

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПРОКАТКИ НА РАЗВИТИЕ ТРЕЩИНЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ¹

© 2007 г. О. А. Серенко*, И. В. Тюнькин**, А. В. Ефимов**, С. Л. Баженов*

*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 15.06.2006 г.
Принята в печать 21.12.2006 г.

Исследовано поведение трещины в ПЭВП. Предварительное ориентирование полимера, деформирующегося в изотропном состоянии с образованием шейки и разрушающегося при ее росте, повышает его трещиностойкость и пластичность. Величина критического раскрытия трещины предварительно деформированного ПЭВП резко возрастает при небольших степенях прокатки, при этом снижается скорость поперечного распространения трещины.

При введении жестких частиц или частиц резины в полимер, деформирующийся с образованием шейки, его относительное удлинение при разрыве уменьшается. При некоторой, критической концентрации частиц наполнителя сформировавшаяся в композите шейка перестает распространяться вдоль образца. В данном случае композит остается упругим везде, за исключением сравнительно узкой зоны разрушения, где он деформируется пластично. Относительное удлинение при разрыве этого материала невелико. Происходит смена деформационного поведения наполненного полимера от пластичного к хрупкому, а, точнее, к квазихрупкому, сопровождающемуся потерей деформационных свойств [1, 2].

Критическая концентрация наполнителя, при которой осуществляется переход от пластичного к хрупкому разрушению материала, зависит от степени деформационного упрочнения матричного полимера, а именно, от отношения его прочности к напряжению вытяжки шейки R [1, 2]. Если матричный полимер разрушается при распространении шейки, т.е. $R = 1$, то композит на его основе охрупчивается при крайне небольшом количестве частиц. Так, в ПЭВП с неустойчивым распростране-

нием шейки достаточно ввести всего лишь одну частицу резины, чтобы он разрушился хрупко [3]. Использование наноразмерных частиц наполнителя не изменяет ситуации. Введение 5 мас. % Na^+ -монтмориллонита в ПП, прочность и нижний предел текучести которого совпадают, также приводит к резкому уменьшению его относительного удлинения при разрыве от ~500 до 10% [4].

Охрупчивание наполненных термопластичных полимеров может быть вызвано и крупными частицами наполнителя [5]. В этом случае вне зависимости от свойств матричного полимера введение небольшого количества крупных частиц приводит к разрыву материала при низких значениях относительного удлинения при разрыве. Причина такого эффекта – появление ромбовидных пор, быстрое развитие которых вызывает преждевременное разрушение материала.

Ромбовидные поры формируются вблизи крупных частиц наполнителя или вследствие видоизменения овальных пор. В работе [5] показано, что поведение пор, образующихся при разрушении частиц или их отрыве от матричного полимера, схоже с поведением трещины в полимере. Так, перерождение овальных пор в композите в ромбовидные происходит при раскрытии поры, равном критическому раскрытию трещины в ненаполненной полимерной матрице. Охрупчивание композитов на основе пластичных полимеров, вы-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ по Государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-4897.2006.3).

E-mail: oserenko@yandex.ru (Серенко Ольга Анатольевна).

званное концентрацией наполнителя или крупными частицами, – негативное явление, сужающее области применения полимерных композитов.

Известно, что ориентирование является одним из способов повышения механических свойств полимерных материалов [6, 7]. Распространенный технологический прием ориентирования – холодная прокатка, при которой полимеры подвергаются воздействию сжатия и сдвига. Предварительная прокатка позволяет избежать охрупчивания композитов при небольших концентрациях наполнителя [8, 9].

Положительное влияние прокатки на свойства композитов обусловлено повышением трещиностойкости матричного полимера. Последнее обстоятельство связано как с уменьшением степени вытяжки шейки композита [8], так и со стабилизацией образующихся при растяжении пор [9]. Выше отмечено, что поведение пор в материале можно смоделировать, рассматривая систему полимер–трещина. Для выяснения причин повышения стабильности пор в предварительно ориентированном материале весьма важным представляется изучение влияния прокатки на поведение трещины в термопластичном полимере.

Цель настоящей работы – исследование поведения трещины в прокатанном полимере, который в изотропном состоянии деформируется с образованием шейки и разрушается при ее распространении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПЭВП марки 277–73 ($M_w = 7.52 \times 10^4$, $M_n = 1.03 \times 10^4$). Пластины полимера получали методом горячего прессования при 160°C под давлением 10 МПа с последующим охлаждением под давлением в течение 10 мин до 25°C . Толщину пластин варьировали в пределах 50–1300 мкм.

