

УДК 541.64:539.3

**НЕЗАВЕРШЕННЫЕ ПОЛОСЫ СБРОСА
В ПРЕДЕЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

*Перцев Н. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П.,
Пельцбаяэр З.*

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено множественное возникновение незавершенных полос сброса при изгибе фибрillлярных нитей высокоориентированного ПЭ высокой плотности. Винтовой фронт заторможенной полосы имеет острый профиль, по форме близкий к клиновидному (угол раскрытия клина в ПЭ $2\alpha=8-10^\circ$), а краевой фронт характеризуется формированием перед основной полосой нескольких отделенных от нее дискретных областей сброса. Построена континуальная модель винтового фронта, которая включает два диполя специальных дислокаций Сомилианы, и рассчитаны поля внутренних напряжений. Результаты применены для анализа устойчивости формы профилей вершин незавершенных полос сброса. Наблюдаемое экспериментально различие формы винтового и краевого фронта обусловлено существенно разным видом распределения касательных напряжений вблизи этих фронтов.

В ориентированных полимерах полосы сброса — типичные нарушения структуры. Они возникают как при деформировании, так и непосредственно в процессе создания материалов при ориентационной вытяжке. Экспериментально сбросообразование наблюдается в широком спектре условий нагружения: при одноосном сжатии [1–3], растяжении [4–8], сдвиге [9], кручении [10] и изгибе [11]. В определенных случаях полосы сброса могут быть также дефектами роста, формирующими при кристаллизации [12, 13]. Существенно большая по сравнению с низкомолекулярными кристаллами распространенность явления сбросообразования в ориентированных полимерах обусловлена, как показано в работах [14, 15], наличием у этих материалов пластической и сильной упругой анизотропии, подавляющей процессы простого скольжения.

Появление в полимере макроскопических дефектов в виде полос сброса существенно изменяет их механические свойства. Так, например, в работе [8] было показано, что из-за резкого изгиба на границах полос сброса микрофибриллы разрушаются и в этих местах создается высокая локальная концентрация субмикроскопических разрывов сплошности. Наличие таких очагов разрушения ускоряет и облегчает прорастание магистральной трещины, что приводит к прекращению ориентационной вытяжки и останавливает ориентационное упрочнение материала. В работе [1] также отмечается образование трещин при пересечении полос друг с другом. Заметная потеря прочности на разрыв наблюдается после изгиба ультраориентированных фибрillлярных нитей ПЭ высокой плотности (ПЭВП), получаемых по методу Пеннингса [16]. Эту потерю прочности также можно, как полагают авторы работы [17], отнести за счет создания очагов разрушения по границам, возникших при изгибе полос сброса. Портер [18] указывал на невозможность дальнейшего растяжения высокоориентированных капиллярных образцов из-за образования деформационных полос.

Изложенные факты указывают на необходимость детального изучения влияния сбросообразования на деформационно-прочностные характеристики ориентированных полимеров.

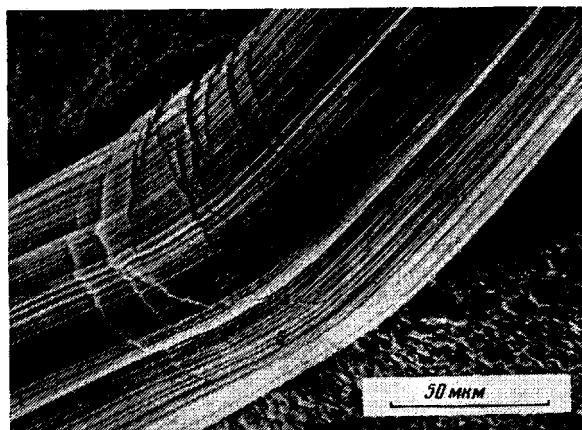


Рис. 1. Сканирующая микрография изогнутого участка фибриллярной нити ультравысокомодульного ПЭВП с полосами сброса: А – область сжимающих напряжений; Б – область, где сжимающие напряжения уменьшаются до нуля

