

0-790397

на правах рукописи

**ТЮНЬКИН ИГОРЬ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ**

**ВЛИЯНИЕ МАЛОЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ НА  
МЕХАНИЗМ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва - 2011

Диссертационная работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН

Научный руководитель:	Доктор физико-математических наук <b>Баженов Сергей Леонидович</b>
Официальные оппоненты:	Доктор физико-математических наук, <b>Дубровский Сергей Александрович</b>
	Доктор химических наук, профессор <b>Разумовская Ирина Васильевна</b>
Ведущая организация:	Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

Защита состоится 24 ноября в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.012.01 в Учреждении Российской академии наук Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; с текстом автореферата – на сайте Высшей Аттестационной Комиссии по адресу <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан 24 10 2011г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000662924

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.012.01  
кандидат химических наук

Т.А. Ладыгина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Несмотря на значительный объем исследований о влиянии ориентации на свойства полимеров, основное внимание в них уделялось высоким степеням ориентации с целью получения высокопрочных волокон и плёнок. Однако уже малые степени ориентации позволяют эффективно бороться с хрупкостью полимеров и композиционных материалов на их основе. Хрупкое разрушение полимеров и композитов происходит при малых деформациях (10-15%), что существенно ограничивает области их применения. Причинами хрупкого разрушения полимеров могут служить образование крейзов, нестабильное распространение шейки, пониженная температура деформирования и т.д.

В зависимости от характера деформирования матрицы наблюдаются два принципиально различных типа поведения наполненных композитов. В наполненных полимерах, деформирующихся без образования шейки, например, каучуке, политетрафторэтилене (ПТФЭ) или сверхвысокомолекулярном полиэтилене (СВМПЭ) при увеличении концентрации наполнителя деформация при разрыве снижается постепенно, но материал остается пластичным и сохраняет способность к большим удлинениям. Совершенно иначе ведут себя наполненные полимеры, деформирующиеся путем распространения шейки, например, полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и т.д. В них при некоторой критической степени наполнения происходит переход к хрупкому разрушению.

Таким образом, для борьбы с хрупкостью полимеров и композитов необходимо устранить причины, приводящие к раннему разрушению (образование крейзов, нестабильное распространение шейки, образование шейки в матрице). Со всеми этими причинами можно бороться с помощью предварительной ориентации.

Отдельной задачей является разработка метода получения истинных деформационных кривых для полимеров, деформирующихся с образованием шейки.

В данной работе подробно исследовано влияние малых степеней ориентации на деформационное поведение полимеров и композитов, при этом подробно рассматривалось влияние на основные механико-прочностные характеристики, обуславливающие тип деформации. Изучено влияние ориентации на крейзинг, служащий причиной хрупкого разрушения материалов, а также рассмотрено поведение ориентированных композитов.

**Цель работы.** Основная цель работы заключалась в исследовании влияния малых степеней предварительной ориентации и, в частности, прокатки на деформационное поведение полимеров и композиционных материалов на их основе.

В соответствии с поставленными целями работы сформулированы следующие задачи:

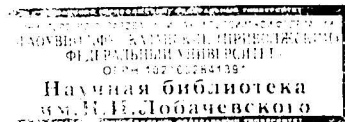
- исследовать влияние малых степеней предварительной ориентации на основные механико-прочностные свойства полимеров, определяющие тип деформационного поведения;

- изучить влияние малых степеней предварительной ориентации на крейзинг – одну из основных причин хрупкого разрушения полимеров и композитов.

- рассмотреть влияние малых степеней предварительной ориентации на поведение дисперсно-наполненных композиционных материалов.

**Научная новизна работы.** Рассмотрено влияние малых степеней предварительной ориентации на деформационное поведение полимеров и композитов на их основе.

1. Показано, что при степенях предварительной ориентации (прокатки) менее 1,5 верхний предел текучести (инженерный и истинный) практически не изменяется.



2. Разработан новый метод получения деформационных кривых, описывающих зависимость истинного напряжения от деформации (истинной или инженерной) для полимеров, деформирующихся с образованием шейки.

3. Предложено объяснение причины перехода от разрушения в процессе распространения шейки к устойчивому распространению шейки и разрушению при однородном деформировании после предварительной ориентации.

4. Показано, что при увеличении степени ориентации наблюдается переход от крейзинга к деформированию с образованием шейки при деформации полимеров в адсорбционно-активных средах; увеличение активности среды приводит к увеличению необходимой степени ориентации. При этом при переходе наблюдается совмещение двух механизмов деформирования: в вершинах крейзов появляются системы микрополос сдвига, и рост крейзов останавливается.

5. Показано, что малые степени предварительной ориентации наполненных полимеров приводят к изменению механизма деформации от хрупкого к пластичному за счет подавления крейзинга. В полимерах, разрушающихся на стадии распространения шейки, хрупкость композитов подавляется за счет перехода к стабильному распространению шейки.

**Практическая значимость работы.** Данная работа представляет практический интерес в связи с тем, что прокатка и предварительная ориентация полимеров и композитов на их основе позволяют эффективно подавлять хрупкое поведение материалов, существенно ограничивающее области их применения. В отличие от альтернативного метода увеличения молекулярной массы, позволяющего получать аналогичные результаты, данный метод не имеет технологических проблем, связанных с чрезмерно высокой вязкостью расплава. Для существенного улучшения свойств материала достаточна уже небольшая степень ориентации (1,5-2), легко реализуемая на практике.

Предложенный новый метод получения истинных деформационных кривых позволяет корректно получать деформационные кривые в координатах истинное напряжение – истинная деформация для полимеров, деформирующихся с образованием шейки.

