

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПОМЕЩЕННОГО ВНУТРИ НЕЕ

© 2023 г. А. С. Кечекьян^а, С. Л. Баженов^{б,*}, К. З. Монахова^а, Т. С. Куркин^а

^аИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Исследовано влияние различных видов деформации металлической матрицы на механическое поведение пленки аморфного ПЭТФ после ее поперечного сжатия в матрице из пластичного металла. Использовано три варианта деформации. В первом случае образец полимера в виде диска помещали между двумя дисками толщиной 5 мм из сплава свинец—олово и сдавливали в прессе. Материал деформировался изотропно в плоскости вытяжки. Во втором и третьем случаях плоскостное удлинение осуществляли в так называемом “мертвом канале”, т.е. канале с неподвижными боковыми стенками, в двух вариантах, в которых пленка удлинялась вследствие уменьшения ширины и толщины соответственно. Диаграммы зависимости истинного напряжения текучести при разных степенях вытяжки образуют единую мастер-кривую. При больших суммарных степенях вытяжки Λ истинные напряжения текучести близки для всех трех вариантов вытяжки в металле. При степени вытяжки $\Lambda > 2.6$ шейка не появлялась, и образец деформировался однородно. Если в канале пленка удлинялась вследствие уменьшения толщины при постоянной ширине, при последующем растяжении в испытательной машине уменьшалась в основном ширина образца. Если в канале пленка удлинялась из-за уменьшения ширины при постоянной толщине, при последующем растяжении в основном уменьшалась толщина образцов. Истинное напряжение Σ описывается формулой $\Sigma = \Sigma_0 + K\Lambda^3$, где K – константа. В канале полимер деформируется с образованием полос сдвига. При степени предварительной вытяжки $\Lambda = 1.82$ полосы ориентированы под углом 21.5° к оси удлинения. Плоскостная вытяжка приводила к аномально сильному деформационному размягчению полимера. При вытяжке увеличивался модуль упругости полимера. Полученные результаты позволяют считать ориентацию макромолекул основной причиной деформационного упрочнения полимера.

DOI: 10.31857/S230811202370058X, EDN: PYLKEX

ВВЕДЕНИЕ

Холодная вытяжка является эффективным способом повышения прочности и модуля упругости линейных полимеров [1–5]. Так, даже небольшая ориентационная вытяжка при прокатке (в 1.5–2 раза) значительно снижает температуру хрупкости стеклообразных полимеров [6, 7].

Помимо использования в “чистом” виде в полимеры часто вводят дисперсный наполнитель для повышения жесткости, улучшения термостойкости, снижения горючести, придания электропроводности или магнитных свойств. Основной недостаток наполненных полимеров состоит

в склонности к хрупкому разрушению [8–10], сопровождающемуся примерно стократным снижением деформации при разрыве [9]. Охрупчивание наполненных полимеров обусловлено несколькими причинами, главная из которых – появление шейки. Возникновение шейки в системе, не способной обеспечивать ее дальнейшее развитие, приводит к разрыву в процессе ее образования. В результате макроскопическая (т.е. усредненная) деформация при разрыве невелика, хотя локальная деформация в формирующейся шейке может достигать сотен процентов.

Системы, деформирующиеся гомогенно, без образования шейки, не охрупчиваются до очень

высоких степеней наполнения как, например, наполненный каучук [11] и сверхмолекулярный ПЭ [12]. Согласно работам [13–15], образование шейки определяется способностью полимера к деформационному упрочнению. Условия появления шейки могут быть определены при помощи диаграммы Консидера, если известна зависимость истинного напряжения от степени удлинения [13, 16]. В связи с этим актуально изучение деформационного упрочнения полимеров при вытяжке. При сильном упрочнении полимерной матрицы шейка не образуется, и композиты сохраняют деформативность до очень высоких степеней наполнения. В нашем случае такая система создается вытяжкой. Способность к упрочнению возрастает при увеличении молекулярной массы и химической сшивки полимеров [17]. Но самый простой способ усиления деформационного упрочнения полимеров – ориентация [18, 19].

Часто под одноосной деформацией понимают любую однонаправленную вытяжку. В действительности к одноосной деформации приводит только вытягивание достаточно длинных образцов кругового сечения. Растяжение пластин или пленок, которые часто используют при лабораторных исследованиях, не приводит к одноосной деформации. При пластической деформации материала его объем сохраняется, и удлинение сопровождается сокращением размеров в поперечных направлениях. Для пленочных образцов толщина уменьшается сильнее, чем ширина, причем их соотношение может меняться в процессе удлинения. В результате вытянутая пленка трехосно-анизотропна. Еще больше усложняет ситуацию то, что у кромок вытянутого образца свойства полимера иные, чем в середине [20].

Зависимость истинного напряжения от степени удлинения полистирола и поликарбоната изучали в работах [6, 7]. Аналогичное исследование проводили для ПЭВП и ПЭТФ путем прокатки пленки между двумя валками при комнатной температуре [18, 19]. Исследовали также ориентацию полипропилена при вытяжке в канале прямоугольного сечения, боковые стенки которого не позволяли образцу течь перпендикулярно оси удлинения, так называемом “мертвом канале” [17, 21].

Влияние малых степеней вытяжки (от 1 до 3) на механические характеристики полимеров исследовано недостаточно по двум причинам. Во-первых, такая ориентация не позволяет получить высокопрочный полимер. Во-вторых, при холодной вытяжке степень удлинения сразу достигает значения так называемой естественной степени вытяжки в шейке. Размер зоны перехода неориентированного полимера в шейку близок к толщине пленки, и исследовать материал в столь узкой области трудно. В связи с этим получение полимера с малыми степенями вытяжки является

проблемой. Между тем, для понимания процесса холодной вытяжки желательно получать полимер и со степенями удлинения ниже естественной степени вытяжки. Такое затруднение преодолевается применением метода, описываемого в работе.

