

УДК 541.64:539.3

Б. А. Аверкин, Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, А. И. Слуцкер,  
А. Б. Степанов, В. С. Тимофеев

## ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ АМОРФНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА МЕХАНИКУ ИХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Наблюдающуюся нелинейность деформационно-силовых зависимостей для полимеров в области температуры их расстекловывания связывают с динамической гетерогенностью объема полимера, т. е. с наличием расстеклованных участков аморфных областей, в которых проявляется сегментальная подвижность, и жестких кристаллитов (застеклованных участков). Деформационно-силовые зависимости могут быть описаны количественно, а их нелинейность объяснена, если учесть долю податливых областей, путем введения понятия о коэффициенте приведения  $B^0$ . Методом ПМР исследована динамическая гетерогенность изучавшихся полимеров. Определена доля  $c_m$  микрообластей, в которых локализовано интенсивное тепловое движение. Определены температурные зависимости  $c_m$  и  $B^0$ ; обнаруженная между ними корреляция подтверждает физическую обоснованность примененного способа учета гетерогенности.

Описанию деформирования твердых полимеров (т. е. построению механики деформирования) уделяется большое внимание. Известны разработки, рассматривающие полимер как однородное (гомогенное) вязкоупругое тело или учитывающие гетерогенность строения на основании гипотезы «эффективной гомогенности». Эта гипотеза предполагает возможность учета гетерогенности с помощью введения одного эффективного модуля упругости [1]. Оба подхода приводят к многопараметрическим интегральным моделям, применение которых на практике, особенно в области конечных деформаций, достаточно затруднено. Сложность этих моделей в значительной мере определена формальным применением аппарата нелинейной наследственной упругости, который считается обязательным при анализе деформирования полимеров [2].

В отличие от подхода, усредняющего свойства механически неоднородного тела, было предложено проводить анализ деформирования полимеров иным способом учета их структурной и динамической гетерогенности [3]. Гетерогенность строения или динамического состояния в объеме полимерного тела приводит к резко различающейся деформационной способности различных областей объема тела. Тогда можно предположить, что именно деформационная неоднородность полимерного тела приводит главным образом к нелинейности его вязкоупругих свойств. Разработка вопроса о влиянии гетерогенности на механику деформирования полимеров путем сопоставления данных феноменологических исследований с прямыми исследованиями динамической неоднородности, проводимыми с помощью ПМР, составляет предмет настоящей статьи.

Учет гетерогенности при механических испытаниях проводили в простейших предположениях: жесткая компонента объема полимера принималась недеформируемой, так что вся деформация тела определялась податливой компонентой; локальное относительное растяжение (т. е. растяжение податливой компоненты)  $\varepsilon_x = \varepsilon / B^0$ , где  $\varepsilon$  — относительное растяжение всего тела;  $B^0$  — коэффициент приведения, представляющий эффективную долю длины тела, занятую податливыми элементами (такая доля связана с объемной долей податливых участков). Относительное растяже-

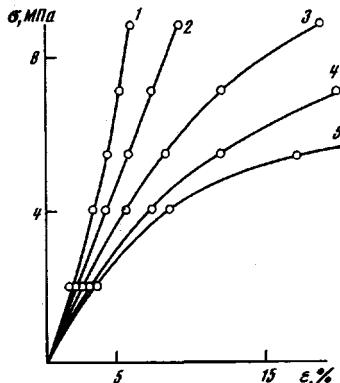


Рис. 1

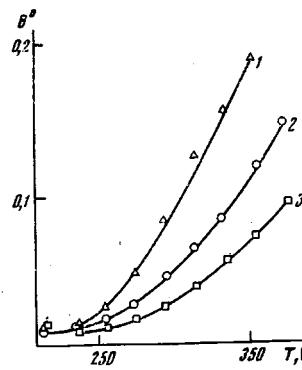


Рис. 2

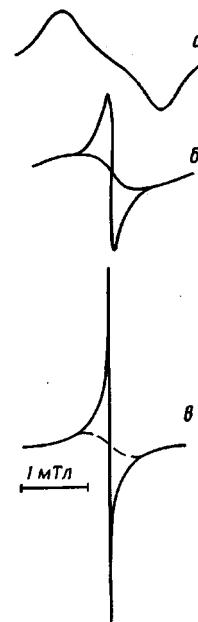


Рис. 3

Рис. 1. Изохроны ползучести ПЭНП при значениях параметра  $B=0,025$  (1);  $0,1$  (2);  $0,7$  (3);  $1$  (4) и  $\infty$  (5). Длительность нагружения  $6 \cdot 10^3$  с;  $293$  К

Рис. 2. Температурные зависимости параметра приведения  $B^0$  для полимеров ПЭНП (1), СЭП (2) и ПЭВП (3)

Рис. 3. Спектры ПМР для ПЭНП при  $103$  (а),  $273$  (б) и  $353$  К (в)

ние податливых областей  $\varepsilon_d$  может значительно превышать относительное растяжение всего тела. В зависимости от структуры полимерных тел и температуры коэффициент  $B^0$  должен принимать значение  $0 < B^0 < 1$ . Естественно, что значение  $B^0 > 1$  не имеет физического смысла.