**Личный вклад автора.** Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения эксперимента до обсуждения и оформления полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2010» (Москва, 2010), на IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007), на Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2010), на III Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры 2004» (Москва, 2004), на 11 Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2004).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 10 печатных работах, включая 3 статьи в журналах и 7 тезисов конференций, список которых приведен в автореферате.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 основных глав, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 170 страницах, включая 86 рисунков. Список литературы состоит из 129 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы и указаны ее цель и задачи.

**Глава 1** является литературным обзором, в котором приведены и обобщены данные по исследованию деформирования полимерных материалов. Проведен анализ основных методов получения истинных деформационных кривых и результатов, полученных на их основе.

Рассмотрены механизм образования крейзинга в адсорбционно-активных средах и модели, описывающие образование и рост крейзов. Проанализированы деформационное поведение дисперсно-наполненных композиционных материалов, модели, описывающие их поведение. Описано влияние концентрации наполнителя на механико-прочностные характеристики композиционных материалов в связи с изменениями механизмов деформирования. Изучено влияние размера частиц наполнителя на деформационные свойства композитов. Исследована ориентация как метод модификации механических свойств полимера.

**Глава 2. Объекты и методы исследования.** В качестве объектов исследования использовались высокомолекулярный и низкомолекулярный полиэтилены высокой плотности (ПЭВП), аморфный и аморфно-кристаллический полиэтилентерефталат (ПЭТФ), ПЭ средней плотности, изотактический полипропилен (ПП), а также дисперсно-наполненные композиционные материалы на основе низкомолекулярного ПЭВП и ПП и частиц сшитого СКЭПТ в качестве наполнителя. Из гранул ПЭ и ПП прессовали пластины толщиной 0.8 мм под давлением 10 МПа при температуре 160-170°C. ПЭТФ использовался в виде неориентированных аморфных пленок толщиной 0.3 мм. Композиционный материал получали смешением компонентов в расплаве на одношнековом лабораторном экструдере.

Ориентацию образцов проводили тремя методами. Первым и основным методом ориентации была холодная прокатка. Пластины прокатывали при комнатной температуре на лабораторных вальцах между двумя валками, вращающимися со скоростью 0.1 м/с. Степень удлинения полимера при прокатке (степень прокатки  $\lambda_{пр}$ ) оценивали как отношение исходной толщины ( $d_0$ ) к толщине прокатанной пластины ( $d$ ). Во втором методе неориентированный образец аморфного ПЭТФ шириной 5 мм и толщиной 40 мкм помещали между двумя полуцилиндрами диаметром 12 мм из сплава свинец-алюминий 50/50. Цилиндр продавливали через головки с различным

выходным диаметром. Третьим методом ориентации пленок была одноосная вытяжка при температуре 80°C в термошкафе универсальной испытательной машины «Instron 1122».

Образцы в виде двусторонней лопатки с размером рабочей части 6x20 мм вырубали вдоль направления ориентации. Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине “Instron 4301” при скорости растяжения 10 мм/мин. Механические испытания с надрезом проводили с помощью испытательной мини-установки, позволяющей растягивать образец в поле оптического микроскопа Q × 3. Скорость растяжения равнялась 2 мм/мин.

Поверхность деформированных образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа “Hitachi S-520”, а также оптического микроскопа Карл-Цейсс (Иена). Величину двулучепреломления для образцов аморфного ПЭТФ определяли с помощью оптического микроскопа Карл-Цейсс (Иена), оборудованном поляризационной оптикой и компенсатором Берекса. Дифракцию рентгеновского излучения в больших углах снимали на приборе «Наностар» (Брюхер) с двухмерным координатным детектором на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении.

Построение деформационных кривых в координатах истинное напряжение  $\Sigma$  – истинная деформация  $\Phi$  осуществляли следующим образом: по оси абсцисс откладывали суммарную истинную деформацию, равную сумме истинной деформации предварительной прокатки ( $\ln \lambda_{\text{пр}}$ ) и истинной деформации растяжения ( $\ln \lambda$ ); по оси ординат – истинное напряжение, равное произведению инженерного напряжения ( $\sigma$ ) на степень вытяжки при растяжении ( $\lambda$ ). Огибающая кривая соответствует истинной деформационной кривой.

**Глава 3** посвящена исследованию влияния прокатки и предварительной деформации на ориентацию ПЭТФ и ПЭВП. Также дан ряд предварительных замечаний. Для определения влияния прокатки и предварительной вытяжки на значение степени ориентации применяли два

метода: двулучепреломление для образцов ПЭТФ и рассеяние рентгеновского излучения в больших углах для образцов ПЭВП.

Величина двулучепреломления пленок ПЭТФ возрастает от 0 до 0,16 при увеличении степени предварительной вытяжки полимера при  $80^{\circ}$  от 0 до 4,5. Это свидетельствует о том, что при растяжении образцов ПЭТФ выше  $T_{ст}$  происходит ориентация макромолекул вдоль направления вытяжки.

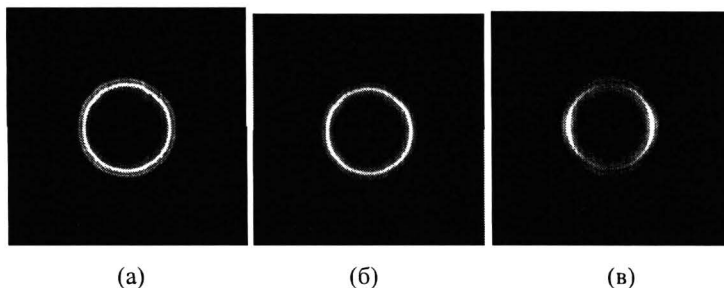


Рис. 1. Рентгенограммы образцов прокатанного высокомолекулярного ПЭВП. Степени прокатки  $\lambda_{пр} = 1$  (а); 1,3 (б); 2,1 (в).