Пластины материалов толщиной 800 мкм прокатывали при комнатной температуре на лабораторных вальцах между двумя врачающимися с одинаковой скоростью валками. Степень или коэффициент прокатки λ_r оценивали как отношение исходной толщины d_0 к толщине прокатанной пластины d : $\lambda_r = d_0/d$. В исследованном интервале значений $\lambda_r = 1.6\text{--}4.0$ в направлении прокатки увеличивалась длина и соответственно уменьшалась

толщина образцов, при этом их ширина практически не менялась. Поскольку при предварительном ориентировании не происходило сужения пластин, коэффициент прокатки рассматривали как степень ориентации.

Из пластин вырубали образцы вдоль направления прокатки в виде двусторонней лопатки с размером рабочей части 6×20 мм. Механические испытания материалов проводили на универсальной испытательной машине “Instron 1122” при скорости растяжения 10 мм/мин.

Степень вытяжки в шейке деформированных образцов ПЭВП определяли как отношение исходной площади поперечного сечения образца к площади поперечного сечения шейки.

Для изучения поведения трещины из пластин ПЭВП вырубали образцы с размером рабочей части 5×30 мм: в прокатанном полимере – вдоль направления предварительного деформирования; поперечный надрез длиной 0.8–1.0 мм наносили лезвием. Растяжение образцов проводили с помощью специальной динамометрической министановки непосредственно под объективом оптического компьютерного микроскопа Intel Play Qx3 & CD-ROM (Китай), снабженного видеокамерой. Скорость растяжения образцов 2 мм/мин. В процессе деформирования полимеров их периодически фотографировали.

Механические испытания материалов с надрезом осуществляли на универсальной испытательной машине “Instron 1122” при скорости растяжения 2 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При прокатке толщина материалов уменьшается. Для корректного анализа влияния предварительного ориентирования ПЭВП на поведение трещины в полимере был исследован изотропный ПЭВП разной толщины с надрезом.

На рис. 1 представлена диаграмма растяжения образца исходного полимера толщиной $h = 800$ мкм (кривая 1). ПЭВП деформируется с образованием шейки и разрушается на стадии ее распространения. Прочность полимера равна нижнему пределу текучести ($R = 1$). Подобные материалы чрезвычайно чувствительны к влиянию дефектов, что проявляется в большом разбросе значений отно-

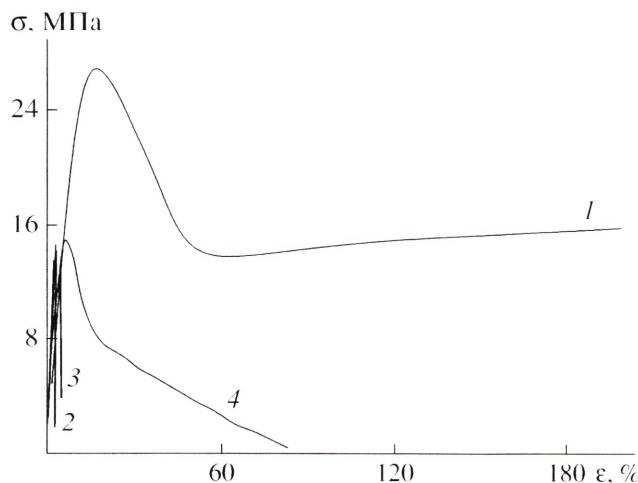


Рис. 1. Кривые растяжения изотропного ПЭВП при толщине образцов 800 (1, 2), 400 (3) и 300 мкм (4); I – образец без надреза, 2–4 – образцы с нанесенной трещиной.

сительного удлинения при разрыве полимера – от 120 до 500%. Следует отметить, что в интервале $h = 50$ – 1300 мкм поведение и свойства ПЭВП, не содержащих надреза, не зависят от толщины образца.

Кривые растяжения образцов ПЭВП разной толщины с надрезом также приведены на рис. 1. При $h > 300$ мкм эти полимеры разрушаются хрупко, до достижения верхнего предела текучести (кривые 2, 3). Относительное удлинение при разрыве в данном случае невелико. При $h \leq 300$ мкм вид кривой растяжения и, следовательно, характер разрыва образца с надрезом изменяется (кривая 4). Он разрушается пластично, на диаграмме деформирования наблюдается зуб текучести, после прохождения которого напряжение практически линейно уменьшается по мере роста деформации, что связано с распространением трещины.