Если допустить далее, что объем податливых областей при их растяжении существенно не меняется, то поперечное сечение этих областей будет с растяжением изменяться (уменьшаться) значительно сильнее, чем сечение всего полимера. Тогда и напряжения на деформирующихся областях (при нагружении, например, тела постоянной силой) будут меняться (возрастать) значительно сильнее, чем среднее напряжение по сечению образца. Так, если среднее напряжение возрастает с растяжением по соотношению  $\sigma(\varepsilon) = \sigma_0(1+\varepsilon)$ , где  $\sigma_0$  — начальное напряжение, то для податливых областей

$$\sigma_d(\varepsilon) = \sigma_0(1 + \varepsilon/B^0)$$

Данное обстоятельство может приводить к нелинейности зависимости деформаций от нагрузки, приложенной к деформируемому полимерному телу.

Проверку высказанных предположений проводили на ряде аморфно-кристаллических полимеров: ПЭНП и ПЭВП, сополимерах этилена с пропиленом (СЭП). Изучали деформационное поведение образцов в различных режимах испытаний: ползучести, растяжении с постоянными скоростями, релаксации напряжения после растяжения до заданной деформации.

Результаты испытаний на ползучесть при комнатной температуре приведены на рис. 1. Здесь представлены изохроны семейства кривых ползучести для времени  $t=100$  мин. При этом растягивающее образец усилие  $F$  уменьшалось по мере роста относительной деформации образца  $\varepsilon$  по закону

$$F = F_0 / (1 + \varepsilon/B),$$

где  $F_0$  — начальная сила;  $B$  — варьируемый параметр, задаваемый в нагруз-

зочном устройстве. Благодаря этому локальное напряжение в соответствии с формулой (1) изменится по закону

$$\sigma_n = \frac{F_0(1+\varepsilon/B^0)}{S_0(1+\varepsilon/B)}$$

Видно, что постоянство локальных напряжений на деформирующихся областях полимера можно обеспечить, если задать с помощью установки параметр  $B$ , совпадающий с коэффициентом приведения  $B^0$ , отвечающим реальному соотношению доли жестких и податливых областей в полимерном теле. В опытах устанавливались режимы с разными значениями параметра  $B$ : от 0,05 до  $\infty$ . Параметр  $B=\infty$  отвечает реальному и часто проводимому испытанию на ползучесть под действием постоянного растягивающего усилия. Из рис. 1 видно, что задаваемая вариация  $B$  приводит к широкому изменению степени нелинейности изохрон ползучести. При значении  $B \approx 0,1$  изохона становится линейной.

Случайно ли наступила эта линеаризация в результате «подгонки» режима нагружения, или это действительно свидетельствует о физической линейности деформирования (в отношении, например, постоянства времени релаксации), которая в обычных условиях нагрузления искажается и внешне проявляется в нелинейной форме? С этой целью были проанализированы экспериментальные данные по другим режимам испытаний образцов ПЭНП: ползучести при постоянном усилии, растяжению с постоянной скоростью и релаксации напряжения.

Все эти данные были проанализированы на основании описания процессов локально-линейными соотношениями с введением параметра приведения  $B^0$ , заранее не известного. Значение  $B^0$  было вычислено из результатов измерений при названных различных режимах испытаний методами, достаточно подробно изложенным в работе [4]. Оказалось, что во всех случаях определенное значение  $B^0$  лежит в узком интервале 0,096–0,110, т. е. весьма близко к найденному из опытов с изменением усилия в процессе ползучести линеаризующему параметру. Таким образом, величина  $B^0$  выступает как устойчивая характеристика деформируемого полимера. Напомним, что пока приводили результаты только для одной (комнатной) температуры. Подобные же исследования проводились для этого же и других материалов в диапазоне 200–400 К. Выявились резкая зависимость коэффициента  $B^0$  от температуры (рис. 2).