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов высокомолекулярного ПЭВП при различных степенях прокатки. Видно, что в случае изотропного образца (рис. 1 а) интенсивность рассеянного света одинакова на экваторе и меридиане, что свидетельствует об отсутствии ориентации. Начиная с образца со степенью прокатки 1,3 (рис. 1 б), видно постепенное «стягивание» рефлексов к экватору - следствие ориентации. Дальнейшее увеличение степени прокатки приводит к уменьшению интенсивности на меридиане и росту на экваторе. Анализ азимутального распределения, взятого для интервала углов 22-26, показывает, что в изотропном полимере распределение интенсивности близко к константе при изменении угла. С увеличением степени прокатки растет интенсивность экваториального рефлекса и падает интенсивность меридионального, что свидетельствует об увеличении степени ориентации.

В главе 4 исследовано влияние ориентации на свойства ненаполненного полимера. Основной предпосылкой было, что переход между различными механизмами деформирования определяется соотношением между основными инженерными механико-прочностными характеристиками: верхним пределом текучести, нижним пределом текучести и прочностью. Механизм деформирования определяется минимальным из трёх перечисленных параметров. Если нижний предел текучести полимера меньше предела прочности и верхнего предела текучести, то распространяется шейка. Если прочность меньше верхнего и нижнего пределов текучести, материал ведёт себя хрупко. Если верхний предел текучести ниже прочности и нижнего предела текучести, реализуется однородное пластическое течение.

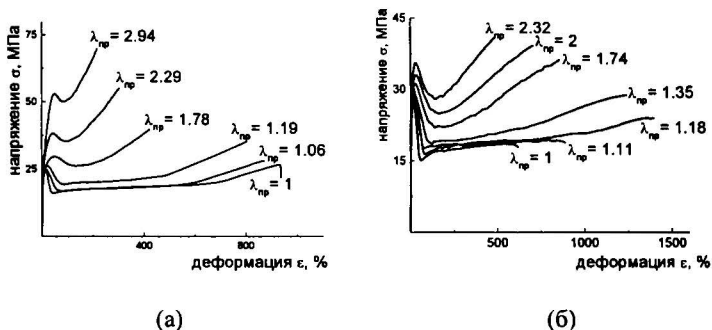


Рис. 2. Деформационные кривые инженерное напряжение  $\sigma$  – деформация  $\varepsilon$  предварительно прокатанных образцов высокомолекулярного ПЭВП (а), низкомолекулярного ПЭВП (б).

На рис. 2 представлены типичные диаграммы растяжения инженерное напряжение  $\sigma$  – деформация  $\varepsilon$  для неориентированных и предварительно прокатанных образцов ПЭВП. Неориентированный высокомолекулярный ПЭВП (рис. 2 а) деформируется с образованием шейки и разрушается на стадии деформационного упрочнения при деформации 900-1000%. Прокатанные образцы высокомолекулярного ПЭВП также деформируются с образованием шейки и разрушаются на стадии деформационного

упрочнения. Увеличение степени прокатки приводит к тому, что размер зоны перехода неориентированного полимера в шейку постепенно увеличивается, т.е. происходит делокализация шейки. Отметим, что поведение высокомолекулярного ПЭВП весьма типично для термопластичных полимеров. ПЭСП, ПП, аморфный и аморфно-кристаллический ПЭТФ вели себя аналогично. Неориентированный низкомолекулярный ПЭВП (рис. 2 б) деформируется с образованием шейки и разрушается в процессе её распространения. Это, так называемое, неустойчивое распространение шейки, которое является переходным от хрупкого к пластическому поведению материала. Особенностью этого разрушения является чрезвычайно высокий разброс деформации при разрыве различных образцов, который в данном случае варьируется от 120 до 600%. Распространение шейки ограничено дефектами (неоднородной толщиной, наличием дефектов и пр.). В этом случае предел прочности равен нижнему пределу текучести. В отличие от неориентированного образца, предварительно прокатанный до  $\lambda_{пр} = 1,18$  образец низкомолекулярного ПЭВП (кривая 3) разрушается на стадии деформационного упрочнения. Значения деформации при разрыве такого образца значительно выше за счет стабильного распространения шейки.

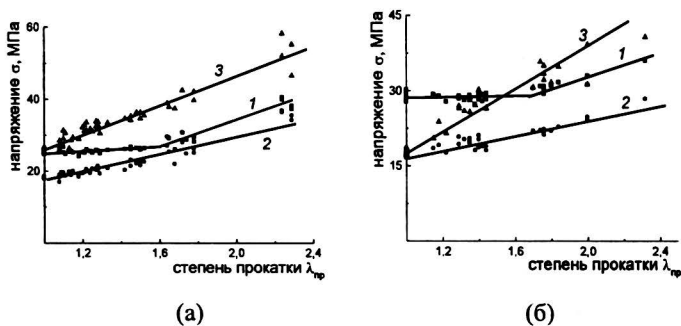


Рис. 3. Зависимости инженерных верхнего предела текучести (1), нижнего предела текучести (2) и предела прочности (3) от степени предварительной прокатки для образцов высокомолекулярного ПЭВП (а), низкомолекулярного ПЭВП (б).