Зависимость максимального напряжения σ_{\max} от толщины полимера с надрезом (при хрупком разрыве σ_{\max} равно прочности, а при пластичном – верхнему пределу текучести полимера) показана на рис. 2. С увеличением толщины образца величина σ_{\max} монотонно снижается. При $300 < h < 400$ мкм осуществляется переход от пластичного к хрупкому разрушению полимера с надрезом.

Снимки, демонстрирующие развитие трещины в изотропном ПЭВП при $h = 400$ и 300 мкм, пред-

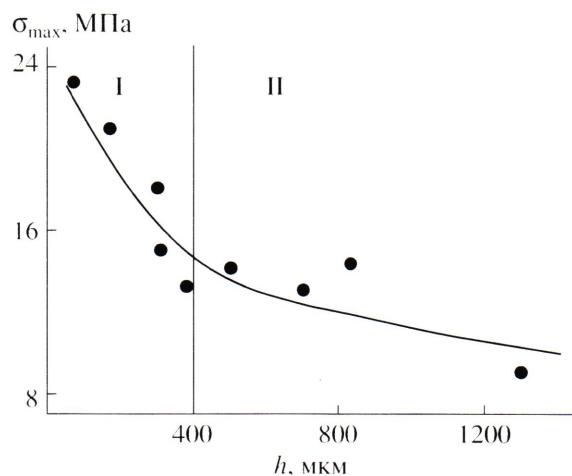


Рис. 2. Зависимость максимального напряжения на кривой растяжения ПЭВП с надрезом от толщины образца: I – пластичный разрыв, σ_{\max} соответствует верхнему пределу текучести полимера; II – хрупкое разрушение, σ_{\max} соответствует напряжению при разрыве.

ставлены на рис. 3. При $h = 400$ мкм (рис. 3А) на начальной стадии растяжения в вершине трещины формируется небольшая область пластичности. Ее кончик приобретает затупленную форму. При достижении некоторого раскрытия трещины (критического раскрытия δ_c) начинается ее неустойчивый рост. Она быстро прорастает через всю ширину образца, и полимер разрушается хрупко. Величина δ_c составляет 30–50 мкм.

При $h = 300$ мкм (рис. 3Б) поведение трещины принципиально другое. В вершине ее кончика образуется дефектная зона пластичности, в которой наблюдаются поры. По мере раскрытия трещины прослойки полимера между кончиком трещины и порами разрушаются, и длина трещины увеличивается (рис. 3Б, б). При некотором раскрытии кончик в ее вершине затупляется (рис. 3Б, в). По мере дальнейшего растяжения в вершине трещины образуется клин, и начинается ее рост (рис. 3Б, г). В некоторый момент трещина поворачивает на 90° и распространяется уже вдоль оси растяжения образца (рис. 3Б, д). При достижении границы упругой области направление ее развития повторно изменяется (рис. 3Б, е). Вновь формируется клин, а затем продольная трещина (рис. 3Б, ж, з). Как видно из последнего рисунка, описываемое поведение трещины наблюдается при продвижении зоны пластичности на всю ширину образца. Учитывая, что ПЭВП имеет высокую сте-