Как видно, коэффициент  $B^0$  при низких температурах имеет малое значение  $\approx 0,02$ , близкое для всех исследованных полимеров, и слабую температурную зависимость. После  $\sim 250$  К  $B^0$  начинает резко возрастать, достигая при  $\sim 300$  К значений  $\geq 0,1$ . При этом для различных полимеров значения  $B^0$  (при повышенных температурах) оказываются разными.

Возникает, естественно, вопрос, является ли получаемый из условий линеаризации вязкоупругости полимера коэффициент приведения  $B^0$  отражением гетерогенности деформационных свойств объема полимера? Температурное поведение  $B^0$  (рис. 2) свидетельствует в пользу этого предположения. Действительно, рост  $B^0$  с температурой хорошо согласуется с нарастанием молекулярной подвижности в полимере по мере увеличения температуры с постепенным расстекловыванием все большей доли объема аморфных (межкристаллитных) областей и тем самым возрастанием податливости. Все это соответствует увеличению той доли объема полимерного тела, которая вносит определяющий вклад в его деформацию.

Таким образом, анализ механики деформирования полимеров свидетельствует о допустимости модели с чередующимися жесткими и податливыми областями. Для обоснования ее физической реальности использовали метод ПМР.

Как известно, в области расстекловывания ПМР-спектры аморфнокристаллических полимеров состоят из двух компонент: широкой, в которую дают вклад кристаллиты и остающиеся еще застеклованными аморфные участки, и узкой – от аморфных участков, охваченных интенсивным микроброуновским движением, т. е. расстеклованных. Отношение  $c_m$  площади

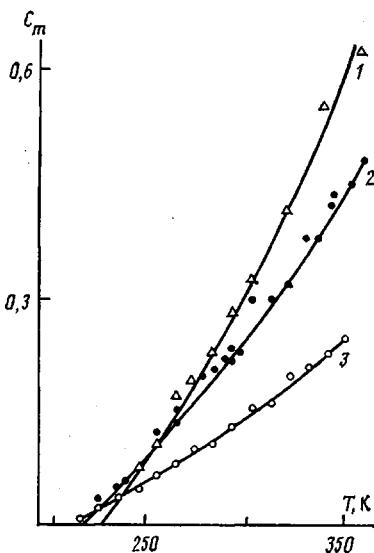


Рис. 4

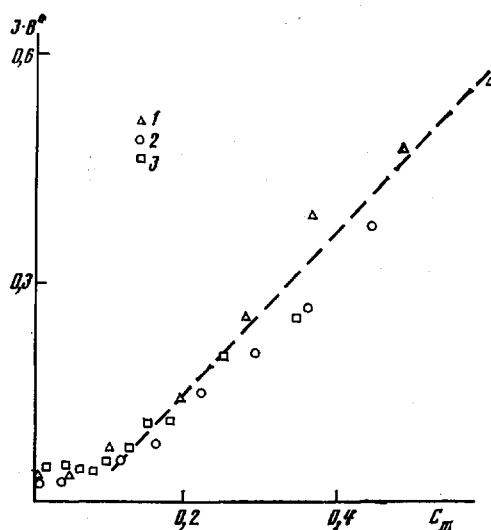


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости весовой доли расстеклованных микрообластей  $c_m$  для полимеров ПЭНП (1), СЭП (2) и ПЭВП (3)

Рис. 5. Корреляция между параметром приведения  $B^0$  и весовой долей расстеклованных микрообластей  $c_m$  для полимеров ПЭНП (1), СЭП (2) и ПЭВП (3)

узкой компоненты спектра к общей его площади дает весовую долю расстеклованных участков при каждой температуре. Очевидно, можно ставить вопрос о корреляции  $B^0$  и  $c_m$ .

Спектры ПМР регистрировали по методу малой модуляции на тех же образцах и в той же области температуры. Пример спектра и его изменения с температурой представлены на рис. 3. Можно видеть, что узкая компонента растет с повышением температуры, что свидетельствует об увеличении доли подвижной фракции. На рис. 4 приведены найденные по спектрам ПМР зависимости доли подвижной фракции  $c_m$  от температуры для исследованных полимеров. Видно, что  $c_m$  достаточно резко возрастает с температурой, достигая значений 0,3–0,6. При этом доля жестких микрообластей ( $1 - c_m$ ) хорошо совпадает с весовой степенью кристалличности полимеров: ~0,7 для ПЭВП и ~0,4 для ПЭНП [5], т. е. можно считать, что у верхней границы температурного интервала испытаний практически все аморфные участки становятся расстеклованными.

