжениях

Чтобы избежать влияния неоднородности образца и набрать данные для статистической обработки полученных результатов по измерению долговечности, при каждой нагрузке проводили 10–30 экспериментов. С помощью ЭВМ построили кривые распределения времен до разрыва для каждой нагрузки, по которым выбирали наиболее вероятное. Кривые ползучести, а также все представленные данные являются усредненными по многим экспериментам.

Результаты экспериментов по измерению ползучести представлены на рис. 1 в виде зависимости относительного удлинения ε от времени t при разных значениях натяжения образца σ (в расчете на начальное сечение). Видно, что при меньших нагрузках (например, кривая *8*) образец лучше сопротивляется крипу на больших временах и крутой подъем зависимости ε от $\ln t$ наступает позже. При нагрузках, меньших некоторого критического значения, составляющего для наших образцов ~0,13 ГПа (~15% от разрывного напряжения), крип практически совсем не наблюдается, во всяком случае не представляется возможным его измерить. При этих нагрузках удлинение образцов составляло <2% при временах до разрыва, составляющих от одного до нескольких месяцев в зависимости от нагрузки.

Однако сделать какие-либо количественные выводы о характере ползучести при разных нагрузках такое представление данных не позволяет. Это возможно сделать при использовании зависимости логарифма скорости деформации $\lg \dot{\varepsilon}$ от деформации ε при разных напряжениях, предложенной Шерби и Дорном [6] (рис. 2). Из рисунка виден общий характер такой зависимости. При всех нагрузках скорость деформации с растяжением падает, и при деформациях 2–6% (в зависимости от нагрузки) устанавливается на постоянном уровне $\dot{\varepsilon}_p$ вплоть до разрыва. Начальное падение скорости деформации при больших нагрузках не удалось проследить вследствие высоких скоростей деформации и отсутствия технических возможностей измерять удлинение на малых временах. Как видно на рис. 2, свойство постоянства скорости деформации при больших растяжениях, установленное для высокоориентированных мононитей из линейного ПЭ [2, 3], наблюдается и для наших образцов.

Из рис. 3 следует, что логарифм скорости деформации на плато линейно зависит от приложенного напряжения, как было получено и в работах [2, 3]. Подобная линейная зависимость обычно описывается уравнением Эйринга [7], которое при больших значениях σ имеет вид

$$\ln \dot{\varepsilon}_p = \ln(\dot{\varepsilon}_0/2) - (\Delta U/kT) + (\sigma V/kT), \qquad (1)$$

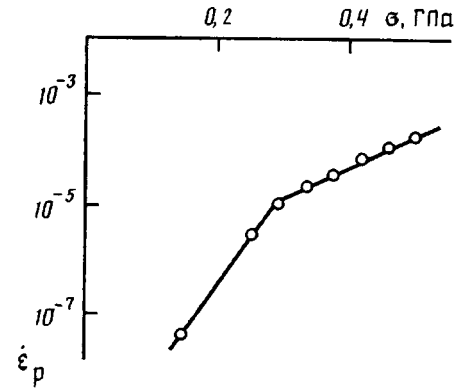

Рис. 3. Зависимость скорости деформации на плато $\dot{\varepsilon}_p$ от напряжения σ

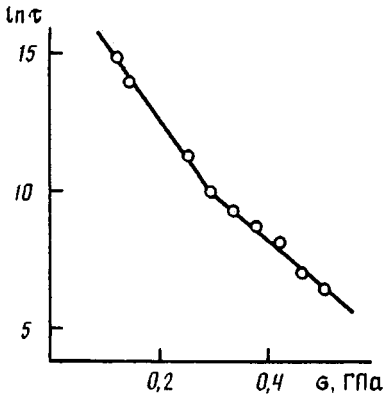

Рис. 4. Зависимость времени до разрыва образца τ от напряжения σ

где ΔU и V — энергия активации и активационный объем соответственно, $\dot{\varepsilon}_0$ — постоянный коэффициент. Наклон зависимости логарифма скорости на плато при постоянной температуре определяется величиной V [2]. На рис. 3 видны два участка линейной зависимости с разными наклонами, т. е. для интерпретации этих данных недостаточно одного активационного процесса. Как уже предлагалось в работе [3], необходимо рассмотреть два активационных процесса, включенных параллельно и характеризуемых разными активационными объемами.