Исследованные полимеры (ПЭВП, ПЭСП и аморфный ПЭТФ), за исключением аморфно-кристаллического ПЭТФ и ПП, ведут себя похожим образом. При увеличении степени прокатки  $\lambda_{пр}$  на рис. 3 наблюдается линейный рост нижнего предела текучести (кривая 2) и прочности (3), причем наклон зависимости нижнего предела текучести ниже, чем прочности. Инженерная прочность описывается формулой:

$$\sigma = \lambda_{пр} \sigma_0, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – прочность неориентированного материала. Истинная прочность полимера после прокатки незначительно снижается.

Верхний предел текучести (кривая 1) ведет себя иначе, чем прочность, и при низких степенях прокатки (до  $\lambda_{пр} = 1,5-1,6$ ) он практически не изменяется, а рост наблюдается лишь при дальнейшем увеличении  $\lambda_{пр}$ . Похожим образом ведут себя все исследованные полимеры, за исключением аморфно-кристаллического ПЭТФ и ПП. Их особенностью является некоторое снижение верхнего предела текучести при небольших степенях прокатки. Это так называемое истинное размягчение – эффект, противоположный деформационному упрочнению.

**Раздел 4.2** посвящен экспериментальному методу получения истинных деформационных кривых в координатах истинное напряжения  $\Sigma$  - истинная деформация  $\Phi$ .

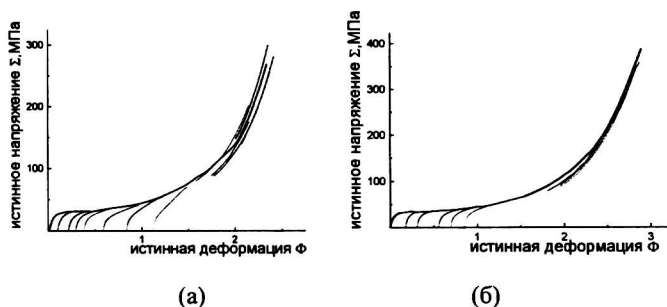


Рис. 4. Зависимость истинного напряжения  $\Sigma$  от истинной деформации  $\Phi$  для высокомолекулярного ПЭВП (а), низкомолекулярного ПЭВП (б) при различной степени прокатки.

На рис. 4 показаны зависимости истинного напряжения  $\Sigma$  от истинной деформации  $\Phi$  для неориентированных и ориентированных образцов ПЭВП. После начала пластического течения при малых деформациях истинное напряжение с точностью до разброса точек остается практически константой, а затем довольно резко возрастает. Исключениями являются ПП и аморфно-кристаллический ПЭТФ, у которых истинное напряжение сначала несколько снижается, что связано с истинным размягчением. Все кривые на стадии однородного деформирования после распространения шейки укладываются на единую кривую. Это означает, что предварительная прокатка и последующее растяжение образца в испытательной машине эквивалентны. Это позволяет с помощью прокатки исследовать поведение полимера при деформациях, соответствующих развитию шейки.

**Раздел 4.2.2** посвящен теоретическому расчету истинных деформационных кривых. Теоретические расчёты основывались на критерии Треска и модели, предложенной в работах [1-3]. Эта модель рассматривает в некоторой точке случайно ориентированные фрагменты полимерных цепей и учитывает возможность пластического течения. Предполагается, что скорость пластического течения определяется сдвиговой компонентой напряжения. После этого производится усреднение скорости пластического течения по всем возможным направлениям фрагментов макромолекул. Модель учитывает ориентацию полимерных цепей при упругих и пластических деформациях. В расчетах считалось, что при прокатке удлинение в направлении ориентации составляло  $\lambda_{пр}$ , изменение толщины плёнки  $1/\lambda_{пр}$ , а ширина плёнки не изменялась. Скорость пластического течения в теории описывалась формулой Эйринга [4].

Анализ полученных по этим моделям результатов показывает, что при небольших степенях предварительной ориентации предел текучести возрастает очень слабо (пропорционально  $\Phi^2$ ), оставаясь практически равным пределу текучести неориентированного полимера. При  $\Phi = 0.4$  приращение предела текучести составляет лишь 4%, что лежит в пределах

разброса экспериментальных данных. Таким образом, очень слабое деформационное упрочнение (рост предела текучести) является общим и вполне ожидаемым поведением полимеров.

Раздел 4.2.3. посвящен применению критерия Консидера к полученным ранее истинным деформационным кривым. Анализ зависимости истинного напряжения позволяет сделать вывод, что в пластичных полимерах неизбежно должна появляться шейка. Согласно [5], критерий образования локализованной шейки вследствие уменьшения сечения образца имеет вид:

$$\frac{d\Sigma}{d\Phi} = \Sigma \quad (3)$$

где  $\Sigma$  и  $\Phi$  – истинное напряжение и истинная деформация соответственно.

Графическое решение уравнения (3) известно как диаграмма Консидера [5]. Нулевой наклон зависимости истинного напряжения  $\Sigma$  от  $\Phi$  (при  $\Phi < 0.4$ ) означает, что в полимерах, в отличие от металлов, неизбежно должна появляться шейка. Это является их общей проблемой, приводящей к локализации пластического течения. Деформация в области образующейся шейки может достигать сотен процентов, что может инициировать разрушение, хотя макроскопическая деформация при этом может быть весьма низкой.

Исходя из критерия Консидера, невозможно объяснить причину более быстрого роста нижнего предела текучести по сравнению с прочностью при увеличении степени прокатки для полимеров, разрушающихся на стадии распространения шейки. Объяснить данное явление можно за счет учета локализации деформации и как следствие концентрации напряжения при распространении шейки. При растяжении изотропного образца с образованием шейки напряжение, необходимое для ее распространения, выше, чем рассчитано из диаграммы Консидера, так как коэффициент концентрации напряжения  $k$  больше единицы. Следовательно, теоретический наклон зависимости нижнего предела текучести от степени прокатки без

учета концентрации напряжения в этом случае будет меньше чем у прочности. По мере увеличения степени предварительной прокатки шейка становится все более размытой, что снижает коэффициент концентрации. Как следствие, наклон зависимости инженерного нижнего предела текучести от степени прокатки при малых степенях предварительной ориентации меньше чем у прочности.