Цель настоящей работы – изучение влияния осевой и двухосной вытяжки ПЭТФ на напряжение текучести и модуль упругости.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на аморфных пленках ПЭТФ – промышленном изотропном-полуфабрикате для производства конденсаторной пленки по МРТУ-6-11-5-64. ММ полимера составляла 2.7×10^4 . Полимерную пленку толщиной 95 мкм деформировали, помещая ее между двумя толстыми (5 мм) слоями пластичного металла и деформируя их совместно. Однородность деформации полимера обеспечивается однородностью течения металла, а степень его вытяжки равна степени деформирования металла. Матричный металл должен быть пластичным, а температура рекристаллизации – ниже комнатной. При этих условиях металл можно подвергнуть любой деформации без нарушения сплошности и возникновения неоднородности деформации. Этим требованиям удовлетворяет сплав свинца и олова в соотношении 1 : 1.

Деформацию пленок ПЭТФ в металле осуществляли в трех вариантах метода. В первом образец в виде круга размещали между двумя круглыми свинцовыми дисками толщиной 5 мм, как показано на рис. 1. Полученный трехслойный “сэндвич” сдавливали стальными полированными плитами. Для облегчения скольжения свинцовых дисков между ними и прессующими плитами помещали две пленки тефлона. Деформация сэндвича определялась деформацией металла. Степень вытяжки меняли, используя набор ограничительных каленых стальных колец различной высоты. Материал в плоскости образца деформировался изотропно, а круг после сжатия преобразовывался в круг большего диаметра.

Степень деформации Λ определяли по изменению диаметра круга

$$\Lambda_0 = R/R_0, \quad (1)$$

где R_0 и R – начальный и конечный диаметры круга.

Использовали также двумерную плоскостную деформацию в двух вариантах метода. На рис. 2 изображено приспособление одноосной вытяжки. В стальной канал прямоугольного сечения плотно помещали два пластичных металлических бруска и пленку исследуемого полимера между ними. Ширина пленки равна ширине брусков.

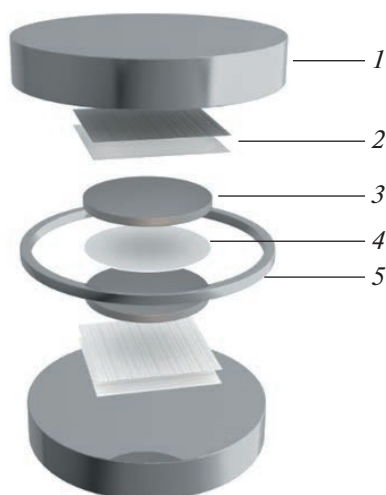


Рис. 1. Приспособление для плоскостной деформации полимерной пленки в металлической матрице: 1 – стальная плита, 2 – две пленки тефлона, 3 – диск из сплава свинец–олово, 4 – ориентируемый полимер, 5 – стальное ограничительное кольцо. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

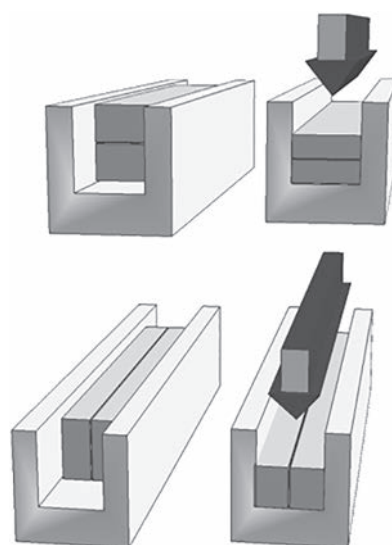


Рис. 2. Устройство для одноосной вытяжки полимера. Горизонтальное (вверху) и вертикальное (внизу) положение сэндвича.

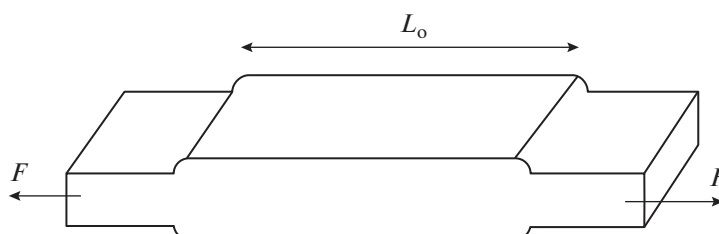
Сэндвич сдавливали прямоугольным стальным плунжером. Под нагрузкой металлические бруски вместе с полимерной пленкой удлинялись вдоль канала, и во столько же раз уменьшалась их толщина. Ширина пленки оставалась неизменной.

В другом варианте вытяжки сэндвич сжимали, как показано в нижней части рис. 2. Удлинение происходило только вследствие уменьшения ширины образца. Различие между двумя способами вытяжки заключалось в том, что в одном удлинение происходило из-за счет уменьшения толщины, а в другом – ширины образца. Пластическое деформирование всегда происходит путем сдвига, но плоскости сдвига в этих случаях ориентированы различно относительно оси последующего растяжения образца.

Из деформированного в металле пленочного образца с помощью специальной делительной

машины изготавливали полоски шириной 2 и длиной 20 мм. Образцы растягивали со скоростью 10 мм/мин в направлении предварительной деформации в металле на универсальной испытательной машине “Shimadzu Autograph AGS 20 kN”. Полученные результаты усредняли по результатам испытания пяти образцов.

Для получения полной деформационной кривой использовали две методики испытания. Верхний предел текучести определяли из максимального напряжения в зубе текучести, растягивая полоски постоянного сечения. Поскольку после распространения шейки полимер вытягивался из-под захватов, реальная длина образцов была больше их рабочей части, и степень вытяжки из диаграммы инженерное напряжение – деформация определялась со значительной ошибкой. Для аккуратной оценки степени вытяжки испытывали образцы, форма которых показана ниже.