Из сравнения рис. 2 и 4 видно, что форма зависимостей  $c_m(T)$  и  $B^0(T)$  для каждого полимера схожа: резко возрастают зависимости в области повышенных температур. Количественное сопоставление  $c_m$  и  $B^0$  представлено на рис. 5. Видна достаточно четкая корреляция в виде единой линейной зависимости  $B^0$  и  $c_m$  для всех исследованных полимеров. При этом

$$B^0 \approx \frac{1}{3} c_m.$$

Можно предложить простое объяснение именно такому соотношению  $B^0$  и  $c_m$ .

При том одноосном растяжении, которое осуществлялось в механических опытах, коэффициент  $B^0$  отражает долю податливой части полимера или долю расстеклованных аморфных участков именно вдоль оси нагружения полимера. В неориентированных аморфокристаллических полимерах (имеющих сферолитное или ламеллярное строение [6]) чередование жестких и податливых участков идет по всем направлениям. Поэтому, грубо говоря, только одна треть из них эффективно «работает» при одноосном растяжении полимера, определяя его продольную деформацию. Остальные, давая, естественно, свой вклад в узкую компоненту ПМР-спектра, на сопротивление продольному растяжению полимера оказывают слабое влияние.

Как следует из принятых выше допущений, рассмотрение деформирования полимерного тела проведено в модели податливой матрицы с жесткими, не связанными между собой включениями. Такая картина может реализоваться тогда, когда объемная доля податливой компоненты достигает достаточной величины, чтобы обеспечить собственную каркасную связанность. Поэтому сделанные заключения о связи деформационных свойств полимеров с их динамической гетерогенностью не могут относиться к низким температурам, где доля податливой компоненты мала (область  $<250$  К для данных полимеров (рис. 4)), так что застеклованные области и кристаллиты образуют жесткий каркас, деформирующийся под нагрузкой в соответствии со своими механическими характеристиками. С повышением же температуры ( $>\sim 250$  К) линейная корреляция  $B^0$  и  $c_m$  начинается по достижении  $c_m$  значений 0,10–0,15 (рис. 5), что, по-видимому, отвечает переходу от жесткого каркаса к эластомерному.

Таким образом, соображения о том, что структурная и динамическая гетерогенность полимерного тела позволяет (по крайней мере, в исследованной области) объяснить наблюдающуюся нелинейность его деформационных свойств, получают обоснование. Это ведет к требованию учета гетерогенности при разработке механики деформирования методами, отличными от следующих из гипотезы «эффективной гомогенности». Предлагаемый подход создает физическое обоснование для расширения области применения линейной наследственной теории упругости, понимаемой здесь в смысле независимости параметров ядер интегральных уравнений от напряжения [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М., 1982. 334 с.
2. Гольдман А. Я. Прочность конструкционных пластмасс. Л., 1979. 320 с.
3. Анцупов Ю. А., Володин В. П., Костерина Г. Н., Кувшинский Е. В. // Механика полимеров. 1974. № 3. С. 540.
4. Аверкин Б. А., Ракитский Ю. В., Романов С. Д., Степанов А. Б. Интегральные уравнения в прикладном моделировании. Киев, 1983. С. 42.
5. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 1186.
6. Марихин В. А., Мясников Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 280 с.
7. Аверкин Б. А., Володин В. П., Степанов А. Б. // Тр. НТО им. А. Н. Крылова. Вып. 393. Л., 1984. С. 5.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
26.04.88

Ленинградский физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

**B. A. Averkin, Ye. A. Yegorov, V. V. Zhizhenkov, A. I. Slutsker,  
A. B. Stepanov, V. S. Timofeev**

**INFLUENCE OF DYNAMIC HETEROGENEITY  
OF AMORPHOUS-CRYSTALLINE POLYMERS ON MECHANICS  
OF THEIR DEFORMATION**

#### Summary

The observed nonlinear character of strain-force dependences for polymers in the region of devitrification temperature is explained by the hydrodynamic heterogeneity of the polymer volume: the presence of amorphous parts provides the segmental mobility while crystallites and glassy parts are rigid. The strain-force dependences can be described quantitatively and their nonlinear character can be explained if the fraction of pliant regions is taken into account by introducing of reducing coefficient  $B^0$ . Dynamic heterogeneity of polymers has been studied. The fraction  $C_m$  of microregions of localized intensive heat motion was found. Temperature dependences of  $C_m$  and  $B^0$  were determined, their correlation confirmed the physical validity of the applied way of consideration of heterogeneity.