Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 6, с. 491 – 495

Влияние растягивающих деформаций на распространение продольных упругих волн в объеме аморфного полимера

А. Б. Володарский[+*1)], *Е. С. Мороков*[+], *А. И. Кокшайский*[*], *Н. И. Одина*[*], *А. И. Коробов*[*]

[+]*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия*

[*]*Физический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 февраля 2025 г.
После переработки 13 февраля 2025 г.
Принята к публикации 18 февраля 2025 г.

В работе исследуются особенности распространения упругих волн в образцах аморфного полимера – полиакрилонитрил-бутадиен-стирола при разных деформациях растяжения. Измерения проводятся как после снятия нагрузки, так и при непосредственном нагружении, что позволяет в том числе оценивать акустоупругий эффект в линейной упругой области деформаций. В окрестности перехода аморфного полимера в пластическую область деформаций обнаружен эффект зарождения локальных областей микрометрового размера с уменьшенными упругими характеристиками. На основе экспериментальных данных и кластерной модели строения аморфных полимеров, предложен механизм перестройки надмолекулярной структуры при одноосном растяжении.

DOI: 10.31857/S0370274X25030212, EDN: MJCSST

Полимеры и композиты на их основе являются базовыми конструкционными материалами [1], изучение механических и упругих свойств которых, а также взаимосвязь свойств с изменением надмолекулярной структуры полимеров имеет особое значение. Методы, оценивающие неразрушающим способом состояние материала в результате механических нагрузок и их остаточный ресурс, ограничены при детектировании и визуализации микронным разрешением областей с уменьшенными упругими характеристиками [2]. Чувствительными оказываются ультразвуковые методы исследования. Скорость распространения объемных упругих волн является одной из характеристик, по изменению которой можно судить об изменении значений модулей упругости полимерных материалов [3]. Рост или снижение скоростей продольных и поперечных упругих волн в полимерах, как правило, ассоциируется со структурными перестройками полимера при химической деградации [4] или под действием внешнего механического нагружения [5–8]. В области упругой деформации материала из-за напряженно-деформированного состояния в материалах наблюдается так называемый акустоупругий эффект, основанный на изменении скорости распространения объемных упругих волн в деформируемом твердом теле. Акустоупругий эффект возникает из-за нелинейности зависимости деформации от смещения, соотносит относительное изменение скорости волны с напряжением через акустоупругую постоянную и связывает упругие модули третьего порядка в изотропных материалах [9, 10]. При упругих квазистатических деформациях полимеров акустоупругий эффект обладает двойственностью. Классическая линейная зависимость [11], для ряда полукристаллических полимеров приобретает нелинейный характер зависимости относительного изменения скорости в направлении прикладываемой нагрузки от деформации [12, 13]. Джу с коллегами в своих работах [12, 13] связал изменения скорости с уплотнением материала в результате перестройки ковалентных связей полимера при сжатии. В полукристаллических полимерах в пластической зоне деформаций наблюдается рост скорости продольных волн в результате процессов перекристаллизации полимера [7]. Стоит отметить, что большинство работ посвящено изучению полукристаллических полимеров, анализ распространения упругих волн в аморфных полимерах при упругих и пластических растягивающих деформациях остается малоизученным. Единичные работы [14–16] описывают акустоупругий эффект в аморфных полимерах. Оценка скоростей упругих волн при пластических деформациях аморфных полимеров и их корреляция с изменениями надмолекулярной структуры оставалась не раскрытой.