У них предварительно вытягивали кончики, которые зажимали в захваты испытательной машины. Точность определения удлинения по диаграммам удлинения проверяли, нанося на обра-

зец метки и измеряя расстояние между ними. Значения деформации, полученные по меткам и по диаграмме удлинения, были равны 425 и 443% соответственно. Это свидетельствует о достаточ-

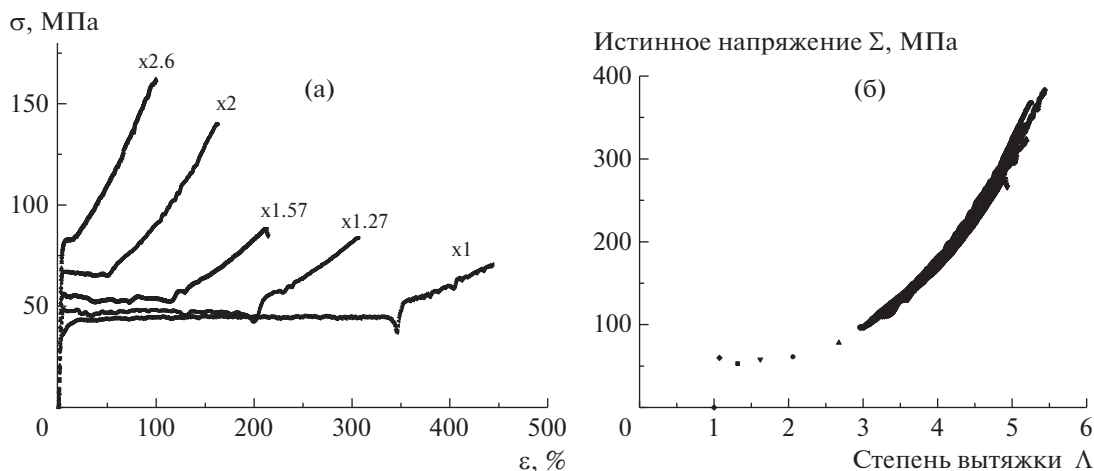


Рис. 3. Зависимости инженерного напряжения σ от деформации ϵ (а) и истинное напряжение текучести Σ —суммарная степень удлинения $\Lambda = \Lambda_0 \lambda$ (б) для ПЭТФ, предварительно вытянутого в горизонтальном канале. а: степень предварительной вытяжки 1.27, 1.57, 2.0 и 2.6.

ной точности определения деформации по диаграммам удлинения.

Инженерное напряжение определяли делением нагрузки на начальную площадь поперечного сечения образца $\sigma = F/A_0$. Степень удлинения находили делением текущей длины на ее начальное значение $\Lambda = L/L_0$. При растяжении в испытательной машине уменьшается площадь сечения образца, и истинное напряжение определяли делением приложенной силы на текущую площадь образца $\Sigma = F/A$. Деформационные кривые перестраивали в координатах истинное напряжение Σ —степень удлинения Λ . Отметим, что в предварительно вытянутых образцах поры не появлялись, и объем образца считали постоянным. Площадь сечения $A = A_0/\lambda$, где λ — степень вытяжки в испытательной машине, тогда истинное напряжение определяется соотношением $\Sigma = \sigma\lambda$. При построении графиков по оси ординат откладывали истинное напряжение, а по оси абсцисс — суммарную степень удлинения, равную произведению степени предварительной вытяжки в металле Λ_0 на степень вытяжки в испытательной машине: $\Lambda = \Lambda_0 \lambda$. Стадии распространения шейки (плато на инженерных диаграммах) при построении кривых выбрасывали, поскольку деформация в шейке и остальной части образца различалась.

После деформирования в металле образцы фотографировали при помощи поляризационного микроскопа “Полам Р–112”.

Рентгеноструктурные исследования в больших углах рассеяния проводили на установке “Bruker NANOSTAR U” с двумерным координатным газовым детектором HI-STAR, источником рентгеновского излучения на характеристической линии $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1.542\text{\AA}$ и точечной схемой коллимации первичного пучка.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Горизонтальный канал

Влияние предварительной вытяжки в “горизонтальном” канале (верхняя часть рис. 2) на деформационное поведение пленки ПЭТФ демонстрирует рис. 3. В кончиках образцов, зажатых в испытательной машине, шейка уже сформирована, и деформирование происходит путем ее распространения вдоль образца, поэтому зуб текучести на зависимостях инженерного напряжения σ от деформации ϵ отсутствует. При распространении шейки инженерное напряжение постоянно, и на диаграмме σ — ϵ наблюдается “плато” (рис. 3а). Длина образца увеличивается вследствие сокращения неориентированной части, а в области перехода в шейку уменьшается поперечное сечение. После перехода всего образца в шейку деформирование становится однородным, и напряжение растет. Увеличение степени предварительной вытяжки Λ_0 приводит к сокращению протяженности плато и возрастанию наклона конечного участка деформационной кривой. Это свидетельствует об уменьшении степени вытяжки в шейке и усилении ориентационного упрочнения. При степени предварительной вытяжки $\Lambda_0 = 2.6$ шейка не появляется, и образец деформируется однородно. При увеличении Λ_0 также повышается предел прочности, который практически пропорционален Λ_0 [18, 19], что видно и на рис. 3а.

Зависимости истинного напряжения Σ от суммарной степени удлинения $\Lambda = \Lambda_0 \lambda$ на стадии однородного деформирования практически сливаются в единую мастер-кривую (рис. 3б). Это означает, что предварительная вытяжка пленки в металле и последующее растяжение в испытательной машине почти эквивалентны. Деформировать образец в четыре раза — почти то же самое,

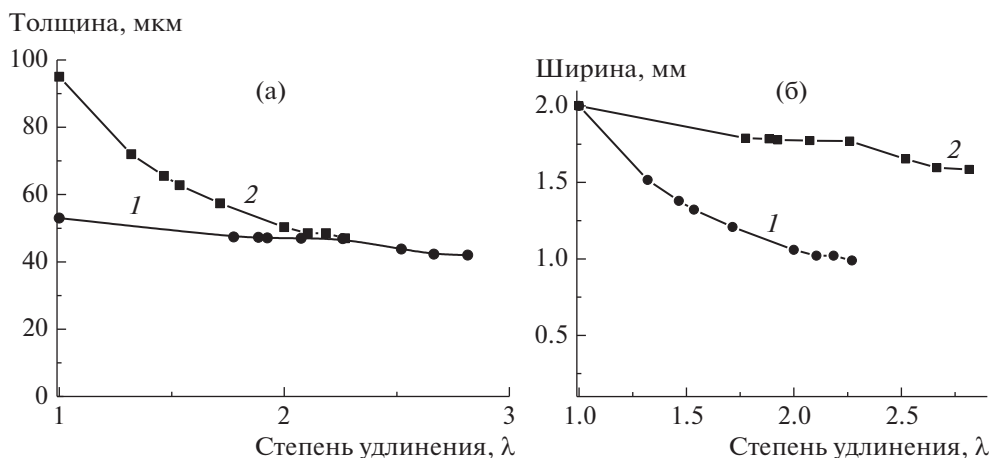


Рис. 4. Зависимость толщины (а) и ширины (б) образца, предварительно удлиненного в 1.8 раза в горизонтальном (1) и вертикальном (2) канале.