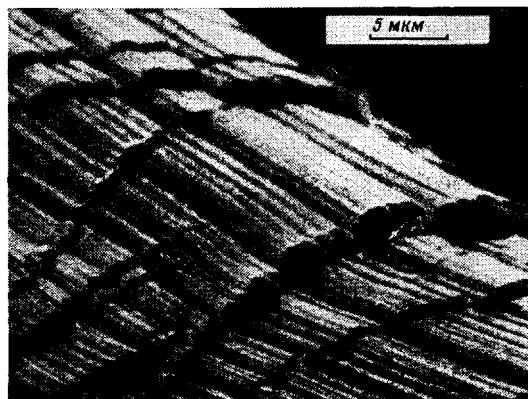


Рис. 2. Увеличенное изображение участка А (рис. 1). Стрелкой показано направление вектора сброса D

Обычно подобные исследования проводят в условиях, когда материал содержит полосы, уже распространившиеся через все сечение образца и не создающие вследствие этого дальнодействующих напряжений. В то же время особенно важную роль в протекании процесса разрушения должны играть именно незавершенные полосы сброса, поскольку они ограничены фронтами, являющимися мощными источниками дальнодействующих внутренних напряжений [15]. Такие заторможенные внутри материала полосы можно видеть на электронных микрографиях, приведенных в работах [3, 6], однако параметры полос не исследованы.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение структурных характеристик незавершенных полос сброса в образцах высокоориентированного ПЭВП и теоретический анализ полученных результатов с позиций дисклинационно-дислокационной теории сбросообразования [14, 15, 19, 20].

Образцы ПЭВП с $M=1,5 \cdot 10^6$ кристаллизовали по методу Пеннингса [16] из 0,5%-ного раствора в ксиоле при 109° в сдвиговом поле, создаваемом вращением двух коаксиальных цилиндров, а затем подвергали их ориентационной вытяжке при $130-150^\circ$ в несколько стадий. В результате получали тонкие нити, обладающие высокой степенью ориентации макромолекул вдоль оси нити и сильной упругой анизотропией. Предел прочности вдоль направления длинной оси нити составлял 5,5 ГПа и начальный модуль 120 ГПа. По-видимому, в таких образцах аморфная прослойка уже теряет свои высокомодульные свойства.

Для получения незавершенных полос сброса применяли метод изгиба, который

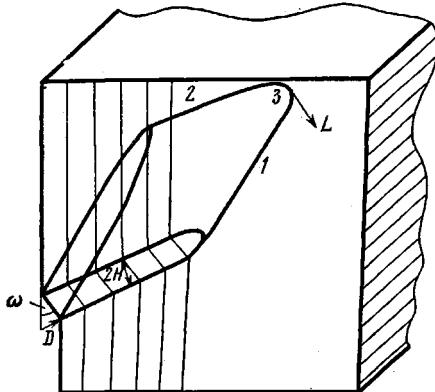


Рис. 3. Схематическое изображение элемента полимера, содержащего незавершенную полосу сброса. Показаны участки краевого (1), винтового (2) и смешанного (3) фронтов. На передней грани показан профиль краевого фронта (дискретные области не изображены), а на левой — профиль винтового фронта ($L \parallel D$). $2H$ — толщина полосы, ω — угол изгиба макромолекул.

позволяет вследствие неоднородности напряженного состояния затормозить распространение полос сброса внутри образца. Полосы сброса образуются в области сжатия, а их развитие тормозится при переходе в зону растягивающих усилий.

Участки фибрillлярных нитей с образовавшимися в них полосами сброса напыляли тонким слоем золота и изучали в сканирующем микроскопе.