В **главе 5** изучено влияние ориентации на свойства полимера при деформации в адсорбционно-активных средах. В качестве исследуемого полимера использовался аморфный ПЭТФ, который деформировали в пропаноле различных концентраций, гептане, этиленгликоле и  $CCl_4$ . Растяжение неориентированного образца ПЭТФ в активных жидкостях сопровождается образованием крейзов, при этом шейка не образуется, а пластическая деформация развивается за счет уширения крейзов (рис. 5).

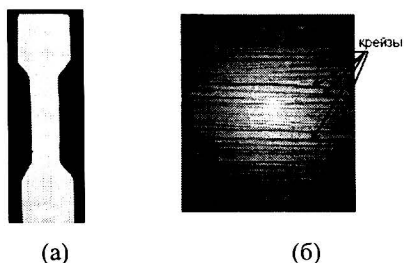


Рис. 5. а) внешний вид неориентированного образца ПЭТФ при деформации в растворе пропанола (1 моль/л), б) оптическая фотография крейзов в неориентированном образце ПЭТФ при деформации в растворе пропанола (1 моль/л) (увеличение 60).

Увеличение степени ориентации до значений  $\lambda_d = 1.5-1.6$  приводит к изменению механизма деформирования ПЭТФ. При высоких степенях ориентации ( $\lambda_d > 1.5-1.6$ ) в растворе н-пропанола крейзы не образуются, а пластическое течение происходит вследствие классического сдвигового течения и распространения шейки, как на воздухе (рис. 6).

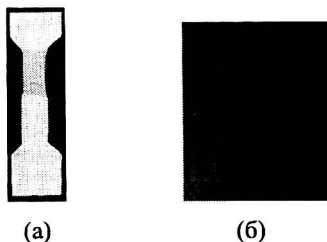


Рис. 6. а) внешний вид ориентированного (степень ориентации 1,8) образца ПЭТФ при деформации в растворе пропанола (1 моль/л), б) оптическая фотография поверхности ориентированного (степень ориентации 1,8) образца ПЭТФ при деформации в растворе пропанола (1 моль/л) (увеличении 60).

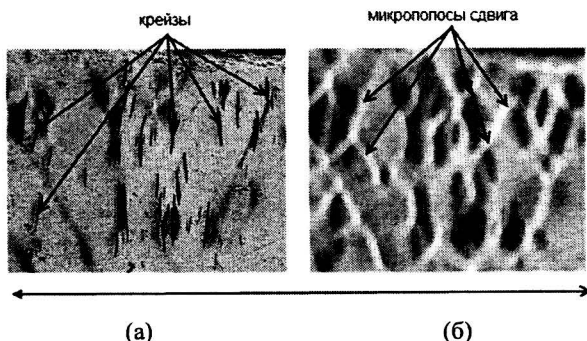


Рис. 7. Оптическая фотография образца предварительно ориентированного ПЭТФ ( $\lambda_d = 1.45$ ), растянутого в растворе н-пропанол-вода концентрацией 1 моль/л (стрелка указывает направление растяжения): фокусировка на крейзах (а), фокусировка на микрополосах сдвига (б).

В переходной области (степень предварительной вытяжки 1.4-1.6) наблюдается совмещение двух механизмов – сдвиговое течение и образование крейзов, которые не прорастают через все сечение образца (рис. 7).

**Раздел 5.2** посвящен исследованию механических свойств ориентированных образцов при деформации в жидкости. На рис. 8 приведена

зависимость верхнего предела текучести образцов, растягиваемых в различных средах от степени предварительной вытяжки  $\lambda_d$  (а) и прокатки  $\lambda_{пр}$  (б). Для сравнения приведена аналогичная зависимость предела текучести при растяжении на воздухе (кривая 1). Аналогичные зависимости для нижнего предела текучести приведены на рис. 9.

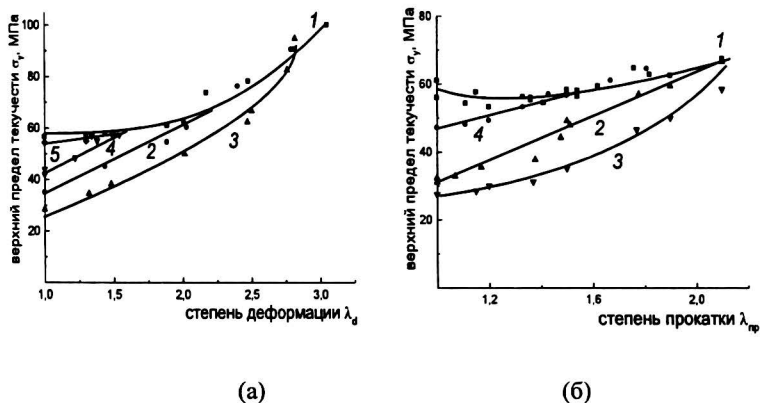


Рис. 8. Зависимость верхнего предела текучести ПЭТФ при его растяжении на воздухе (1), в гептане (2), н-пропаноле (3), растворе н-пропанола в воде (1моль/л) (4), в растворе н-пропанола в воде (0.25 моль/л) (5) от степени предварительной деформации полимера при  $80^\circ$  (а) и от степени прокатки (б).