что предварительно удлинить его в два раза в металле, а потом растянуть еще в два раза с помощью испытательной машины. Это позволяет исследовать поведение полимера при деформациях, соответствующих развитию шейки.

Предел текучести в интервале степеней удлинения Λ от 1 до 2 (отдельные точки на рисунке) определяли по методике, отличной от получения сплошной части кривых рис. 3б. В таком случае испытывались ленточные образцы постоянного сечения, как описано выше. Предел текучести ПЭТФ после вытяжки в металле снижается. После начала пластического течения дальнейшее деформирование облегчено и происходит при более низком напряжении. Это “истинное деформационное размягчение” – эффект, противоположный деформационному упрочнению. Явление похоже на скольжение, когда вывести тело из состояния покоя труднее, чем продолжать движение. Деформационное размягчение связано с образованием полос сдвига. При этом одни авторы утверждают, что в полосах наблюдается снижение плотности и повышается свободный объем [22], а другие – что плотность полимера после прокатки повышается [23, 24]. Методом аннигиляции позитронов также обнаружено уменьшение свободного объема при пластическом течении под действием сжимающей силы [25].

Критическая степень вытяжки перехода от распространения шейки к однородному деформированию определяется решением дифференциального уравнения [16]

$$\frac{d\Sigma}{d\Lambda} = \frac{\Sigma}{\Lambda} \quad (2)$$

Если Λ^* – решение уравнения (2), при $\Lambda < \Lambda^*$ шейка образуется, а при $\Lambda > \Lambda^*$ деформирование однородное. На рис. 3б в интервале Λ от 1 до 2.95 имеется лишь 6 точек, поэтому функцию $\Sigma(\Lambda)$ в

указанном интервале описывали параболой и полиномом третьей степени, коэффициенты которых определяли по методу наименьших квадратов. Решение уравнения (2) обычно находят графически как точку касания кривой $\Sigma(\Lambda)$ и прямой, проходящей через точку (0,0) в координатах $\Sigma-\Lambda$. Мы точку касания находили аналитически, приравнивая значения функций и их производных. Касание наблюдается при $\Lambda^* = 2.319$ и 2.333 для параболы и полинома третьей степени соответственно. Различием можно пренебречь, что объясняет отсутствие шейки при степени прокатки $\Lambda_0 = 2.6$.

Изменение ширины и толщины образцов, вытянутых в продольном канале демонстрирует рис. 4. В металле увеличение длины происходит за счет уменьшения толщины при постоянной ширине. Соответственно при последующем растяжении образцов в испытательной машине их длина возрастает за счет уменьшения ширины, а толщина (кривая 1) меняется мало. Такие шейки называют “делокализованными”, и их появление не столь опасно, как шеек, деформирующихся путем изменения толщины образца. Например, в последнем случае при вытяжке металлических листов появляются нежелательные микроступеньки [16]. Кроме того, в этом случае вязкость разрушения и деформация при разрыве ниже, чем при делокализованной шейке.

Зона перехода в шейку в образце ПЭТФ без предварительной вытяжки показана на рис. 5. Она состоит из двух подзон. В первой (светлая горизонтальная полоса 1 на фото) изменяется толщина образца, а во второй – ширина. Зона изменения толщины на фото яркая, поскольку имеет кривизну и отражает свет. После деформирования в горизонтальном канале при последующем растяжении толщина меняется мало, шейка делокализованная, и яркая зона 1 на образце отсутствует.

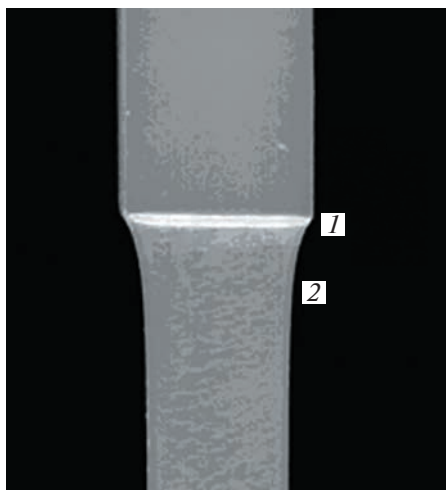


Рис. 5. Фото зоны перехода в шейку невытянутого образца ПЭТФ: 1 – зона изменения толщины, 2 – зона изменения ширины.

На рис. 6 приведена зависимость истинного напряжения Σ от куба степени вытяжки Λ^3 . Зависимость спрямляется и может быть описана формулой

$$\Sigma = \Sigma_0 + K\Lambda^3, \quad (3)$$

где $K = 2.18$ МПа – константа, характеризующая скорость деформационного упрочнения и $\Sigma_0 = 43$ МПа. Соответственно величина $\Sigma_0 + K = 45$ МПа – предел текучести неориентированного полимера. Экспериментальный предел текучести несколько выше и равен 60 МПа.

Из формулы (3) можно определить критическую степень вытяжки при переходе от шейки к однородному деформированию. Эта степень вытяжки определяется решением уравнения (1). Подставляя формулу (3) в уравнение (2), имеем

$$3K\Lambda^{*2} = \frac{\Sigma_0}{\Lambda^*} + K\Lambda^{*2} \quad (4)$$

и

$$\Lambda^* = \sqrt[3]{\frac{\Sigma_0}{2K}} \quad (5)$$

Для $K = 2.18$ МПа и $\Sigma_0 = 43$ МПа получаем $\Lambda^* = 2.14$. Экспериментально переход наблюдается при $\Lambda^* \approx 2.6$. Величина Σ_0 не зависит от Λ , и критическая степень вытяжки Λ^* определяется в основном скоростью деформационного упрочнения (константой K).