На рис. 1 показан общий вид части образца, находящейся в зоне изгиба. Электронная микрофотография демонстрирует множественное образование полос сброса толщиной $\sim 1,5\text{--}3$ мкм. Наблюдаемая форма полос свидетельствует о том, что они зарождаются в области максимальных сжимающих напряжений и развиваются по направлению к оси волокна, где напряжения спадают до нуля (соответственно области А и Б на рис. 1). Отдельная полоса сброса, представляющая собой, как известно, зону, в которой материал развернут на некоторый угол ω относительно окружающего объема, создает ступеньку при выходе на поверхность образца. Такие ступеньки хорошо видны на рис. 2, сделанном при большем увеличении; их возникновение — следствие взаимного сдвига материала выше и ниже полосы. Величина сдвига описывается введенным в работах [19, 20] вектором сброса D , направление которого для обсуждаемых полос показано на рис. 2.

Полученные электронно-микроскопические данные показывают, что толщина сформировавшейся полосы сброса существенно меньше других ее размеров. Следовательно, можно считать, что фронт незавершенной полосы, схематически изображенный на рис. 3, представляет собой макроскопический линейный дефект. Очевидно, что свойства такого дефекта в первую очередь определяются ориентацией его линии по отношению к вектору сброса D . Как показано в работах [19, 20], вектор D при сбросообразовании играет роль, сходную с вектором Бюргерса для дислокаций. Поэтому по аналогии с теорией дислокаций будем называть перпендикулярный и параллельный вектору сброса фронты соответственно краевым и винтовым (рис. 3). Тогда при описании в этих терминах данных рис. 1 можно утверждать, что в зоне А видны следы движения винтовых фронтов, а вблизи области Б — следы краевых фронтов полос сброса.

Основной геометрической характеристикой фронта является его профиль (рис. 3).

Винтовой фронт, показанный при большом увеличении на рис. 4, имеет острый профиль, близкий по форме к клиновидному. Величина угла раскрытия клина 2α для полос в ПЭВП оказалась $\sim 8\text{--}10^\circ$. Близкое значение $2\alpha \approx 6^\circ$ получено нами при измерении угла раскрытия по микрофотографиям работы [3], в которой исследовали образование полос сброса при одноосном сжатии ориентированного ПЭНП. Следует также отметить, что в области сужения полосы вблизи винтового фронта угол изгиба макромолекул изменяется слабо и составляет $\sim 90^\circ$ (рис. 4).

Краевой фронт, как видно из рис. 5, характеризуется другой геометрией профиля. Если винтовой фронт сужается непрерывно, то в случае краевого фронта перед основной полосой возникает несколько отделенных от нее дискретных областей переориентации с постепенно уменьшающимися размерами (область С).

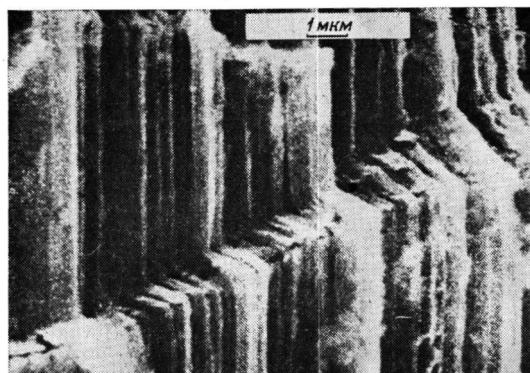


Рис. 4. Клиновидный профиль винтового фронта растущей полосы сброса в ультравысокомодульном ПЭ. Здесь и на рис. 5, 6 микрофотография получена в сканирующем электронном микроскопе