При малых нагрузках преобладает активационный процесс, характеризуемый объемом V_1, для которого во всем интервале использованных напряжений справедливо уравнение Эйринга в форме (1). Это обеспечивает линейную зависимость логарифма скорости деформации на плато от напряжения в образце при малых скоростях деформации. Второй процесс становится существенным лишь при больших скоростях растяжения, когда одновременно протекают оба процесса. Активационный объем V_2, характеризующий второй процесс, меньше, чем V_1, и допускает редукцию уравнения Эйринга лишь при больших напряжениях, что обеспечивает линейность второго участка графика, описывающего суперпозицию двух процессов, а также плавный переход между двумя линейными участками. В области больших σ этой модели соответствует следующее выражение [3]:

$$\sigma=(kT/V_{эф})\left[\ln\dot{\varepsilon}_p-\ln(\dot{\varepsilon}_{0\,эф}/2)+(\Delta U_{эф}/kT)\right], \qquad (2)$$

где

$$1/V_{эф}=1/V_1+1/V_2 \qquad (3)$$

$$\Delta U_{эф}=(\Delta U_1V_2+\Delta U_2V_1)/(V_1+V_2) \qquad (4)$$

$$\ln(\dot{\varepsilon}_{0\,эф}/2)=[\ln(\dot{\varepsilon}_{01}/2)V_2+\ln(\dot{\varepsilon}_{02}/2)V_1]/(V_1+V_2) \qquad (5)$$

Определив V_1 и $V_{эф}$ из наклонов первого и второго линейных участков графика (рис. 3) и пользуясь выражением (3), получили следующие значения активационного объема для двух процессов: $V_1=16{,}5\cdot10^{-29}$ м^3 и $V_2=7{,}4\cdot10^{-29}$ м^3. Значение активационного объема второго процесса хорошо согласуется с полученным в работе [3] соответствующим значением $V_2=10\cdot10^{-29}$ м^3 и объемом кристаллической ячейки ПЭ, равным $7{,}63\cdot10^{-29}$ м^3 [8], что свидетельствует в пользу предположения о том, что этот процесс связан с α-релаксацией и проскальзыванием цепей через кристаллит, в то время как значение V_1 характеризует процесс скольжения цепей в менее упорядоченных межфибриллярных и межкристаллитных областях.

В работе [9] также определяли активационный объем для процесса ползучести на образцах, аналогичных нашим. Полученные в работе [9] значения $(6-8)\cdot10^{-29}$ м^3 хорошо согласуются с определенными нами значениями V_2, что вполне понятно, так как используемый авторами интервал скоростей растяжения соответствует как раз той области $\dot{\varepsilon}_p$,

где основную роль играет второй процесс. Поскольку в работе [9] не учитывали первый процесс, были получены несколько заниженные величины по сравнению с истинными значениями V_2 для указанных образцов, но ввиду того, что в данной области $\dot{\varepsilon}_p$ первый процесс играет незначительную роль, это расхождение невелико.

Однако значение активационного объема V_1, характеризующего первый процесс, значительно меньше полученных в работе [3] величин $V_1=(26-58)\cdot10^{-29}$ м^3. Следуя предположению о том, что первый активационный процесс связан с проскальзыванием (течением) макромолекул в некристаллических областях [3], можно заключить, что полученный нами образец имеет более совершенную структуру некристаллических областей, чем исследованные в работе [3] мононити.