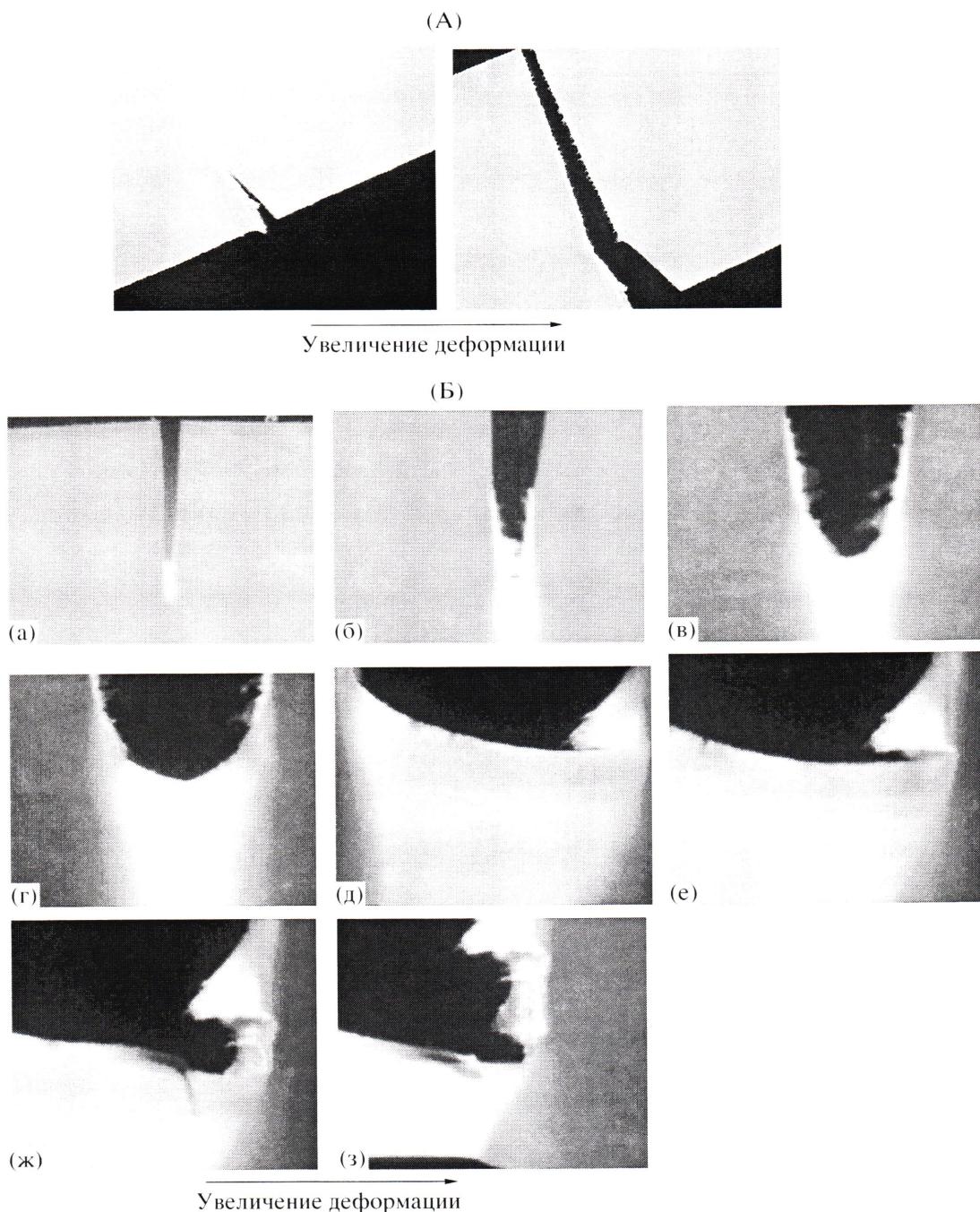


Рис. 3. Поведение трещины в изотропном ПЭВП при толщине образца 400 (А) и 300 мкм (Б), а также схема ее развития (В). Увеличение 8 (А) и 20 (Б). Пояснения в тексте.

пень вытяжки шейки, равную 21, можно предположить, что необычное, “зигзагообразное” распространение трещины связано с большой степенью анизотропии ориентированного ПЭВП в вершине трещины, т.е. в области пластиности (прочность в продольном направлении существенно превышает прочность в поперечном направлении). Высокоориентированный полимер препятствует поперечному развитию трещины.

Можно заключить, что характер распространения трещины и, как следствие, тип разрушения изотропного ПЭВП с надрезом зависят от толщины образца. При $h \geq 400$ мкм трещина в полимере растет быстро, и полимер разрушается хрупко. При $h \leq 300$ мкм разрушение образца с трещиной имеет пластичный характер, при этом ее распространение состоит из нескольких повторяющихся циклов: образование клина в кончике трещины,

