

УДК 539.3:541.68

## ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПРОЦЕССОВ ДИССИПАЦИИ ЭНЕРГИИ В УДАРНЫХ ИСПЫТАНИЯХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Г. В. Козлов, В. У. Новиков

Московский государственный открытый университет.  
Центр композиционных материалов, Москва, Россия

*Предложена модель для объяснения охрупчивания полимерных композитов, в которой наполнитель модифицирует структуру матрицы, при этом свойства композита определяются характеристиками такой матрицы. Показано, что причина охрупчивания в уменьшении степени локального порядка полимерной матрицы и увеличении размера критического структурного дефекта.*

Принято считать [1], что основным источником высокой ударной вязкости аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой (подобных полиэтиленам) является указанная структурная компонента. Однако этот вывод имеет достаточно умозрительные основания и не подкреплен какими-либо количественными оценками, что обусловлено отсутствием соответствующих моделей. Разрабатываемые в последние годы кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров [2, 3] и фрактальный анализ [4, 5] позволяют восполнить этот пробел в наших знаниях относительно поведения аморфно-кристаллических полимеров при механическом нагружении. В настоящей работе это сделано на примере образцов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), который является типичным представителем рассматриваемого класса полимеров.

Использован газофазный ПЭВП промышленного производства марки 273, ГОСТ 16338—85, имеющий степень кристалличности  $-0,687$  (измеренную по плотности образцов) и средневесовую молекулярную массу  $M_w = 15$  г/моль. Образцы для ударных испытаний согласно ГОСТ 4647—80 (типоразмер II) получены методом литья под давлением. Надрезы на образцы наносились лезвием острозаточенной бритвы. Длина надрезов  $a$  контролировалась упором в специальном приспособлении и изменялась в пределах  $0,5—1,5$  мм.

Ударные испытания по методике Шарпи выполнены при температурах 293, 313, 333 и 353 К на инструментированном приборе, позволяющем получить диаграмму нагрузка-время ( $P-t$ ). В свою очередь диаграммы  $P-t$  дают возможность осуществлять расчет модуля упругости  $E$  [6] и локального предела

текучести  $\sigma_T^{\text{лок}}$  [7]. Размер зон сдвиговой деформации ("губ сдвига") определен на поверхности разрушения образца с помощью оптического микроскопа Zeiss (точность + 10 мкм). Величину коэффициента Пуассона  $\mu$  определяли по результатам ударных испытаний согласно соотношению [3]:

$$\left[ \sigma_T^{\text{лок}} / E \right] = (1 - 2\mu) / 6(1 + \mu).$$

Параметры кластерной модели для ПЭВП (в частности долю расстеклованной рыхлоупакованной матрицы  $\varphi_{\text{рм}}$ ) определяли согласно модели [8], а фрактальную размерность участка цепи между молекулярными зацеплениями  $D$  — согласно методике [9].

Ранее было показано [10, 11], что структура аморфно-кристаллических полиэтиленов представлена областями дальнего порядка (кристаллитами) и аморфной фазой, которая в свою очередь состоит из областей локального порядка (кластеров) и рыхлоупакованной расстеклованной (при используемых в настоящей работе температурах испытаний  $T$ ) матрицы. В процессе механического нагружения происходит частичное плавление (разупорядочение) части кристаллитов [11]. В рамках фрактальной концепции пластичности было показано [4], что процесс текучести реализуется не во всем объеме полимерного образца, а только в его части, доля которой составляет  $(1-X)$  [4, 5, 11, 12]. Значение коэффициента Пуассона, деформированного до текучести полимера  $\mu_T$ , можно выразить как [4]:

$$\mu_T = \mu X + 0,5(1 - X), \quad (1)$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона упругодеформированного полимера. Для дальнейших оценок величина  $\mu_T$  была принята равной 0,41 [11].