Результаты измерений долговечности для исследуемых пленочных нитей представлены на рис. 4 в виде зависимости логарифма времени до разрыва τ, взятого в секундах, от приложенного напряжения в расчете на начальное сечение. Как и при определении логарифма скорости деформации на плато при разных нагрузках (рис. 3), зависимость $\ln\tau(\sigma)$ представляет собой совокупность двух линейных логарифмических зависимостей. Обычно подобные зависимости описываются формулой Журкова [10]

$$\tau=\tau_0\exp[(U_0-\gamma\sigma)/(kT)], \qquad (6)$$

где U_0 — энергия активации разрушения, γ — флуктуационный объем с учетом неравномерности нагружения связей, τ_0 — предэкспоненциальный множитель.

Наличие двух линейных участков позволяет предположить существование двух механизмов разрушения. По аналогии с двумя механизмами ползучести им отвечают разные значения флуктуационного объема и энергии активации разрушения. При малых напряжениях превалирует первый механизм разрушения, и процесс может быть описан модифицированной формулой (6)

$$\sigma=(kT/\gamma)/[\ln\tau_0+(U_0/kT)-\ln\tau] \qquad (7)$$

При больших напряжениях становится существенным действие второго механизма. Так как эти механизмы включены параллельно, можно описать процесс разрушения выражением, аналогичным формуле (2),

$$\sigma=(kT/\gamma_1)[\ln\tau_{01}+(U_{01}/kT)-\ln\tau]+ \\ +(kT/\gamma_2)[\ln\tau_{02}+(U_{02}/kT)-\ln\tau], \qquad (8)$$

где индексы «1» и «2» относятся к соответствующим величинам для первого и второго процессов. Интервал напряжений, в котором является превалирующим тот или другой процесс, определяется значениями U_0 и τ_0 для каждого процесса.

Для первого процесса при малых напряжениях справедливо

$$\sigma=(kT/\gamma_1)(\ln\tau_{01}+(U_{01}/kT)-\ln\tau), \qquad (9)$$

что дает возможность из наклона первого линейного участка определить $\gamma_1=11{,}6\cdot10^{-29}$ м^3. Для второго линейного участка зависимости можно записать

$$\sigma=(kT/\gamma_{эф})[\ln\tau_{0\,эф}+(U_{0\,эф}/kT)-\ln\tau], \qquad (10)$$

где

$$1/\gamma_{эф}=1/\gamma_1+1/\gamma_2 \qquad (11)$$

$$U_{0\,эф}=(U_{01}\gamma_2+U_{02}\gamma_1)/(\gamma_1+\gamma_2) \qquad (12)$$

$$\ln\tau_{0\,эф}=(\ln\tau_{01}\gamma_2+\ln\tau_{02}\gamma_1)/(\gamma_1+\gamma_2) \qquad (13)$$

Эти выражения позволяют определить $\gamma_{эф}$ из наклона второго линейного участка. Из формулы (11) нашли $\gamma_2=17{,}7\cdot10^{-29}$ м^3.

Не располагая возможностью провести измерения при разных температурах, мы не могли определить независимо τ_0 и U_0, однако с помощью полученных данных можно оценить U_0, если принять $\tau_0=10^{-13}$ [10]. Тогда расчеты дают $U_{01}=120$ кДж/моль, а $U_{02}=[U_{0\,эф}(\gamma_1+\gamma_2)-\gamma_2U_{01}]/\gamma_1=$

=100 кДж/моль. Авторы работы [9] приводят U_0=110 кДж/моль, но поскольку в работе [9] не разделяются два процесса, это значение есть не что иное, как $U_{0\,эф}$, которое полностью совпадает с полученным из наших данных с помощью предложенной оценки значением 111 кДж/моль.