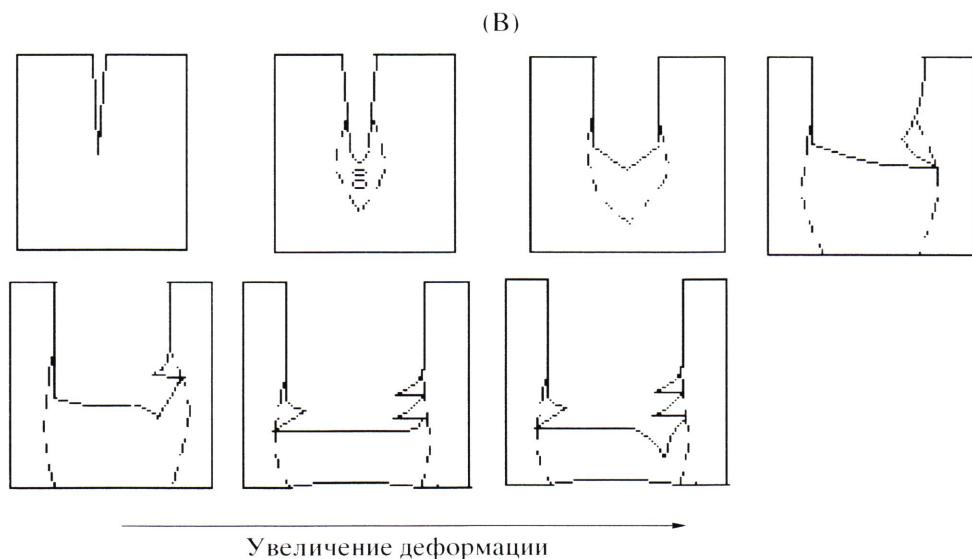


Рис. 3. Окончание.

ее развитие поперек сечения образца и затем продольный рост.

Зависимость прочностных свойств и характера разрушения материала от толщины полимера называют масштабным эффектом [10]. При увеличении толщины образца изменяется вид напряженного состояния, т.е. осуществляется переход от плоского напряженного состояния к плоской деформации. В последнем случае стеснение пластической деформации инициирует хрупкий разрыв материала. Возможно, толщина образца 300–400 мкм является для ПЭВП с надрезом критической, т.е. в указанном интервале происходит изменение напряженного состояния и переход от пластичного к хрупкому разрушению. Отметим, что масштабный эффект в исследуемом интервале толщины для ПЭВП без надреза не проявляется. Нанесенный надрез инициирует пластично-хрупкий переход в полимере с увеличением его толщины.

Кривые растяжения ПЭВП при различных степенях прокатки λ_r представлены на рис. 4. Прокатка изменяет вид кривой деформирования ПЭВП. Если разрыв изотропного ПЭВП происходит при распространении шейки (рис. 1, кривая 1), то разрушение ориентированного полимера наблюдается на стадии однородного растяжения, после распространения шейки через весь образец (рис. 4, кривые 1–4).

Зависимости предела прочности σ_m , верхнего предела текучести σ_y и напряжения вытяжки шейки σ_d ПЭВП, а также коэффициента упрочнения R , равного отношению σ_m/σ_d , приведены на рис. 5. Прочность, верхний и нижний пределы текучести увеличиваются с ростом λ_r вследствие повышения степени ориентации полимера. Зависимость $R-\lambda_r$ проходит через максимум. Коэффициент упрочнения резко возрастает при небольших степенях прокатки, а затем несколько снижается при дальнейшем увеличении λ_r . Зависимость степени удлинения при разрыве полимера λ_m проходит через максимум, а степень вытяжки в шейке λ_d уменьшается с ростом степени прокатки, при-

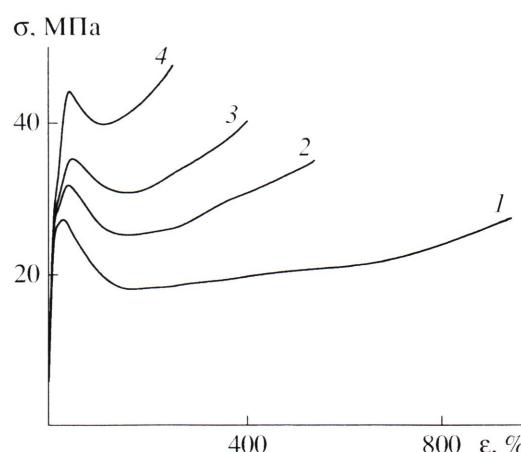


Рис. 4. Кривые растяжения ПЭВП, предварительно деформированного при степени прокатки 1.6 (1), 2.3 (2), 2.7 (3) и 3.6 (4).