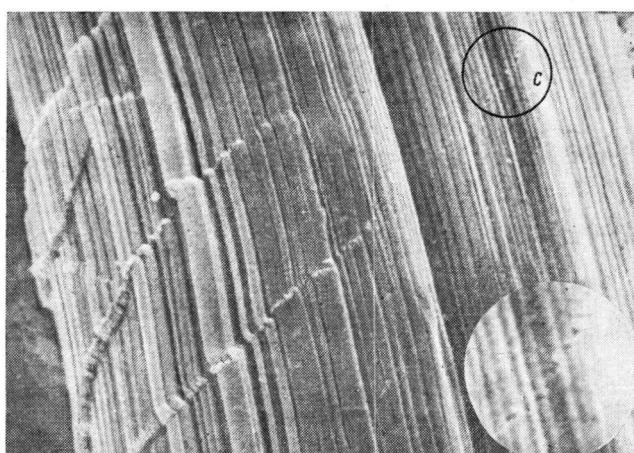


Рис. 5. Дискретные области переориентации перед основной полосой вблизи краевого фронта (область С)



Рис. 6. Следы движения винтовых фронтов полос сброса в ПЭ

Кроме того, из анализа электронно-микроскопических данных следует, что фронты рассматриваемых видов различаются и по характеру распространения в полимере. Как показывает сравнение рис. 5 и 6, винтовой фронт значительно легче, чем краевой, меняет направление своего движения. Описанное различие в динамическом поведении обусловлено тем, что

для краевого фронта существует выделенная плоскость, задаваемая вектором сброса D и его линией, в то время как у винтового фронта такой плоскости нет в силу условия $D \parallel L$. При этом винтовой фронт может перейти в новую плоскость движения (расположенную наклонно к исходной) без изменения вектора сброса D , а в случае краевого фронта выход из исходной плоскости возможен только при повороте вектора D ¹, что энергетически невыгодно, так как требует дополнительных затрат энергии.

Перейдем к теоретическому анализу полученных электронно-микроскопических данных о геометрии незавершенных полос сброса и к расчету полей напряжений, создаваемых фронтами в ориентированном полимере. При решении этих задач целесообразно рассматривать полимер как сплошную упругоанизотропную среду и моделировать фронты полос соответствующими дефектами такой среды.

Характер напряженного состояния вблизи незавершенной полосы сброса должен существенно зависеть от вида фронта и формы его профиля. Упругие свойства краевого фронта были изучены на основе континуальной дисклинационно-дислокационной модели, опубликованной ранее [19, 20]. Поэтому необходимо проанализировать только случай винтового фронта. Для моделирования этого типа фронта будут использованы представления о дефектах наиболее общего класса – дислокациях Сомилианы [21].

Рассмотрим вначале упрощенную модель полосы сброса, у которой винтовой фронт имеет прямоугольный профиль (плоский фронт, рис. 7, а). Анализ электронно-микроскопических данных о переориентации макромолекул внутри полосы показывает, что на поверхности фронта смещение точек материала скачкообразно изменяется на вектор d , величина которого линейно зависит от расстояния точки до границы полосы. Поэтому в качестве континуального аналога плоского винтового фронта необходимо взять диполь специальных дислокаций Сомилианы, условно изображенный на рис. 7, а². Дислокация Сомилианы рассматриваемого типа может быть введена в сплошную среду путем разреза по части плоскости xy (рис. 7, б), ограниченной линией дефекта (например, $x \geq -H$), и взаимного смещения его берегов на вектор $d(x, y) = \omega(-H-x)e_y$. С другой стороны, данный диполь аналогичен ограниченному скоплению винтовых дислокаций с постоянной линейной плотностью $1/\Delta$ и вектором Бюргерса $b_y = \omega\Delta$ (рис. 7, б).

Предложенная модель позволяет вычислить в континуальном приближении поля напряжений, создаваемые плоским винтовым фронтом. Ввиду сильной упругой анизотропии ориентированных полимеров расчеты напряженного состояния в принципе необходимо проводить в рамках анизотропной теории упругости. Однако, как показано в работе [14], упругие характеристики дефектов, ответственных за сбросообразование, можно вычислить с достаточной точностью, заменив полимер его изотропным аналогом с соответствующим эффективным модулем сдвига G . Поэтому тензор напряжений винтового фронта (диполя дислокаций Сомилианы) рассчитывали интегрированием известных выражений для полей винтовой дислокации в изотропной среде, и в системе координат на рис. 7, б его можно записать следующим образом:

$$\sigma_{xy}(x, z) = \frac{-G\omega}{2\pi} \left(\operatorname{arctg} \frac{H-x}{z} + \operatorname{arctg} \frac{H+x}{z} \right) \quad (1)$$

$$\sigma_{yz}(x, z) = \frac{G\omega}{4\pi} \ln \frac{(H+x)^2+z^2}{(H-x)^2+z^2} \quad (2)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xz} = 0 \quad (3)$$