Вертикальный канал

Диаграммы деформирования инженерное напряжение σ –деформация ϵ для ПЭТФ, предварительно вытянутого в вертикальном канале представлены на рис. 7. При удлинении в металле длина образцов увеличивалась за счет уменьшения их

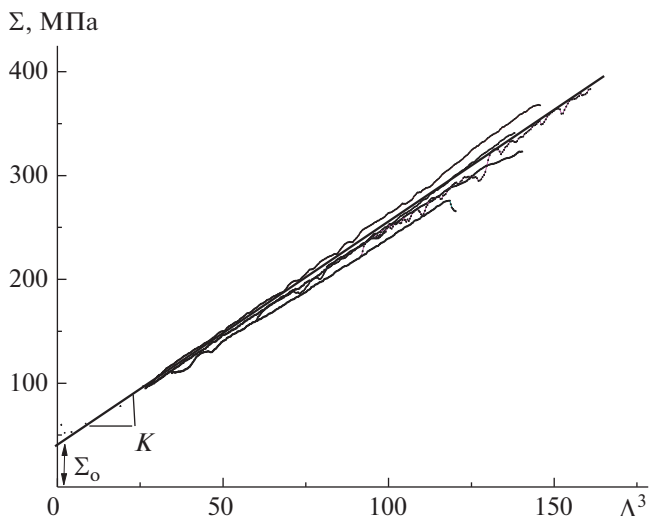


Рис. 6. Зависимость истинного напряжения Σ от куба степени вытяжки Λ^3 .

ширины, а толщина не менялась. Соответственно при последующем растяжении в испытательной машине уменьшается толщина образцов (рис. 4а, кривая 2) при почти неизменной ширине. Зависимости истинного напряжения Σ от суммарной степени удлинения $\Lambda = \Lambda_0\lambda$ на стадии однородного пластического течения показаны на рис. 7б. Сравнение диаграмм истинное напряжение Σ –степень вытяжки Λ для горизонтальной и вертикальной вытяжки приведено на рис. 7в. При больших степенях вытяжки с точностью до разброса данных различия не обнаружено. Единственное различие замечено при небольших Λ : предел текучести после деформирования в вертикальном канале немного ниже, чем после горизонтального канала (рис. 8).

На рис. 9 приведено изображение пленок ПЭТФ в оптическом микроскопе после деформирования в продольном (сверху) и вертикальном каналах (внизу). При удлинении в вертикальном канале оптически наблюдаются две системы полос сдвига, пересекающихся под углом примерно $43 \pm 3^\circ$. Соответственно угол между полосами и осью удлинения равен $21.5 \pm 1.5^\circ$. Это означает, что вытяжка сильно изменяет угол ориентации полос сдвига, который уменьшился более чем вдвое: от 45° в изотропном полимере до примерно 21° . Справа показаны рентгенограммы в больших углах. На рентгенограммах на фоне аморфного гало в полюсах наблюдаются светлые диффузные области, связанные с ориентацией полимера. Дифрактограммы не обнаруживают различия в ориентации полимера.

Трехмерное сжатие диска

Влияние осуществленной этим способом деформации на кривые инженерное напряжение σ –деформация ϵ ПЭТФ демонстрирует рис. 10.

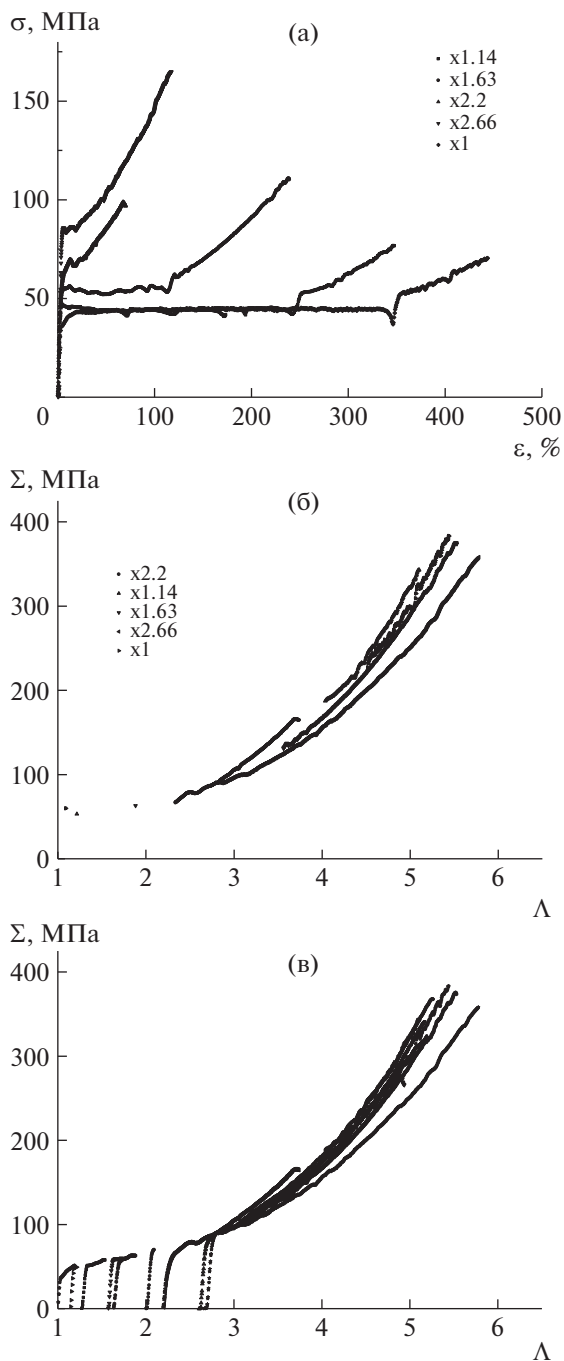


Рис. 7. Зависимость инженерного напряжения σ от деформации ϵ (а), истинное напряжение текучести Σ —суммарная степень удлинения $\Lambda = \Lambda_0 \lambda$ пленок (б), предварительно вытянутых в вертикальном канале; в — сравнение кривых $\Sigma(\Lambda)$ для вытяжки в горизонтальном и вертикальном каналах.