Параметр  $X$  характеризует долю полимера, не участвующую в процессе текучести, а подвергающуюся упругой деформации. Для аморфно-кристаллического полимера при указанных выше  $T$  эта доля включает расстеклованную аморфную фазу и часть кристаллической фазы, которая подвергалась частичному механическому плавлению (разупорядочению) [11]. Другими словами, параметр  $X$  характеризует структурное состояние деформированного полимера. Для рассматриваемого ПЭВП степень кристалличности  $K_p = 0,687$  и, следовательно, доля аморфной фазы  $\varphi_a$  составляет  $1 - K_p = 0,313$ . Как показали оценки по уравнению (1), величина  $X$  в зависимости от длины надреза и температуры испытаний варьируется в пределах - 0,40—0,83, т. е. превышает  $\varphi_a$ . Поскольку процесс текучести в полимерах реализуется в плотноупакованных областях (кристаллитах и кластерах), то это означает необходимость разупорядочения некоторой части кристаллической фазы, долю которой  $X_{\text{кр}}$  можно определить как

$$X_{\text{кр}} = X - \varphi_a.$$

Такая разупорядоченная компонента структуры ПЭВП также может быть эффективным диссипатором энергии удара, и поэтому в качестве кандидатов на роль структурной компоненты, определяющей высокую пластичность ПЭВП в ударных испытаниях, можно предложить следующее: расстеклованную рыхлоупакованную матрицу аморфной фазы, чья доля равна  $\varphi_{\text{рм}}$ , разупорядоченную часть кристаллической фазы, чья доля равна  $X_{\text{кр}}$ , или их сумму с долей  $(\varphi_{\text{рм}} + X_{\text{кр}})$ .

Доля диссипируемой в процессе ударного нагружения энергии  $\eta$  может быть оценена следующим образом [13]:

$$\eta = 1 - k^{-\beta}, \quad (2)$$

$k$  — коэффициент автомодельности структуры полимера;

$\beta$  — дробная часть фрактальной размерности поверхности разрушения  $d_p$ , которая в свою очередь определяется как [14]

$$d_p = 10(1 + \mu) / (7 - 3\mu)$$

или

$$d_p = 2(1 + 4\mu) / (1 - 2\mu)$$

для квазихрупкого и вязкого типов разрушения, соответственно. Граница указанных типов разрушения определяется условием  $\mu = 0,35$  [14]. Как показано в работе [15], для полимеров  $k$  равен характеристическому отношению  $C_{\infty}$  (для ПЭВП равному 6,8 [16]), которое является показателем статистической жесткости цепи [13].

На рис. 1 приведены соотношения рассчитанных указанными способами величин  $\eta$  и  $\varphi_{рм}$ ,  $X_{кр}$  и  $(X_{кр} + \varphi_{рм})$  для образцов ПЭВП с острым надрезом в интервале  $T = 293-333$  К. Как можно видеть, увеличение доли любой из указанных компонент приводит к росту  $\eta$ , однако соотношение 1:1 получено только для  $(X_{кр} + \varphi_{рм})$ . Это соотношение полной диссипации энергии типично для каучука, который и является как расстеклованная рыхлоупакованная матрица  $\varphi_{рм}$ , так и механически разупорядоченная часть кристаллитов  $X_{кр}$ . Следовательно, указанные структурные компоненты деформированного состояния определяют диссипацию энергии в ПЭВП, а не собственно аморфная фаза, часть которой (кластеры) вообще не участвуют в процессе диссипации энергии удара.

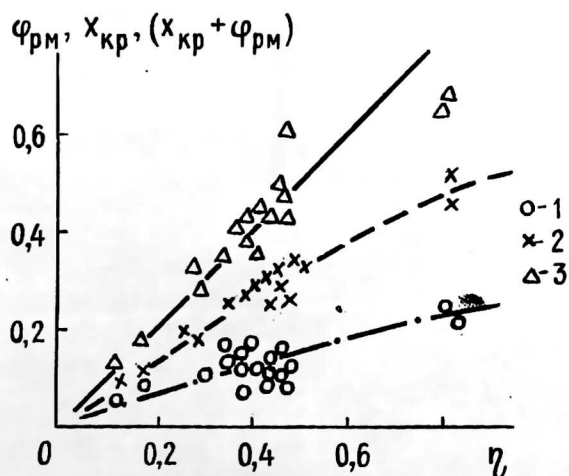


Рис. 1. Соотношение между долей рыхлоупакованной матрицы  $\varphi_{рм}$  (1), долей разупорядоченных кристаллитов  $X_{кр}$  (2), их суммой  $(X_{кр} + \varphi_{рм})$  (3) и долей диссипированной энергии  $\eta$  для образцов ПЭВП с острым надрезом в интервале  $T = 293-353$  К

Можно ожидать, что параметр  $\eta$  в конечном счете определяется структурой полимера, состояние которой может быть описано ее фрактальной размерностью  $d_f$  оцениваемой как [14]

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu), \quad (3)$$

где  $d$  — размерность евклидова пространства, в которое погружен фрактал, для рассматриваемого случая, очевидно, равная 3.