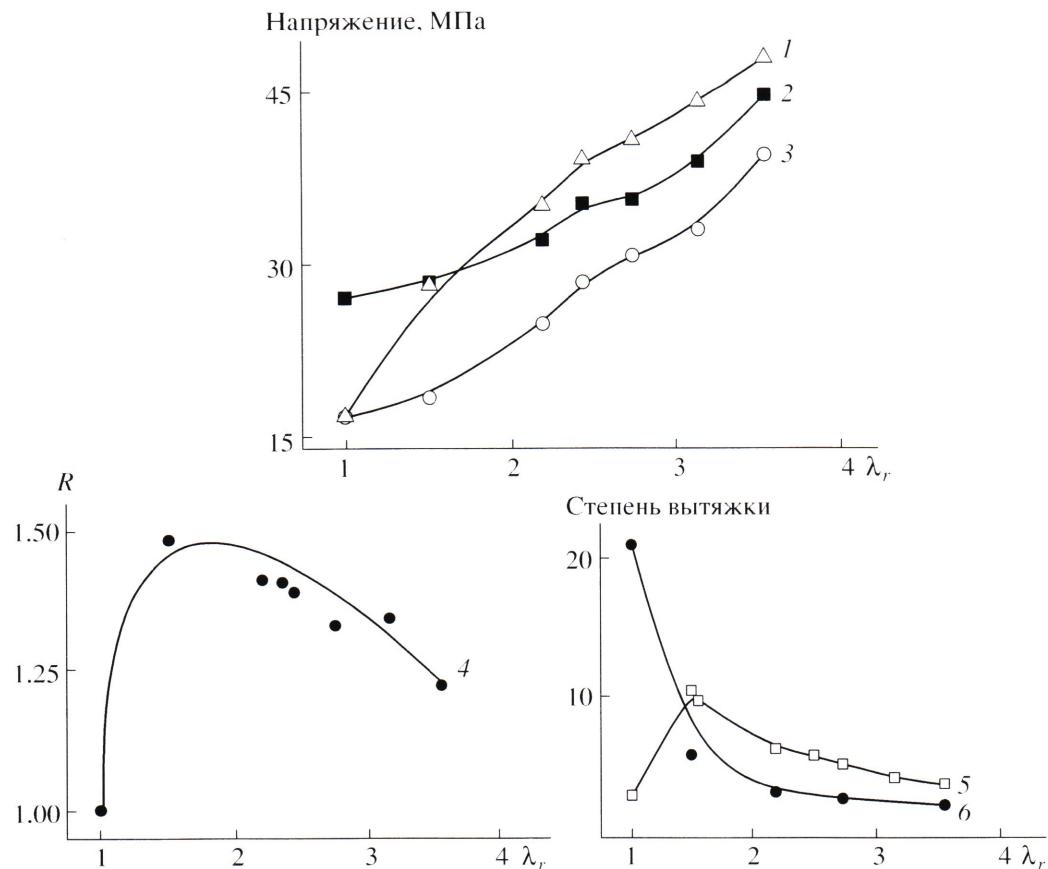


Рис. 5. Зависимости от коэффициента прокатки предела прочности σ_m (1), верхнего предела текучести σ_y (2), напряжения вытяжки шейки σ_d (3), коэффициента деформационного упрочнения R (4), предельной степени вытяжки λ_m (5) и степени вытяжки шейки ПЭВП λ_d (6).

чем резкое снижение λ_d происходит при небольших коэффициентах прокатки. Очевидно, что уменьшение деформации в шейке, как и наличие максимума на кривой $\lambda_m - \lambda_r$, связано с ориентационным упрочнением полимера ($R > 1$).

На рис. 6 представлены снимки, демонстрирующие типичное развитие надреза в прокатанном ПЭВП. Заметим, что исходный изотропный полимер с надрезом толщиной 800 мкм разрушается хрупко. Трещина в нем практически мгновенно пересекает все поперечное сечение образца. Принципиально другое поведение трещины наблюдается в прокатанном образце. Сначала ее кончик затупляется. В вершине формируется диффузная зона пластичности, которая не имеет четких границ. Внутри этой области не происходит образования пор, характерных для изотропного полимера. Дальнейшее растяжение приводит к постепенному раскрытию трещины, причем в некоторый момент геометрия ее кончика изменяется.

Из закругленной он приобретает клинообразную форму, и начинается рост трещины перпендикулярно оси растяжения. Угол образовавшегося клина равен 150° и сохраняется при дальнейшем продвижении трещины поперек образца.

Переход от закругленной к клинообразной геометрии кончика трещины характеризуется критическим раскрытием δ_c [10]. На рис. 7 приведена зависимость критического раскрытия трещины от степени прокатки. В интервале $\lambda_r = 1.0 - 1.6$ величина δ_c резко возрастает (в ~ 13 раз). При дальнейшем росте степени прокатки критическое раскрытие трещины увеличивается монотонно. Так, при повышении λ_r от 1.6 до 4 значения δ_c возрастают от 700 до 1250 мкм.