При степенях линейного удлинения Λ_0 (величине увеличения диаметра круга) от 1 до 1.54 появляется шейка. Зависимости истинного напряжения от Λ приведены на рис. 10б, а на рис. 10в — начальные части кривых зависимости истинного напряжения от Λ для вытяжки в горизонтальном канале

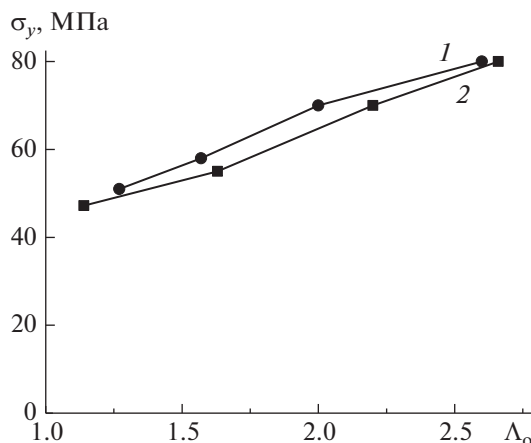


Рис. 8. Зависимость предела текучести σ_y пленок, вытянутых в горизонтальном (1) и вертикальном (2) каналах, от степени предварительной вытяжки Λ_0 .

и двухмерной вытяжки при сжатии диска. Напряжение текучести после трехмерного сжатия диска заметно ниже, чем после вытяжки в горизонтальном канале. Трехмерное сжатие диска приводит к необычно сильному деформационному размягчению ПЭТФ. Отметим, что при $\Lambda = 3$ предел текучести при плоскостной вытяжке все еще ниже, чем при одноосной. При дальнейшем увеличении Λ до 5–6 эта разница становится незаметной.

Модуль упругости

Зависимость модуля упругости от степени осевой вытяжки Λ_0 при деформировании в горизонтальном и вертикальном каналах, а также при сжатии диска приведена на рис. 11. Модуль упругости описывается линейной функцией

$$E = E_0 + E_1(\Lambda_0 - 1), \tag{6}$$

где $E_0 = 1.35$ ГПа, $E_1 = 1.4$ ГПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе обсуждались два механизма деформационного упрочнения полимеров. Согласно первому, возрастание напряжения текучести обусловлено сеткой зацеплений и связано с появлением дополнительного напряжения, необходимого для растяжения сетки зацеплений [12, 13]:

$$\Sigma = nkT(\Lambda^2 - 1/\Lambda) \tag{7}$$

Здесь n — концентрация цепей в сетке.

Это объяснение деформационного упрочнения соответствует термину “вынужденная высокоэластичность”. Достоинством этого объяснения упрочнения является то, что экспериментальные данные часто спрямляются в координатах теории высокоэластичности $\Sigma - (\Lambda^2 - 1/\Lambda)$. Однако неясно, почему в стеклообразном полимере напряже-

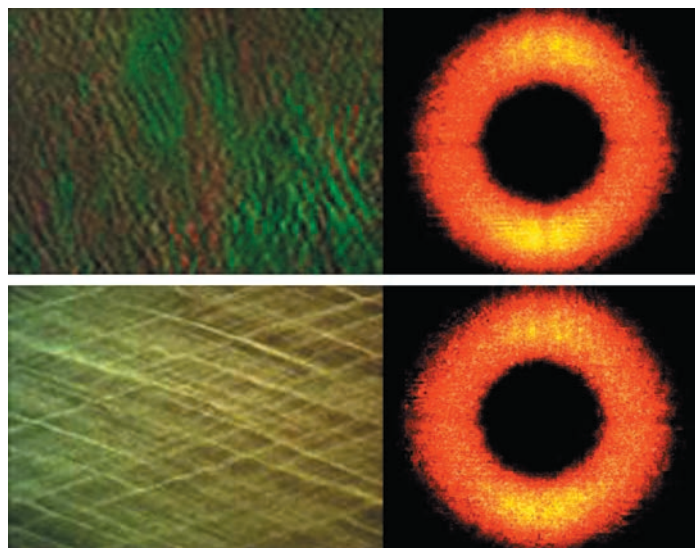


Рис. 9. Пленки ПЭТФ после деформирования в продольном (сверху) и вертикальном каналах (внизу). Степень ориентации $\Lambda_0 = 1.82$. Справа показаны рентгенограммы в больших углах.