Отметим, что напряжение σ_{xy} достигает экстремальных значений в плоскости $x=0$, а компонента σ_{yz} – на поверхностях $x=\pm\sqrt{H^2+z^2}$.

¹ Вектор сброса D по определению расположен в плоскости границы полосы (рис. 3).

² Этот результат может быть также получен с помощью микроскопической дисклинационно-дислокационной модели структуры полос сброса [20].

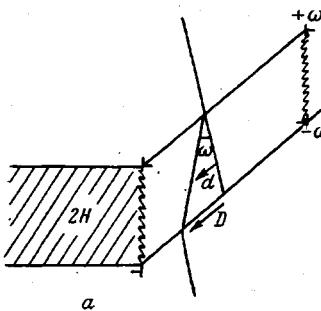
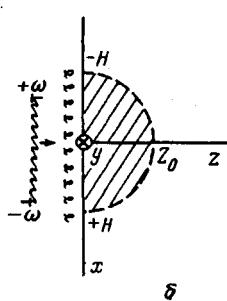


Рис. 7



б

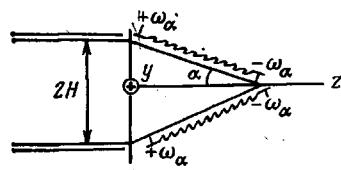


Рис. 8

Рис. 7. Схематическое изображение винтового фронта полосы сброса с прямоугольным профилем: а – континуальная модель фронта в виде диполя дислокаций Сомigliаны, линии дислокаций расположены на пересечении плоских границ полосы и поверхности фронта, $2H$ – толщина полосы; б – представление диполя дислокаций Сомigliаны мощностью ω в виде поверхностного распределения винтовых дислокаций; заштрихована зона, в которой напряжение σ_{xy} превышает значение $0,232 G\omega$

Рис. 8. Континуальная модель винтового фронта с клиновидным профилем (2α – угол раскрытия клина). Вектор сброса D расположен вдоль оси y

Найденный для случая плоского фронта тензор (1)–(3) позволяет также оценить напряжения на больших расстояниях от винтовых фронтов с любым другим профилем. В то же время анализ напряженного состояния вблизи незавершенной полосы можно провести только с помощью модели, учитывающей реальную форму ее вершины. Построим такую модель для винтового фронта клиновидной формы, который, как указывалось выше, достаточно хорошо аппроксимирует характер постепенного уменьшения толщины вершин наблюдаемых в эксперименте полос сброса. На основании данных рис. 4 будем считать, что угол разворота макромолекул в области вершины полосы постоянен и равен углу поворота ω всей переориентированной зоны. Тогда, используя модель плоского фронта, можно показать, что континуальным аналогом клиновидного фронта является система из двух диполей дислокаций Сомigliаны, залегающих на верхней и нижней сторонах клина (рис. 8). Дислокации Сомigliаны, входящие в эти диполи, принадлежат к тому же типу дислокаций, что и изображенные на рис. 7, б дефекты, но имеют другую величину мощности, равную $\omega_\alpha = \omega \sin \alpha$ (2α – угол раскрытия клина).