Деформационные кривые исходного и предварительно ориентированного ПЭВП с надрезом показаны на рис. 8. В отличие от изотропного полимера, разрушающегося хрупко (рис. 1, кривая 2),

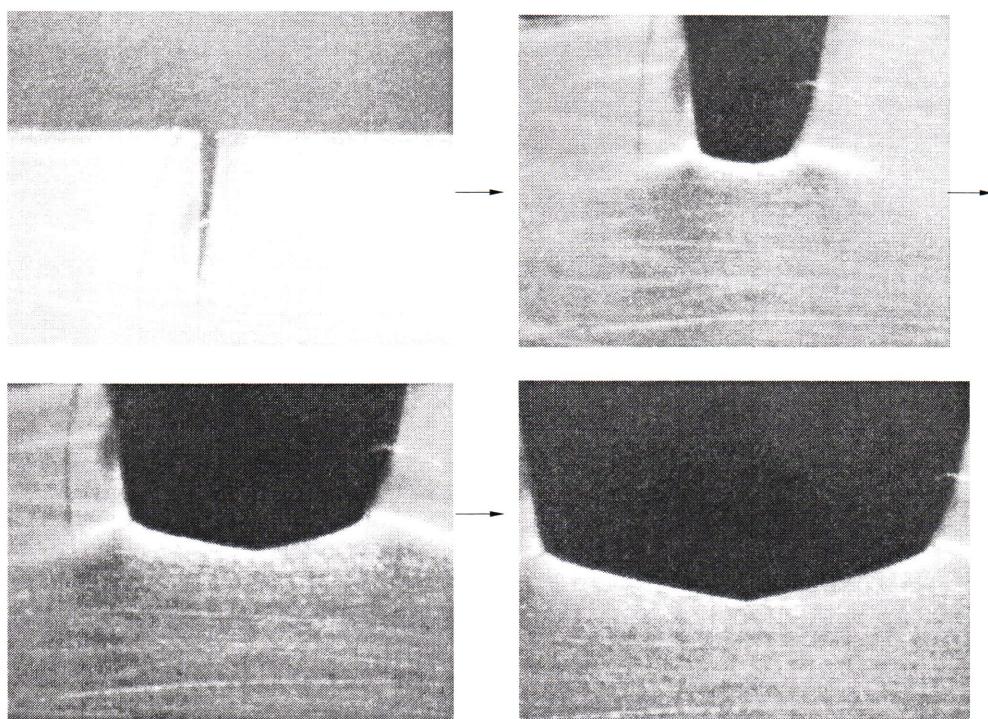


Рис. 6. Развитие трещины в прокатанном при $\lambda_r = 3$ ПЭВП. Стрелки указывают направление роста деформации. Увеличение 20.

прокатанные образцы пластичны. На диаграммах растяжения наблюдается максимум, соответствующий образованию и распространению зоны пластичности в вершине трещины. Отметим, что трещина в прокатанных образцах ПЭВП начинает расти при деформации, несколько превышающей деформацию при пределе текучести полимера. После прохождения пика текучести напряжение снижается. Начиная с некоторой деформации, оно практически линейно уменьшается с увеличением степени вытяжки полимеров. Это обстоятельство свидетельствует о стабильном росте трещины вплоть до деформации 100–120%.

Таким образом, предварительная ориентация приводит к увеличению критического раскрытия трещины и, как следствие, возрастанию его трещиностойкости. Прокатка полимера препятствует переходу к нестабильному росту трещины. Даже небольшие величины степени прокатки полимера резко снижают скорость ее распространения.

Более ярко положительное влияние прокатки на трещиностойкость ПЭВП проявляется при сравнении деформационного поведения образцов изотропного и ориентированного полимеров оди-

наковой толщины. Так, изотропный полимер с надрезом при $h = 400$ мкм разрушается хрупко (рис. 1, кривая 3), а прокатанный образец с той же толщиной сохраняет пластичные свойства (рис. 8, кривая 2). При толщине 300 мкм как изотропный (рис. 1, кривая 4), так и прокатанный (рис. 8, кривая 3) образцы с надрезом пластичны. Однако предварительно ориентированный полимер ха-