На рис. 2 приведена зависимость  $\eta$  от  $d_f$  для ПЭВП, которая оказалась линейной и показала увеличение  $\eta$  по мере роста  $d_f$ . Такой тип зависимости ожидался, поскольку приближение  $d_f$  к 3 означает приближение к каучукоподобному состоянию, для которого  $\eta = 1$ . Характерно, что при  $\eta = 0$  величина  $d_f = 2,5$ , которая характеризует границу перехода к хрупкому разрушению [14]. Величина  $\eta = 1$  достигается при  $d_f = 2,95$ , что согласуется с предельно возможным для твердых тел коэффициентом Пуассона  $\mu = 0,475$  [14]. Аналитически приведенное на рис. 2 соотношение можно выразить следующим образом

$$\eta = 2,1(d_f - 2,5).$$

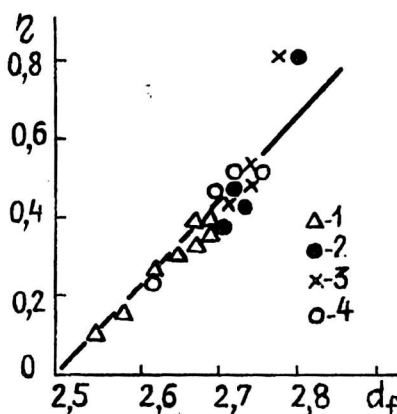


Рис. 2. Зависимость доли диссипированной энергии  $\eta$  от фрактальной размерности структуры  $d_f$  для образцов ПЭВП с острым надрезом при  $T = 293$  К (1), 313 К (2), 333 К (3) и 353 К (4)

В этом случае фрактальную размерность поверхности разрушения  $d_p$  из уравнения (2) и с учетом  $k = C_\infty$  [15] можно записать как

$$d_p = 2 - \ln(6 - 2d_f) / \ln C_\infty. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что величину  $d_p$  (и, следовательно, ударную вязкость  $A_p$ ) определяют структурные ( $d_f$ ) и молекулярные ( $C_\infty$ ) характеристики ПЭВП.

Как известно [18], основным механизмом диссипации энергии удара для ПЭВП является механизм локальной сдвиговой деформации, что следует из линейного увеличения  $A_p$  с ростом размера области указанной деформации  $r_p$  (так называемых "губ сдвига"). Исходя из этих соображений, следует ожидать определенной корреляции между  $r_p$  и  $\eta$ . Приведенный на рис. 3 график  $r_p(\eta)$

к росту  $r_p$ . При  $\eta = 1$  величина  $r_p$  составляет примерно 1,8 мм. Модель Брауна [19] предполагает, что хрупко-вязкий переход реализуется при условии

$$r_p = B/2, \quad (5)$$

где  $B$  — ширина образца.

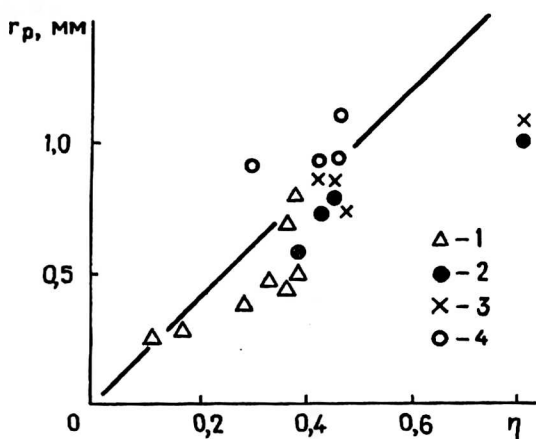


Рис. 3. Зависимость размера "губ сдвига"  $r_p$  от доли диссипируемой энергии  $\eta$  для образцов ПЭВП с острым надрезом при  $T = 293$  К (1), 313 К (2), 333 К (3) и 353 К (4)