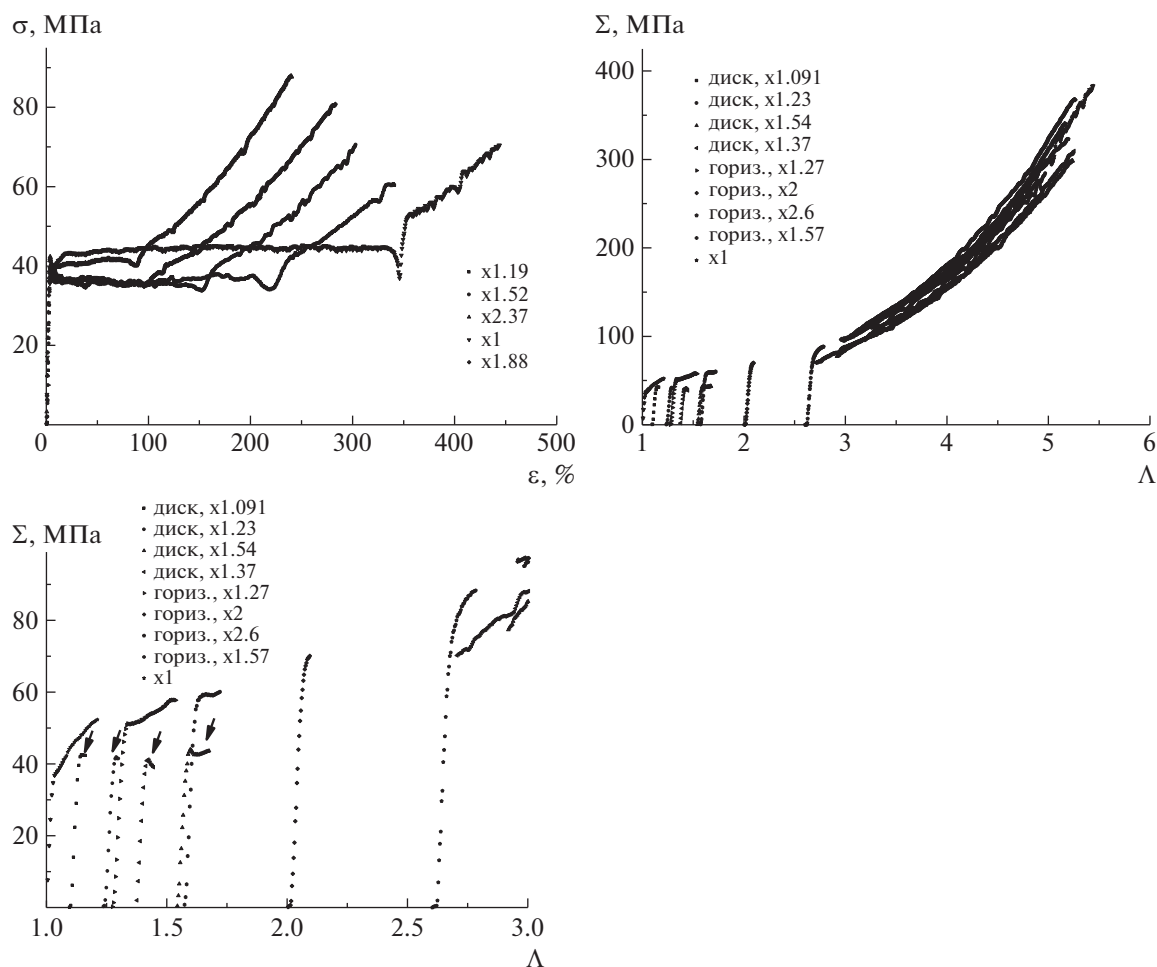


Рис. 10. Зависимость инженерного напряжения σ от степени удлинения λ пленок, предварительно вытянутых в плоскости (а); сравнение диаграмм истинное напряжение текучести Σ —суммарная степень удлинения Λ для 2D-вытянутых в плоскости и в горизонтальном канале (б) и начальные части кривых $\Sigma(\Lambda)$ (в), стрелками отмечены кривые для плоскостной вытяжки.

ние может описываться формулой теории высокоэластичности.

Оценим концентрацию n цепей в сетке, при которой будет достигаться упрочнение, наблюдаемое на рис. 3. При возрастании Λ от 3 до 5 истинное напряжение Σ увеличивается на 220 МПа. Оценивая концентрацию цепей n по формуле (7), для такого увеличения Σ при комнатной температуре T концентрация цепей n должна быть равна 3.3×10^{27} . Молекулярная масса звена терефталата с химической формулой $C_{10}O_4H_{10}$ равна 194. Масса единицы объема (плотность) полимера $\rho = N M m$, где N – количество мономерных звеньев в единице объема полимера, $m = 1.66 \times 10^{-27}$ кг – атомная единица массы. Исходя из плотности ПЭТФ ρ , равной 1330 кг/м³, количество мономерных звеньев N оценивается как 4.1×10^{27} . Приведенное число очень близко к требуемой концентрации цепей в сетке n . Таким образом, для достижения наблюдаемого упрочнения цепь в сетке должна состоять примерно из одного звена терефталата. Это противоречит здравому смыслу. Иными словами, сетка зацеплений не может обеспечить сильное деформационное упрочнение.

Второе объяснение упрочнения состоит в ориентации полимерных макромолекул [26]. В отсутствие ориентации предел текучести и модуль упругости полимера лимитируются слабыми межмолекулярными взаимодействиями. В процессе вытяжки происходит постепенный переход, при котором начинают работать сильные ковалентные связи в ориентированных молекулах. Данная работа доказывает, что за деформационное упрочнение ответственна именно ориентация. А именно, вытяжка приводит к изменению ориентации полос сдвига (рис. 9). Сдвиговые напряжения при растяжении описываются формулой [14]

$$\tau = \frac{\Sigma \sin 2\theta}{2}, \quad (8)$$

где θ – угол между полосами сдвига осью удлинения. На рис. 9 он равен $21.5^\circ \pm 1.5^\circ$. Уменьшение этого угла при неизменном сдвиговом напряжении текучести τ требует роста растягивающего напряжения Σ . Вторым аргументом в пользу данного механизма упрочнения является увеличение модуля упругости после вытяжки. Хорошо известно, что в неориентированных полимерах предел текучести прямо пропорционален их модулю упругости. Рост предела текучести при вытяжке обусловлен как уменьшением угла ориентации полос сдвига θ , так и ростом модуля упругости. И обе причины вызваны ориентацией полимера.

Отметим, что течение вытянутого полимера не описывается классической теорией пластичности изотропных материалов, в которой две системы

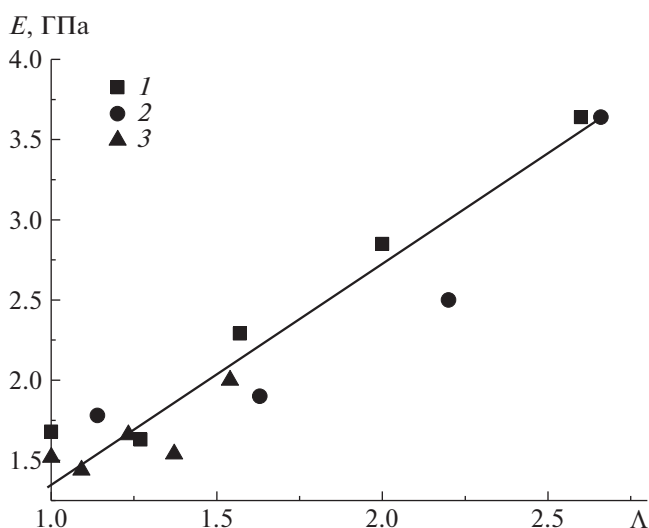


Рис. 11. Зависимость модуля упругости E от степени осевой вытяжки Λ_0 при деформировании в горизонтальном (1) и вертикальном (2) каналах, а также при плоскостном деформировании (3).

полос перпендикулярны. Реально полосы сдвига не перпендикулярны.