[1)]e-mail: sashavolodarski@gmail.com

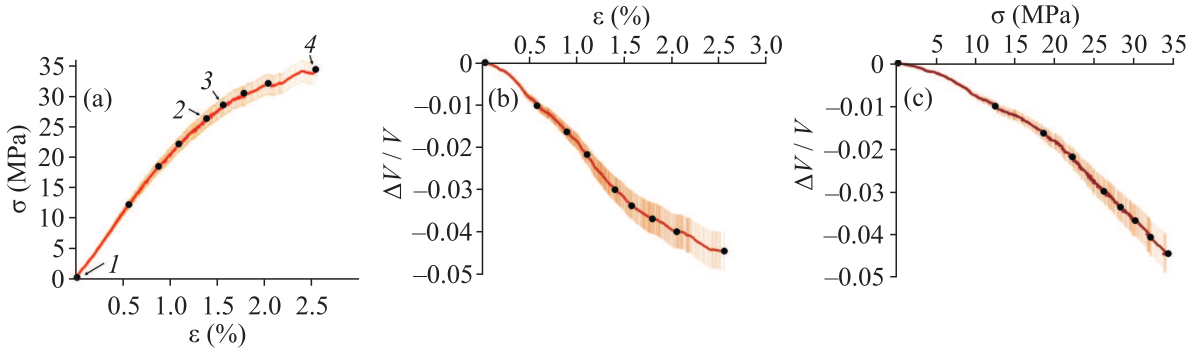

Рис. 1. (Цветной онлайн) Диаграмма нагружения образцов при растяжении (a) и результаты расчета изменения $\Delta V/V$ величины скорости распространения продольной упругой волны вдоль оси нагружения относительно деформации образцов (b) и прикладываемой нагрузки (c)

Данная работа посвящена экспериментальному изучению распространения продольных упругих волн в аморфных полимерах на примере полиакрилонитрил-бутадиен-стирола (ABS) и связи изменения скоростей продольных волн со структурными изменениями при одноосном растяжении.

Для экспериментов был выбран коммерческий ABS марки eSun (Shenzhen eSUN Industial Co., China), используемый для 3D печати. Исходные цилиндрические образцы длиной 120 мм и диаметром 1.7 мм механически нагружались с регистрацией акустоупругих характеристик полимера без снятия нагрузки. Из образцов, нагруженных до контролируемого уровня механического напряжения, вырезались небольшие участки стержней и зашлифовывались до состояния плоскопараллельных образцов толщиной ~ 600 мкм, участки были вырезаны в двух направлениях: вдоль и поперек оси образца, совпадавшей с осью нагружения.

Для экспериментального исследования скоростей продольных волн в полимерных образцах под нагрузкой использовалась автоматизированная измерительная установка, включающая в себя приемно-передающий ультразвуковой комплекс RITEC RAM-5000 и измерительную ячейку, задающую механическое нагружение образца [17]. Установка позволяет одновременно получать данные о создаваемом в образце напряжении и величине деформации, а также регистрировать изменения параметров ультразвукового импульсного сигнала (фазы и амплитуды), продольной упругой волны, проходящей в образце вдоль оси нагружения. По полученным данным рассчитывается относительное изменение скорости упругой волны $\Delta V/V$, распространяющейся в материале под нагрузкой:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta l - V\frac{\Delta\varphi}{2\pi F}}{l_0 + V\frac{\Delta\varphi}{2\pi F}}, \qquad (1)$$

где l_0 – начальная длина образца, Δl – изменение длины образца, $\Delta\varphi$ – разность фазы сигнала относительно исходного импульса без нагружения, F – частота ультразвуковых волн, V – скорость распространения упругих волн в образце без нагрузки.

Ультразвуковая визуализация объемной микроструктуры полимеров и расчет значений локальных скоростей продольных волн вдоль и поперек оси нагружения, после снятия нагрузки, проводились с помощью сканирующего импульсного акустического микроскопа СИАМ-2010, разработанного и созданного в лаборатории акустической микроскопии ИБХФ РАН [4, 18]. Здесь акустическая линза на рабочей частоте 100 МГц с угловой апертурой 10°, формирующая сходящийся ультразвуковой пучок диаметром 60 мкм, применялась для визуализации внутренней микроструктуры полимерных образцов.

Экспериментальные данные механического поведения цилиндрических ABS образцов при растяжении представлены на рис. 1a. Область упругих деформаций ограничена величиной напряжений σ порядка 22–23 МПа, а предел прочности ~ 34 МПа. При нагружении образцов рассчитывались изменения величины скорости распространения продольной упругой волны вдоль оси нагружения $\Delta V/V$. Графики, представленные на рис. 1b и c, отображают зависимости относительного изменения скорости распространения продольных волн вдоль оси нагружения от деформации ε и от напряжения σ. Обе зависимости $\Delta V/V$ (рис. 1b, c) имеют две явно выраженные линейные области. Первая, соответствующая упругой деформации с σ от 0 МПа до 22 МПа ($\varepsilon \sim 1.2\,\%$) и вторая, наблюдаемая при пластических деформациях ($\sigma > 22$ МПа, $\varepsilon > 1.2\,\%$). В упругой зоне деформаций рассчитаны значения Модуля Юнга и нелинейного модуля Юнга третьего порядка [15, 17], значения которых составляют 2.1 ± 0.4 и 10.6 ± 2.3 ГПа