Для образцов ПЭВП хрупко-вязкий переход реализуется при  $\mu \cong 0,35$  или  $\eta \cong 0,42$  (3), соответствующей  $r_p \cong 0,85$  мм, что намного меньше величины, предполагаемой критерием (5) (при  $B = 6$  мм). Соотношение между  $r_p$  и  $\eta$  для ПЭВП можно записать как

$$r_p \cong 2 \cdot \eta, \text{ мм}, \quad (6)$$

или, с учетом уравнения (3)

$$r_p \cong 4,2 (d_f - 2,5), \text{ мм}.$$

Известно [20], что усиление молекулярной подвижности приводит к увеличению диссипации энергии и повышению вязкости полимера при разрыве. В работе [9] было показано, что уровень молекулярной подвижности можно охарактеризовать величиной фрактальной размерности участка цепи между молекулярными зацеплениями  $D$  ( $1 < D \leq 2$ ). При  $D = 1$  (не фрактальное поведение) подвижность цепи полностью заморожена, а при  $D = 2$  подвижность цепи достигает максимально возможного уровня, типичного для каучукоподобного состояния [9].

Таким образом, изменение дробной части  $D$  (т. е.  $D - 1$ ) от 0 до 1 дает весь возможный спектр молекулярной подвижности участка цепи между зацеплениями. На рис. 4 приведено соотношение между  $\eta$  и  $(D - 1)$ , которое имеет ожидаемый характер и аналитически записывается как

$$\eta \cong D - 1. \quad (7)$$

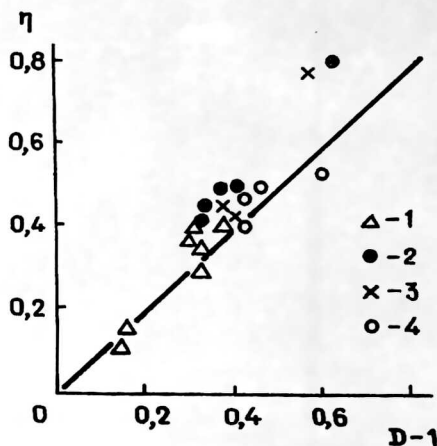


Рис. 4. Соотношение между долей диссипированной энергии  $\eta$  и дробной частью фрактальной размерности участка цепи между зацеплениями  $D$  для образцов ПЭВП с острым надрезом при  $T = 293$  K (1), 313 K (2), 333 K (3) и 353 K (4)

С учетом уравнения (3) получим

$$D \cong 2,1 d_f - 4,25,$$

что в двух предельных случаях дает: при  $d_f = 2,5$   $D = 1$  и при  $d_f = 2,95$   $D = 1,945$ .

Уравнение (2) для полимеров можно модифицировать следующим образом с учетом соотношений  $k = C_\infty$  и  $\eta = D - 1$ :

$$d_p = 2 - \ln(2 - D) / \ln C_\infty. \quad (8)$$

Это уравнение связывает фрактальную размерность поверхности разрушения  $d_p$  с двумя специфическими (и важнейшими) для полимеров факторами — подвижностью и жесткостью цепи. Кроме того, приведенные соотношения позволяют связать микроскопические ( $D$  и  $d_p$ ) и макроскопические ( $r_p$ ) параметры структуры и процесса разрушения со свойствами полимера. Так, уравнения (6) и (7) можно обобщить

$$r_p = 2(D - 1). \quad (9)$$

Уравнение (9) предполагает, что фрактальная размерность  $d_p$ , определяемая на микроуровне (8), может быть связана с величиной  $d_p$  на макроуровне соответствующим использованием величины  $r_p$ . В такой трактовке фрактальности поверхностей разрушения образцов ПЭВП можно придать вполне определенный материаловедческий смысл. Если мы предположим, что схематически “губы сдвига” можно представить так, как это сделано на рис. 5, б, то их удобно моделировать элементами фигур Кох [21] (рис. 5, в). В этом случае фрактальная размерность фигур Кох определяется как  $\ln 4 / \ln 3 = 1,263$ , т. е., как отношение натуральных логарифмов числа элементов после превращения и до него. Из схематического сечения поверхности разрушения очевидно, что поскольку размер “губ сдвига”  $r_p$  может быть произвольным, то число элементов вследствие этого — дробным. Тогда фрактальная размерность поверхности разрушения  $d_{pm}$  по аналогии с фигурами Кох записывается как

$$d_{pm} = \ln(B + 2r_p) / \ln B, \quad (10)$$

где коэффициент 2 у величины  $\gamma_p$  отражает наличие двух "губ сдвига" на поверхности разрушения ПЭВП; вводится для согласования размерностей евклидовых пространств в уравнениях (8) и (10) [22].