Предварительная вытяжка полимера изменяет вид диаграмм деформирования. При нагружении неориентированный ПЭТФ имеет сравнительно небольшую линейную гуковскую часть, за которой происходит нелинейное деформирование, и максимум нагрузки наблюдается при деформации 7–10%. Предварительное деформирование увеличивает гуковскую часть диаграммы и сокращает деформацию при начале течения, как показано на рис. 12. Это снижение особенно значи-

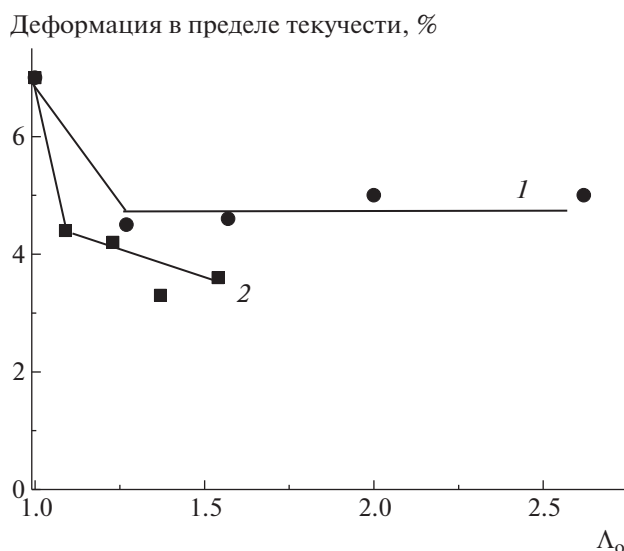


Рис. 12. Зависимость деформации текучести от степени осевой вытяжки Λ_0 . 1 – продольный канал, 2 – диск.

тельно в случае раздавливания диска в плоскости. Длительную нелинейную часть диаграммы связывают с так называемым анэластической деформацией, которая обратима, но обратимость появляется со временем и на кривых нагрузка–разгрузка приводит к гистерезису. Связывают этот вид деформации с незавершенными микродвижениями [27]. Раздавливание пленки в металле серьезно снижает эту деформацию, и течение начинается при более низкой деформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы зависимости истинного напряжения текучести от степени деформации при трех различных схемах деформирования ПЭТФ в металлической матрице. Установлено предельное значение степени предварительной вытяжки, выше которого при дальнейшей вытяжке шейка уже не образуется. Это значение хорошо соотносится с теоретически определенным значением критической степени вытяжки.

Важным является рассмотрение деформации полимерных пленок в разных направлениях. Обнаружена особенность течения, заключающаяся в том, что полимер “помнит” о том, как он деформировался ранее. Данное поведение отдаленно напоминает эффект “памяти формы” в металлах. Если при предварительном деформировании пленка удлинялась за счет уменьшения толщины при постоянной ширине, при последующем растяжении образца в испытательной машине длина возрастает в основном за счет уменьшения ширины. При этом образуется так называемая делокализованная шейка. И наоборот, если при деформировании пленки полимер удлиняется за счет уменьшения ширины образцов, при последующем растяжении уменьшается толщина образцов при почти неизменной ширине.

Появление шейки в металлах весьма нежелательно с точки зрения практики. Например, при изготовлении деталей кузова автомобиля это приводит к неровности поверхности и чревато появлением трещин. Делокализация шейки эту опасность устраняет.

Расчет наблюдаемого упрочнения с использованием модели сетки зацеплений, а также рассмотрение сетки полос сдвига и углов между ними позволяет сделать вывод, что именно ориентация полимерных макромолекул, а не сетка молекулярных зацеплений является причиной наблюдаемого явления.

Отметим еще один момент. Пластическое течение материалов в механике описывает теория пластичности. Она основана на появлении двух систем взаимно перпендикулярных микрополос сдвига. В ориентированных полимерах микрополосы не перпендикулярны, и это означает, что

требуется существенная модификация теории пластичности.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦХФ РАН, регистрационный номер 12204040099-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allison S.W., Ward I.M. // J. Appl. Phys. 1967. V. 18. P. 1151.
2. Broutman L.J., Patil R.S. // Polym. Eng. Sci. 1971. V. 11. P. 165.
3. Ward I.M. The Mechanical Properties of Solid Polymers. New York: Wiley, 1984.
4. Roesler J., Harders H., Baeker M. Mechanical Behavior of Engineering Materials. New York: Springer, 2007.
5. Osswald T.A., Menge G. Materials Science of Polymers for Engineers. München: Hanser Verlag, 2003.
6. Van Melick H.G.H., Govaert L.E., Meijer H.E.H. // Polymer 2003. V. 44. P. 3579.
7. Govaert L.E., Van Melick H.G.H., Meijer H.E.H. // Polymer 2001. V. 42. P. 1271.
8. Точин В.А., Шупак Е.Н., Туманов В.В., Кулачинская О.Б., Гаю М.И. // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 635.
9. Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 243.
10. Bazhenov S.L. // Polym. Eng. Sci. 1995. V. 35. № 10. P. 813.
11. Nielsen L. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
12. Bazhenov S.L., Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokshonova L.A. // Polymer Science A. 2010. T. 52. № 5. С. 549.
13. Considere M. // Die Anwendung von Eisen und Stahl bei Constructionen. Vienna: Verlag von Carl Gerolds Sohn, 1888.
14. Haward R.N. // J. Mat. Sci. 2003. V. 38. P. 2155.
15. Haward R.N., Thackray G. // Proc. Roy Soc. London. A. 1967. V. 302. P. 453.
16. Эшби М., Джонс Д. Конструкционные материалы. Полный курс. Долгопрудный: Интеллект, 2010.
17. Samios D., Shinichi T., Denardin E.L.G. // Int. J. Plasticity. 2006. V. 22. № 10. P. 1924.
18. Efimov A.V., Bazhenov S.L., Tyun'kin I.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 12. P. 721.
19. Bazhenov S.L., Efimov A.V., Bobrov A.V., Kechek'yan A.S., Grokhovskaya T.E. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 3. P. 285.
20. Bonart R. // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. 1969. V. 231. P. 438.
21. Bartczak Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. P. 1396.
22. Berlin A.A., Mazo M.A., Strel'nikov I.A., Balabaev N.K. // Polymer Science D. 2015. V. 8. № 2. P. 85.
23. Brady T.E., Yeh G.S.Y. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 4622.
24. Stephen P., McCarthy S.P., Rogers C.E. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 647.
25. Xie L., Giggley D.W., Hristov H.A., Yee A.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 1. P. 77.
26. Dupaix R.B., Boyce M.C. // Polymer. 2005. V. 46. P. 4827.
27. Oleinik E.F. // Polymer Science C. 2003. T. 45. № 1. С. 17.