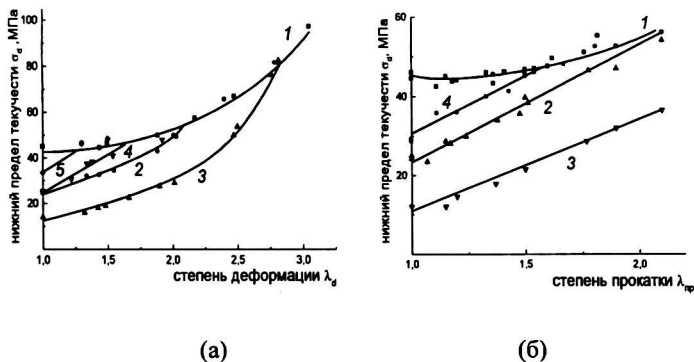


Рис. 9. Зависимость нижнего предела текучести ПЭТФ при его растяжении на воздухе (1), в гептане (2), н-пропаноле (3), растворе н-пропанола в воде (1 моль/л) (4), в растворе н-пропанола в воде (0.25 моль/л) (5) от степени предварительной деформации полимера при  $80^{\circ}$  (а), от степени прокатки (б).

При деформации в жидкости верхний предел текучести, а также нижний предел текучести (напряжение уширения крейзов) монотонно увеличиваются с ростом степени предварительной вытяжки. В отличие от деформации на воздухе, при растяжении в жидкости даже небольшая предварительная вытяжка или прокатка приводит к росту предела текучести. Из рис. 8 и 9 следует, что при увеличении активности жидкости зависимости пределов текучести от степени вытяжки (прокатки) для ПЭТФ смещаются в область более низких значений напряжений.

Из рис. 8 и 9 видно, что при увеличении степени вытяжки (прокатки) верхний предел текучести образцов ПЭТФ в растворах пропанола (кривые 4 и 5) приближается к пределу текучести полимера на воздухе. Эти кривые пересекаются приблизительно при значениях  $\lambda_d = 1.5$ . Как следствие, при  $\lambda_d = 1.5$  происходит изменение механизма деформирования, что описывалось ранее при визуальном наблюдении. То же самое происходит и для других

жидкостей (кривые 2 и 3), но при более высоких степенях предварительной вытяжки.

Таким образом, имеется два конкурирующих механизма пластического течения: 1) классическое сдвиговое течение полимера, приводящее к распространению шейки и 2) течение вследствие уширения крейзов. Отметим, что при крейзинге материал ведёт себя пластично только в активных жидкостях. «На воздухе» крейзинг обычно инициирует хрупкое разрушение. Для описания изменения механизма пластического течения применим подход, аналогичный схеме Иоффе для анализа хрупко-пластичного перехода в металлах. Каждый из двух механизмов пластического течения характеризуется своим критическим напряжением инициации. Пусть сдвиговое пластическое течение начинается при напряжении  $\sigma_y$ , а крейзинг - при напряжении  $\sigma_c$ . Течение начинается при достижении минимального критического напряжения ( $\sigma_y$  или  $\sigma_c$ ). Если  $\sigma_y < \sigma_c$ , инициируется сдвиговое течение. Если  $\sigma_c < \sigma_y$ , то развивается крейзинг.

В разделе 5.3 диаграмма Иоффе применяется для объяснения процесса «старения» ПС после прокатки, изученного в работе [6].

В **главе 6** исследовано влияние предварительной ориентации на механические свойства дисперсно-наполненных композиционных материалов. В качестве объектов исследования использовались композиционные материалы на основе низкомолекулярного ПЭВП и ПП и частиц сшитого СКЭПТ в качестве наполнителя.

В разделе 6.1.1 изучено влияние прокатки на механические свойства композитов на основе низкомолекулярного ПЭВП. На рис. 10 приведены кривые растяжения низконаполненного композита ( $V_n = 8$  об. %), предварительно прокатанного до разных величин  $\lambda_{пр}$ . Исходный низкомолекулярного ПЭВП, содержащий 8 об.% наполнителя, разрушается хрупко при небольших значениях предельного удлинения. Из рис. 10 видно, что предварительная прокатка приводит к резкому увеличению удлинения при разрыве наполненного низкомолекулярного ПЭВП (от ~10% до 600%).

Ориентированные композиты деформируются с образованием шейки, которая распространяется на всю рабочую часть образца, и разрушение материала происходит на третьем участке деформационной кривой. Отметим, что этот эффект наблюдается уже при небольших степенях прокатки (1.4 – 1.6).

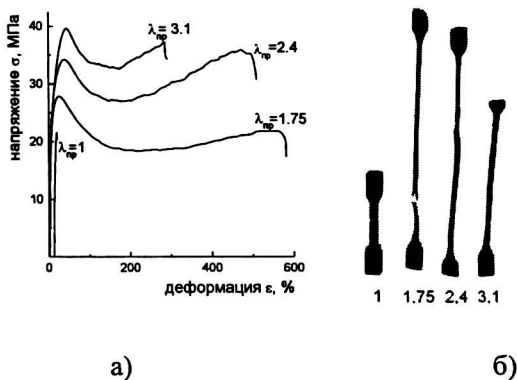


Рис. 10. Деформационные кривые прокатанных композитов низкомолекулярный ПЭВП – 8% СКЭПТ (цифры у кривых – степени прокатки), б) внешний вид разрушенных образцов.