На рис. 5, а приведено сравнение между величинами фрактальных размерностей  $d_p$ , рассчитанной по уравнению (8), и  $d_{pm}$ , рассчитанной по уравнению (10), из которого следует их хорошее соответствие. Это означает соответствие фрактальных размерностей поверхностей разрушения на микро- и макроуровне в случае ударного разрушения ПЭВП.

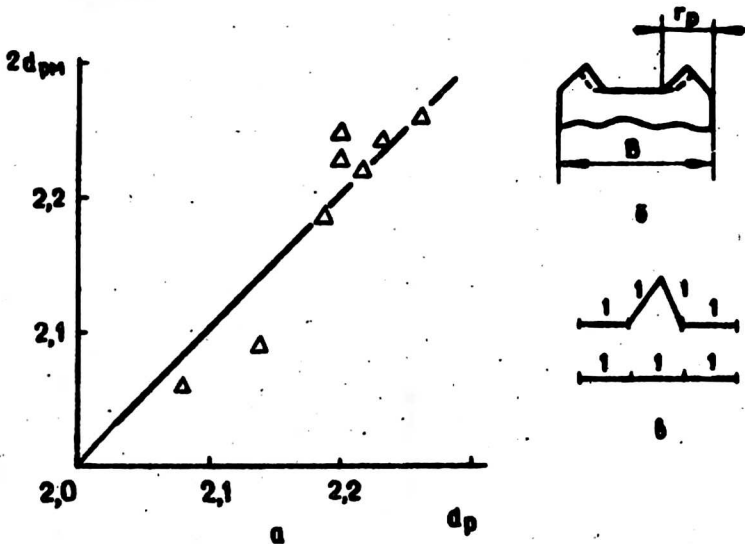


Рис. 5. Соотношение между фрактальными размерностями поверхности разрушения на макроуровне  $2d_{pm}$  (10) и микроуровне  $d_p$  (8) для образцов ПЭВП с острым надрезом при  $T = 293\text{ K}$  (а); схематическое поперечное сечение образца с "губами сдвига" (б); элементы фигур Коха, иллюстрирующие определение фрактальной размерности для "губ сдвига" (в)

В заключение рассмотрим взаимосвязь исходной и деформированной структуры ПЭВП. Как показано на рис. 6, величины  $X_{кр}$  и  $K_p \eta$  практически совпадают, т. е., как и предполагалось ранее, именно отношение  $X_{кр}/K_p \eta$  определяет величину  $\eta$ . Из данных рис. 1 и 6 можно записать:

$$X_{кр} + \varphi_{рм} = X_{кр} / K_p$$

или

$$X_{кр} = (\varphi_{рм} K_p) / (1 - K_p). \tag{11}$$

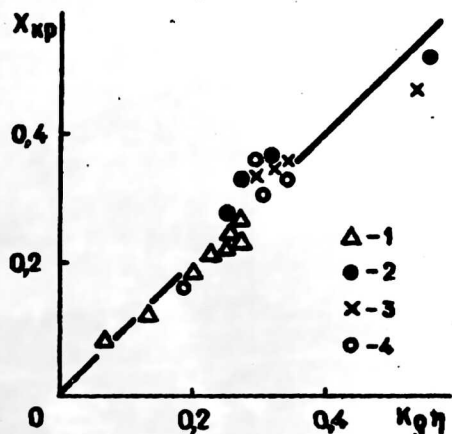


Рис. 6. Соотношение между долей разупорядоченных кристаллитов  $X_{кр}$  и произведением  $K_p \eta$  для образцов ПЭВП с острым надрезом при  $T = 293\text{ K}$  (1),  $313\text{ K}$  (2),  $333\text{ K}$  (3) и  $353\text{ K}$  (4)

Следовательно, увеличение длины надреза  $a$  приводит к механическому стеклованию аморфной фазы ПЭВП, уменьшая величину  $\Phi_{\text{рм}}$ . Одновременно при условии  $K_p = \text{const}$  снижается и величина  $X_{\text{кр}}$ . Оба эти эффекта приводят к снижению доли диссипируемой энергии, уменьшению размера "губ сдвига" и снижению ударной вязкости  $A_p$ . Уравнение (11) по существу демонстрирует взаимосвязь структуры ПЭВП в исходном состоянии и после деформирования.