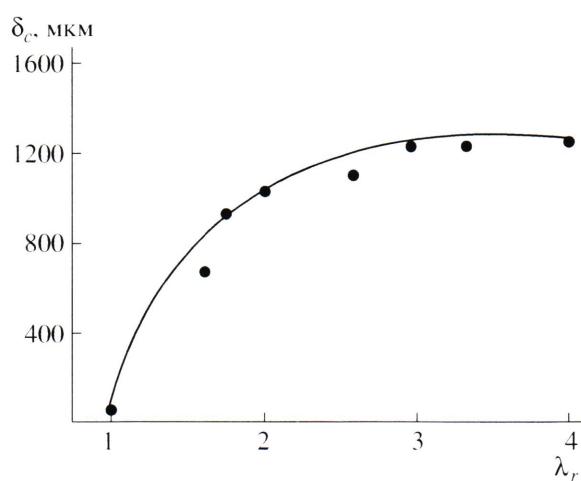


Рис. 7. Зависимость критического раскрытия трещины в ПЭВП от степени прокатки.

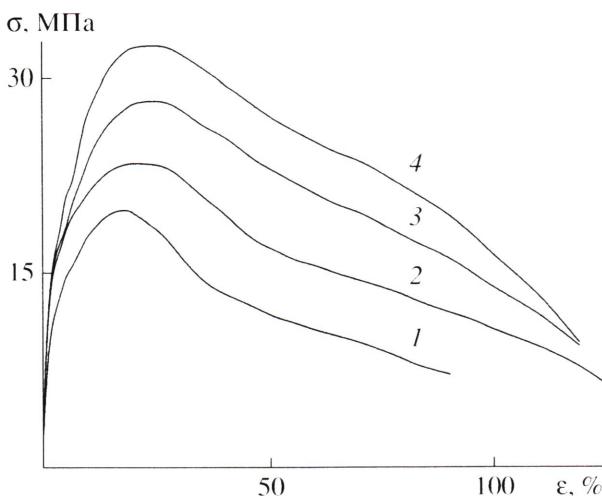


Рис. 8. Кривые растяжения ПЭВП с надрезом, прокатанного при $\lambda_r = 1.6$ (1), 2 (2), 2.4 (3) и 3.6 (4).

рактеризуется повышенным критическим раскрытием трещины, $\delta_c = 1100$ мкм по сравнению с $\delta_c = 200$ мкм в непрокатанном образце. В последнем случае δ_c соответствует началу поперечного роста трещины путем разрушения пор в пластичной зоне. Сравнительный анализ показывает, что пластичные свойства прокатанных образцов, как и уменьшение скорости роста трещины, действительно обусловлены предварительной ориентацией полимера, а не уменьшением его толщины в ходе этого деформирования.

Обобщая экспериментальные данные, можно заключить, что предварительная прокатка ПЭВП, деформирующегося в изотропном состоянии с образованием шейки и разрушающегося на стадии ее роста, повышает его трещиностойкость и

пластичность. Величина критического раскрытия трещины полимера резко возрастает при небольших степенях прокатки. При этом снижается и скорость поперечного распространения трещины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bazhenov S.L. // Plastics Additives. London; New York: Madras: Chapman and Hall, 1998. P. 252.
2. Серенко О.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИСПМ РАН, 2004.
3. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнуниэнц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 637.
4. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А., Шклярук Б.Ф., Цамалашвили Л.А., Fischer H.R., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1885.
5. Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин Ал.Ал. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 64.
6. Bartczak Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 6. P. 1396.
7. Каган Д.Ф., Гуль В.Е., Самарина Л.Д. Многослойные и комбинированные пленочные материалы. М.: Химия, 1989.
8. Серенко О.А., Ефимов А.В., Насруллаев И.Н., Оболонкова Е.С., Волынский А.Л., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1300.
9. Серенко О.А., Ефимов А.В., Гончарук Г.П., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 58.
10. Парトン В.З., Морозов Е.М. Механика упругопластического разрушения. М.: Наука, 1985.

The Effect of Cold Rolling on Crack Propagation Behavior in High-Density Polyethylene

O. A. Serenko^a, I. V. Tyun'kin^b, A. V. Efimov^b, and S. L. Bazhenov^a

^a Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: oserenko@yandex.ru

Abstract—Crack propagation behavior in HDPE was studied. The preliminary orientation of the polymer, which is deformed in its isotropic state via necking and breaks down at the neck propagation stage, improves the crack resistance and ductility of the material. The critical crack opening in preoriented HDPE samples dramatically increases at relatively low draw ratios of cold rolling while the speed of transverse crack propagation decreases.