**Раздел 6.1.2** посвящен микроскопическим исследованием деформации композитов на основе низкомолекулярного ПЭВП. На рис. 11 представлены оптические микрофотографии образцов разрушенных композитов низкомолекулярный ПЭВП – СКЭПТ, растянутых со скоростью 1 мм/мин. В этом случае вблизи частиц резины наблюдается образование крейзов, расположенных перпендикулярно направлению растяжения. Данные крейзы инициируют хрупкое разрушение композита при небольших удлинениях.

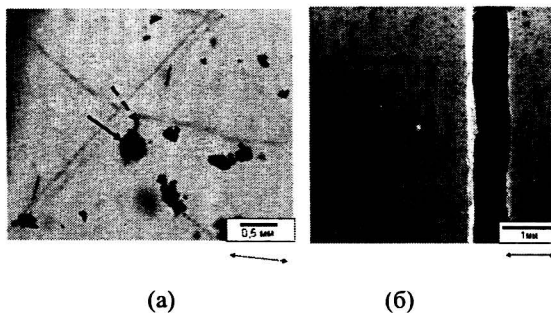


Рис. 11. а) Образование крейзов в процессе деформирования изотропных композитов на основе низкомолекулярного ПЭВП. Крупная частица резины, инициирующая крейз, указана односторонней сплошной стрелкой. Крейзы указаны односторонней пунктирной стрелкой. б) Внешний вид поверхности разрушенного образца.

При растяжении прокатанного материала до величин относительной деформации  $\sim 70-100\%$  частицы наполнителя деформируются вместе с полимерной матрицей, и не наблюдается образования трещин. Отметим, что эти значения деформации соответствуют достижению прокатанным материалом предела текучести и в образце начинает формироваться шейка. При формировании и распространении шейки в предварительно прокатанных образцах низкомолекулярного ПЭВП образуются т.н. овальные поры, обусловленные разрушением наполнителя или отслоением его от матрицы. В области сформировавшейся шейки эти поры сильно вытянуты вдоль оси растяжения. Процесс разрушения образцов низкомолекулярного ПЭВП, содержащих 17 % СКЭПТ происходит за счет прорастания ромбовидных (или т.н. «алмазных» пор) через поперечное сечение образца.

В разделе 6.1.3 изучено влияние прокатки на развитие трещины в низкомолекулярном ПЭВП. Для изучения поведения трещины на центральную часть образцов лезвием наносили поперечный надрез длиной 0.8–1 мм. На рис. 12 приведена зависимость критического раскрытия

трещины от степени прокатки. Видно, что уже при небольших степенях прокатки происходит резкое увеличение критического раскрытия трещины. При дальнейшем увеличении степени прокатки наблюдается более плавный рост величины критического раскрытия трещины.

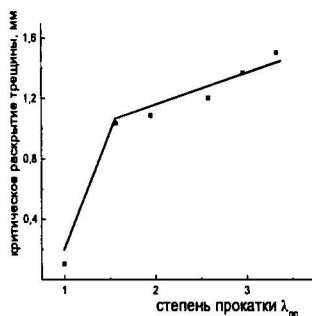


Рис. 12 Зависимость критического раскрытия трещины для образцов низкомолекулярного ПЭВП от степени прокатки.

**Раздел 6.2** посвящен исследованию влияния прокатки на свойства композитов ПП – резина. Была использована марка изотактического полипропилена, разрыв которого происходит на третьем участке кривой напряжение-деформация. Несмотря на это, введение небольшого количества наполнителя приводит к хрупкому разрушению композитов. Прокатанные композиционные материалы при этом деформируются пластично с образованием шейки.

Оптические исследования, представленные в **разделе 6.2.2**, показывают, что хрупкое разрушение таких композитов вызвано образованием крейзов, образующихся вблизи достаточно крупных частиц наполнителя. При деформировании предварительно прокатанных композитов ПП не наблюдается образования крейзов. При формировании и распространении шейки в прокатанном композите образуются поры, обусловленные разрушением или отслоением от матрицы частиц

наполнителя. Дальнейшее деформирование композита на третьем участке деформационной кривой осуществляется путем растяжения матрицы и удлинения образовавшихся пор.

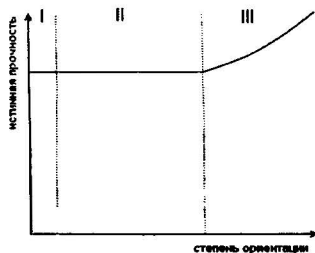


Рис. 13. Три области степеней ориентации.

Основным недостатком наполненных полимеров является их хрупкость. Наиболее эффективным способом подавления хрупкого разрушения является использование матрицы, деформирующейся при растяжении без локализации (образования шейки или крейзинга). Такими матрицами являются каучуки и сверхвысокомолекулярные полимеры типа СВМПЭ или ПТФЭ [7]. К сожалению, такие полимеры не перерабатываются по обычной «жидкой» и требуют порошковой технологии или полимеризации на частицах наполнителя. Подавлению шейки способствует также радиационная сшивка полимера. Эффективным способом подавления шейки является также предварительная ориентация и, в частности, прокатка полимера или композита. Следует отметить, что условно степени ориентации можно разделить на 3 области (рис. 13).

Третья область соответствует высоким степеням ориентации, которые превосходят степень вытяжки при разрыве неориентированного полимера. Такая ориентация возможна только при температуре около или выше температуры стеклования полимера. При этом увеличивается истинная прочность полимера. Её применяют для получения высокопрочных волокон и пленок и иногда называют «горячей вытяжкой». В первой области ( $\lambda < 1.5$ )

ориентация не приводит к увеличению верхнего предела текучести (он может даже несколько снижаться вследствие эффекта истинного размягчения), истинная прочность практически не изменяется, а инженерная прочность растёт пропорционально степени ориентации. Вторая область является промежуточной. В ней растёт предел текучести и, в отличие от первой области, ориентация явно проявляется. Истинная прочность при этом не растёт (может даже несколько снижаться). В первой и второй областях ориентация эффективно подавляет хрупкость полимеров и наполненных композитов. В частности, при этом подавляется крейзинг.