Следует отметить, что точка перехода между двумя режимами деформации и для ползучести, и для долговечности соответствует одному и тому же значению σ=0,3 ГПа, что составляет одну треть от разрывного напряжения для исследуемого образца. Это несомненно указывает на связь между механизмами ползучести и разрушения. Однако в отличие от результатов экспериментов по исследованию ползучести в эксперименте по долговечности γ_2 для процесса при больших нагрузках оказалась больше, чем γ_1. Для объяснения этого факта воспользуемся представлениями о структуре высокоориентированных систем из гибкоцепных кристаллизующихся полимеров как состоящих из фибрилл, в которых чередуются кристаллические и аморфные участки, и расположенных в межфибриллярных промежутках развернутых частично напряженных проходных молекул, вытянутых преимущественно в направлении, параллельном оси фибриллы [11].

В соответствии с концепцией Журкова [10] при нагружении образца в нем перераспределяется нагрузка на отдельных цепях, некоторые из них становятся перенапряженными и терпят разрыв. Этот процесс приводит к накоплению дефектов и в результате – к разрушению образца. Такое перераспределение осуществляется в процессе течения под нагрузкой, причем при малых нагрузках происходит главным образом скольжение фибрилл и межфибриллярных цепей относительно друг друга, так что накопление дефектов имеет место только в некристаллических областях, чему соответствует флуктуационный объем, характеризуемый γ_1. При больших нагрузках происходит проскальзывание цепей через кристаллические участки, скольжение вдоль кристаллических плоскостей и раскол кристаллитов, поэтому процесс разрушения распространяется на участки цепей, первоначально входившие в кристаллиты, что и вызывает увеличение флуктуационного объема, характеризуемого γ_2.

Таким образом, и процесс ползучести, и процесс разрушения локализуются при малых нагрузках в неупорядоченных областях, а при больших нагрузках захватывают и кристаллические области, причем переход между этими двумя режимами имеет место при одинаковых значениях нагрузки (рис. 3 и 4). Однако следует отметить, что изменение параметров, характеризующих флуктуационный объем, при этом переходе носит различный характер в силу различия существа процессов ползучести и разрушения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilding M. A., Ward I. M.* // Polymer. 1978. V. 19. № 8. P. 969.
2. *Wilding M. A., Ward I. M.* // Polymer. 1981. V. 22. № 7. P. 870.
3. *Ward I. M., Wilding M. A.* // J. Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 961.
4. *Стрельцес Б. В., Федоров В. В., Рудакас П. П., Ельяшевич Г. К., Коржавин Л. Н.* // Хим. волокна. 1989. № 1. С. 31.
5. *Ельяшевич Г. К., Стрельцес Б. В., Карпов Е. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ро Е. А., Розова Е. Ю.* // V Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 2. Калинин, 1990. С. 127.
6. *Sherby O. D., Dorn J. E.* // J. Mech. Phys. Solids. 1956. № 6. P. 145.
7. *Eiring H.* // J. Chem. Phys. 1936. № 4. P. 283.
8. *Passaglia E., Khoury F.* // Polymer. 1984. V. 25. № 5. P. 631.
9. *Каминский В. Н., Гордеев С. А., Исаева В. И., Ро Е. А., Дьячков А. Н.* // V Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1990. С. 39.
10. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* // Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
11. *Leung W. P., Choy C. L., Nakagawa K., Konaka T.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 11. P. 2059.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15.10.90

Ye. A. Karpov, A. E. Bitskii, B. V. Strel'tses,
G. K. Yel'yashevich

CREEP AND DURABILITY OF HIGH-ORIENTED POLYETHYLENE FILM FILAMENTS

Summary

Creep and durability of the high-oriented HDPE film filament have been studied at room temperature. In the wide stresses range the dependence of the strain rate on the relative elongation trends to the plateau. Below some definite stress value the creep is practically absent. The dependences of the strain rate on the plateau and of the time before rupture on the stress point out the existence of two mechanisms of the creep and fracture. The parameters of the model describing both creep mechanisms are calculated. The analogous model of the fracture process is proposed and its parameters are evaluated. These processes and their characteristic parameters are compared.