Из рис. 8 следует, что напряжения σ_{ij}^α клиновидного фронта могут быть вычислены с помощью рассмотренного выше тензора напряжений (1)–(3) диполя дислокаций Сомigliаны. Выполняя соответствующие преобразования координат и напряжений, получаем для определения единственных ненулевых компонент тензора σ_{ij}^α следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}^\alpha(x, z) = & \sin \alpha [\sigma_{xy}(x_1, z_1) + \sigma_{xy}(x_2, z_2)] - \\ & - \cos \alpha [\sigma_{yz}(x_1, z_1) - \sigma_{yz}(x_2, z_2)] \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{yz}^\alpha(x, z) = & \cos \alpha [\sigma_{xy}(x_1, z_1) - \sigma_{xy}(x_2, z_2)] + \\ & + \sin \alpha [\sigma_{yz}(x_1, z_1) + \sigma_{yz}(x_2, z_2)], \end{aligned} \quad (5)$$

где σ_{xy} и σ_{yz} – напряжения, описываемые формулами (1) и (2) после замены H на $H/2 \sin \alpha$ и ω на $\omega \sin \alpha$, а координаты x_1, z_1, x_2, z_2 равны

$$x_1 = (x + H/2) \sin \alpha + \left(z - \frac{H}{2} \operatorname{ctg} \alpha \right) \cos \alpha$$

$$z_1 = - \left(x + \frac{H}{2} \right) \cos \alpha + \left(z - \frac{H}{2} \operatorname{ctg} \alpha \right) \sin \alpha$$

$$x_2 = \left(x - \frac{H}{2} \right) \sin \alpha - \left(z - \frac{H}{2} \operatorname{ctg} \alpha \right) \cos \alpha$$

$$z_2 = \left(x - \frac{H}{2} \right) \cos \alpha + \left(z - \frac{H}{2} \operatorname{ctg} \alpha \right) \sin \alpha$$

Формулы (4), (5) необходимы для изучения зависимости распределения напряжений вблизи незавершенной полосы сброса от угла сужения α ее фронта.

Перейдем к анализу влияния вида напряженного состояния перед фронтом полосы на форму ее вершины. Для этого исследуем фронт с первоначально заданным профилем на устойчивость, т. е. рассмотрим возможность образования новых областей переориентации макромолекул под действием собственных напряжений данной полосы. Согласно результатам, полученным в работе [20], за образование сброса ответственны касательные напряжения σ_{xy} (в системе координат рис. 8). Поэтому в разгруженном материале устойчивыми будут только те фронты, напряжения которых всюду вне вершины полосы удовлетворяют неравенству $\sigma_{xy} < \tau^*$, где τ^* — критическое напряжение, необходимое для образования переориентированного микрообъема.

Количественные оценки проведем на примере плоского винтового фронта, пользуясь для критического напряжения значением $\tau^* = 0,232G\omega$, полученным в работе [15] при 0 К без учета влияния сил неупругого происхождения, препятствующих переориентации. Подставляя напряжение (1) в неравенство $\sigma_{xy} < 0,232G\omega$, можно показать, что плоский фронт неустойчив. Перед вершиной полосы существует область в виде половины цилиндра эллиптического сечения (рис. 7, б), в которой напряжения фронта достаточны для сбросообразования. При 0 К продольная полуось эллипса $Z_0 = 1,12 H$, с повышением температуры зоны дополнительной переориентации вытягивается вдоль оси z вследствие снижения τ^* [15]. Таким образом, вследствие процессов сбросообразования, инициируемых напряжениями незавершенной полосы, вершина с прямоугольным профилем должна самопроизвольно трансформироваться в непрерывно сужающуюся вершину, толщина которой уменьшается плавно. Это означает, что экспериментально можно наблюдать только полосы с винтовыми фронтами, сужающимися под достаточно малыми средними углами α . Этот вывод согласуется с результатами электронной микроскопии, представленными на рис. 4.