#### **Выводы по диссертации.**

1. Показано, что предварительная ориентация и, в частности, прокатка является эффективным методом борьбы с хрупким разрушением полимеров и наполненных композитов. Это объясняется рядом причин: 1) подавлением образования крейзов; 2) подавлением образования шейки в полимере; 3) большей скоростью роста прочности по сравнению с верхним пределом текучести при увеличении степени ориентации.
2. Выявлено, что для полимера, разрушающегося на стадии распространения шейки и, как следствие, к переходу от хрупкого к пластичному деформированию матрицы и композита при увеличении степени ориентации.
3. Определено, что предварительная ориентация подавляет крейзинг при деформации в активных средах и на воздухе. Крейзы, инициированные частицами в композитах при растяжении на воздухе, подавляются уже при малой ориентации.

### Список литературы

1. Ошмян В.Г. Анизотропная теория больших высокопластических деформаций полимеров // Высокомолек. соед. Б. 1995. - Т. 37. - № 1. - С. 154-160.
2. Ошмян В.Г., Моделирование влияния структуры кристаллического полимера на его деформационные свойства / Тиман С.А., Шамаев М.Ю. // Высокомолек. соед. А. - 2003. - Т. 45. - № 10. - С. 1699-1706.
3. Ritchie S.J.K. A model for the large-strain deformation of polyethylene // J. Mater.Sci. - 2000. - V. 35. - № 23. - P. 5829-5837.
4. Eyring H.I. Viscosity, Plasticity and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rate // J. Chem. Phys. - 1936. - V. 4. - P. 283-287.
5. Considere M. Die Anwendung von Eisen und Stahl bei Constructionen. Wien: Verlug von Carl Gerolds Sohn. - 1888. - 256 p.
6. Van Melick H.G.H., Kinetics of ageing and re-embrittlement of mechanically rejuvenated polystyrene / Govaert L.E., Raas B., Nauta W.J., Meijer H.E.H // Polymer. - 2003. - V. 44. - № 4. - P. 1171-1179.
7. Grinev V.G., Dielectric and mechanical properties of heat-conducting polymerization-filled composite materials based on polyolefins and aluminium / Kudinova O.I., Novokshonova L.A., Chmutin I.A., Shevchenko V.G. // Polymer Science. A. – 2004. - V. 46. - № 6. – P. 1037-1044.

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях:

1. Серенко О.А., Влияние прокатки на развитие трещины в полиэтилене высокой плотности / Тюнькин И.В., Ефимов А.В., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. – 2007. - Т. 49. - № 6. - С. 1035-1142.
2. Серенко О.А., Влияние температуры на деформационное поведение композитов на основе полиэтилена высокой плотности и частиц резины / Тюнькин И.В., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Ефимов А.В., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. Б. – 2008. - Т. 50. - № 5. - С. 911- 917.
3. Тюнькин И. В., Влияние ориентации на механизм деформирования полимеров / Баженов С. Л., Ефимов А. В., Кечекьян А. С., Тиман С. А // Высокомолек. соед. А. - 2011. - Т. 53. - № 8. - С. 1402-1414.
4. Тюнькин И.В., Свойства прокатанных композитов полиэтилен высокой плотности – резина / Базык Ф.К, Ефимов А.В., Серенко О.А, Баженов С.Л. // Тезисы устных и стендовых докладов Третьей Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры 2004». – Москва. – 2004. - Т. 2. - С. 306.
5. Тюнькин И.В., Влияние ориентации на механические свойства композитов полиэтилен высокой плотности – резина / Ефимов А.В., Базык Ф.К., Серенко О.А., Баженов С.Л. // Материалы 11 Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». - Яльчик. - 2004. - Раздел 7. - С. 291-295.
6. Тюнькин И.В., Влияние ориентации на механические свойства композитов полиэтилен высокой плотности – резина / Ефимов А.В., Базык Ф.К., Серенко О.А., Баженов С.Л. // Сборник тезисов докладов и сообщений 11 Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. – 2004. - С. 258.
7. Тюнькин И.В., Влияние прокатки на механические свойства композитов «полиэтилен высокой плотности – резина / Базык Ф.К., Серенко О.А., Баженов С.Л // Сборник тезисов конференции «Физико-химия полимеров». - Тверь. – 2005. - выпуск 11. – С. 26 – 30.
8. Тюнькин И.В., Влияние температуры на деформационное поведение композитов на основе полиэтилена высокой плотности и частиц резины / Ефимов А.В., Серенко О.А, Баженов С.Л. // Тезисы устных и стендовых докладов Четвертой Всероссийской Каргинской Конференции «Наука о полимерах 21 веку». – Москва. - 2007. - Т. 3. – С. 243.
9. Тюнькин И. В., Влияние ориентации на механизм деформирования полимеров / Баженов С. Л., Ефимов А. В., Кечекьян А. С., Тиман С. А. // Тезисы докладов Пятой Всероссийской Каргинской конференции. – Москва. - 2010. – С. 205.
10. Тюнькин И.В., Влияние ориентации на механизм деформирования полимеров / Баженов С.Л., Ефимов А.В., Тиман С.А., Кечекьян А.С. // Тезисы докладов Всероссийской школы-конференции для молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты». Москва. - 2010. - С. 106.

Подписано в печать: 19.10.2011

Заказ № 6068 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