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что структурными компонентами, определяющими диссипацию энергии удара и, следовательно, ударную вязкость аморфно-кристаллических полимеров, являются рыхлоупакованная матрица расстеклованной аморфной фазы и разупорядоченная в процессе деформирования часть кристаллической фазы. Фрактальный анализ позволяет корректное количественное описание процессов, происходящих при ударном нагружении ПЭВП. Показано, что между характеристиками исходной структуры полимера и изменениями ее в процессе деформирования существует взаимосвязь.

## Л и т е р а т у р а

1. Yamamoto I., Miyata H., Kobayashi T. "Benibana" Int. Symp. Oct. 8—11, 1990, Yamagata, Japan, Abstract, Yamagata, Japan, 1990. P. 184—189.
2. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. и др. // ДАН СССР, 1990. Т. 313. № 3. С. 630—633.
3. Sanditov D. S., Kozlov G. V., Belousov V. N. and etc. Ukrain // Polymer Journal, 1992. V. 1. № 3—4. P. 241—258.
4. Баланкин А. С., Бугримов А. Л. // Высокомолекулярные соединения А, 1992. Т. 34. № 10. С. 135—139.
5. Баланкин А. С., Бугримов А. Л., Козлов Г. В. и др. // ДАН СССР, 1992. Т. 326. № 3. С. 463—466.
6. Козлов Г. В., Шетов Р. А., Микитаев А. К. // Высокомолекулярные соединения А, 1987. Т. 29. № 5. С. 1109—1110.
7. Козлов Г. В., Сердюк В. Д., Мильман Л. Д. // Высокомолекулярные соединения Б, 1993. Т. 35. № 12. С. 2049—2050.
8. Машуков Н. И., Васнецов О. А., Маламатов А. Х. и др. // Лакокрасочные материалы и их применение, 1992. № 1. С. 16—17.
9. Козлов Г. В., Белошенко В. А., Газаев М. А. и др. // Физика и техника высоких давлений, 1995. Т. 5. № 1. С. 74—80.
10. Машуков Н. И., Гладышев Г. П., Козлов Г. В. // Высокомолекулярные соединения А, 1991. Т. 33. № 12. С. 2538.
11. Козлов Г. В., Сердюк В. Д., Белошенко В. А. // Механика композитных материалов, 1994. Т. 30. № 5. С. 691—695.
12. Козлов Г. В., Белошенко И. А., Кузнецов Э. И. и др.: Докл. НАН Украины, 1994. № 12. С. 126—128.
13. Изотов А. Д., Баланкин А. С., Лазарев А. Б. Неорганические материалы, 1993. Т. 29. № 7. С. 883—893.
14. Баланкин А. С. Синергетика деформированного тела. Ч. 1. — М.: МО СССР, 1991. — 404 с.
15. Козлов Г. В., Газаев М. А., Новиков В. У. и др. Деп. в ВИНТИ 03.11.95., N 2944 — В 95.
16. Wu S. // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys., 1989. V. 27. № 4. P. 723—741.
17. Будтов В. П. Физическая химия растворов полимеров. С.-Пб.: Химия, 1992. — 384 с.
18. Машуков Н. И., Сердюк В. Д., Козлов Г. В. и др. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода (препринт). — М., ИХФ АН СССР, 1990. — 64 с.
19. Вгоуп Н. Р. // J. Material Sci., 1982. V. 17. № 3. P. 469.
20. Кауш Г. Разрушение полимеров. — М.: Мир, 1981. — 440 с.
21. Смирнов Б. М. // Успехи физических наук, 1986. Т. 149. № 2. С. 177—219.
22. Баланкин А. С. // ДАН СССР, 1992. Т. 322. № 5. С. 869—874.

## PHYSICAL SENSE OF PROCESSES OF A DISSIPATION ENERGY IN SHOCK TESTS AMORPHOUS-CRYSTAL POLYMERS

*G. V. Kozlov, V. U. Novikov*

Moscow state open university. Centre of composite materials, Moscow, Russia

*With use of clusteral model of an amorphous state polymers is shown, that define a dissipation of energy of impact loosely packed matrix and decrease of order in process deformings a part of a crystal phase. With the help of a method of the fractal analysis processes, occurring in polymers at a shock loading, are quantitatively described.*