Аналогичное рассмотрение для случая краевого фронта полосы сброса, моделируемого диполем клиновых дисклинаций, было проведено ранее в работе [19]. Расчеты показали, что плоский краевой фронт также неустойчив, однако в отличие от винтового фронта область дополнительной переориентации отделена от полосы некоторым промежутком недеформированного материала. При критическом напряжении $\tau^* = 0,232\omega G$ эта переориентированная область имеет попеченные размеры $\sim 0,5 H$ и расположена на расстоянии H от вершины. Такая геометрия сброса обусловлена наличием зоны пониженных напряжений σ_{xy} в непосредственной близости от поверхности краевого фронта (дисклинационного диполя). Следовательно, устойчивость краевых фронтов обеспечивается не за счет монотонного уменьшения толщины полосы, а является следствием образования дискретной области сброса, отделенной от вершины. Появление в экспериментах (рис. 5) нескольких подобных областей можно связать с низкой величиной напряжения переориентации в ПЭ при комнатной температуре [15].

Таким образом, различие в форме профиля устойчивых винтовых и краевых фронтов оказывается обусловленным разным видом зависимостей напряжений σ_{xy} этих фронтов от координат, определяемым направлением вектора сброса D по отношению к линии границы незавершенной полосы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zaukelies D. A. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, № 9, p. 2797.
2. Озерин А. Н., Константинопольская М. Б., Зубов Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2511.
3. Attenburrow G. E., Basset D. C. J. Mater. Sci., 1979, v. 14, № 9, p. 2679.
4. Kurokawa M., Ban T. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 2, p. 971.
5. Занегин В. Д., Герасимов В. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1147.

6. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбауэр З. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2108.
7. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбауэр З. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 437.
8. Marickin V. A., Mjasnikova L. P., Pelzbauer Z. J. Macromolec. Sci. Phys., 1983, v. 22, № 1, p. 111.
9. Robertson R. E. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 7, p. 1315.
10. Hien N. V., Cooper S. L., Koutsky J. A. J. Macromolec. Sci. Phys., 1972, v. 6, № 2, p. 343.
11. Rose W., Meuerr Ch. J. Mater. Sci., 1981, v. 16, № 4, p. 883.
12. Geil P. H., Anderson F. R., Wunderlich B., Arakawa T. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 8, p. 3707.
13. Wunderlich B., Mellilo L. Makromolek. Chem., 1968, v. 118, № 1, p. 250.
14. Pertsev N. A., Vladimirov V. I. J. Mater. Sci. Letters, 1982, v. 1, № 4, p. 250.
15. Перцев Н. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1982. 16 с.
16. Pennings A. J. Macromolec. Chem. Suppl., 1979, v. 2, p. 99.
17. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ценке Д., Хирте Р., Вайгель П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 437.
18. Mead W. T., Desper C. R., Porter R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 1, p. 859.
19. Владимицов В. И., Перцев Н. А., Романов А. Е. В кн.: Физика и электроника твердого тела. Ижевск: Изд-во Удмуртского гос. ун-та 1981, вып. IV, с. 3.
20. Pertsev N. A., Romanov A. E., Vladimirov V. I. J. Mater. Sci., 1981, v. 16, № 8, p. 2084.
21. Эшеби Дж. Континальная теория дислокаций. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 247 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН ССР

Поступила в редакцию
21.XI.1983

UNCOMPLETED KINK BANDS IN TOTALLY ORIENTED HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Pertsev N. A., Marikhin V. A., Myasnikova L. P.,
Pelzbauer Z.

Summary

The multiple appearance of uncompleted kink bands at bending of fibrillar filaments of HDPE has been observed by scanning electron microscopy method. The screw front of the retarded band has the sharp profile close to the cline-like one (the angle of opening $2\alpha=8-10^\circ$), while the border front is characterized by formation before the main band some discrete kink domains. The continual model of the screw front is proposed including two dipoles of special Somilian dislocations and the fields of internal stresses are calculated. The results are applied to analysis of stability of the shape of vertex profiles of uncompleted kink bands. The experimentally observed difference of the shape of the screw and border fronts is due to the essentially different type of distribution of tangent stresses near these fronts.