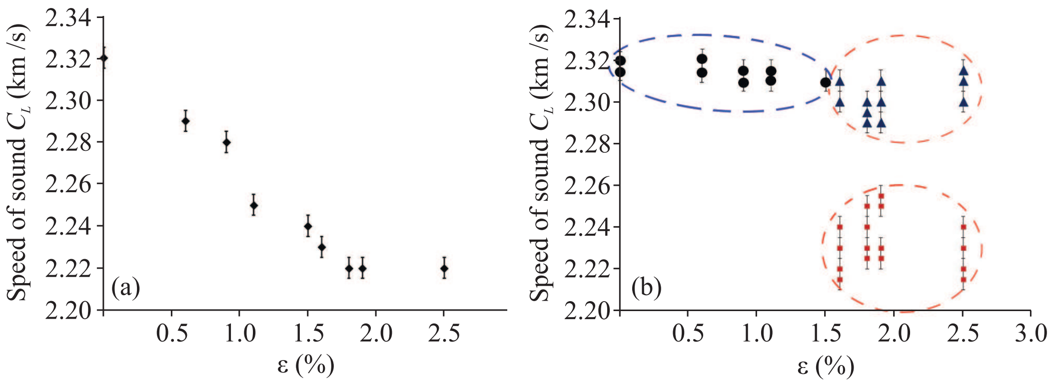

Рис. 2. (Цветной онлайн) Значения скоростей продольных волн при распространении вдоль (a) и поперек (b) оси нагружения. Значения, полученные вдоль оси (a), отображают интегральные значения скоростей распространения продольных волн. Значения, измеренные поперек оси растяжения (b), отображают локальные значения скоростей звука, при пререходе в область пластических деформаций ($\varepsilon \sim 1.5\,\%$) наблюдается разделение значений на две группы. Погрешность скорости $\delta = 0.005$ км/с

соответственно. Отрицательные значения $\Delta V/V$ свидетельствуют о падении скорости упругих волн. По изменению значений $\Delta V/V$ рассчитаны интегральные скорости продольных волн (рис. 2a). Спад значений скоростей упругих волн замедляется вблизи перехода полимера из упругого состояния в пластически деформируемое. Результаты измерений показывают, что относительное изменение скорости $\Delta V/V$ в точке, близкой к пределу упругости ($\varepsilon \sim 1.5\,\%$) составляет 0.035 % (рис. 1b), что соответствует скорости 2.24 ± 0.005 км/с при расчете относительно исходного значения. Косвенно изменение значений $\Delta V/V$ в упругой зоне при растяжении можно связать с интегральным снижением плотности полимера. При переходе в пластическую деформацию полимера скорость изменения $\Delta V/V$ при деформации резко увеличивается (рис. 1b), что можно связать с формированием и ростом множественных областей пониженной плотности и упругости. Для выявления механизмов, участвующих в изменении величины интегральной скорости продольных волн, исследованы структурные изменения образцов при разных деформациях. Для анализа было выбрано 9 точек деформаций (рис. 1), при которых исследовались микроструктурные изменения, точками 1, 2, 3 и 4 отмечены нагрузки, для которых продемонстрированы ультразвуковые изображения (рис. 3).

Визуализация внутренней микроструктры полимеров на разных стадиях деформирования представлены в виде акустических изображений С- и В-сканов (рис. 3). На С-сканах показана нижняя граница образцов при прохождении зондирующего пучка через объем полимера в прямом и обратном направлении. Вариации амплитуд принимаемых сигналов и яркости соответсвтующих точек на изображении связаны с вариациями локальных упругих характеристик (скоростей упругих волн). Структура и скорость продольных волн в материале при упругой деформации (до $\varepsilon \sim 1.5\,\%$), не изменяются и остаются идентичны первоначальному полимеру, скорость продольных волн 2.31 ± 0.005 км/с (рис. 2b). С-скан пролимера с однородной яркостью отображает равномерную структру без скачков интенсивности сигнала. Единичные микроскопические поры, видимые на В-сканах, не влияют на распространение упругих волн в полимере. Существенные изменения на акустических изображениях наблюдаются в образцах при переходе в пластическую деформацию. На С-сканах (рис. 3a) после 26 МПа на фоне области с нормальной яркостью (*1*) отображаются области с локальным снижением яркости (*2*), соответсвующие участкам с пониженными зачениями скорости продольных волн 2.22 ± 0.005 км/с (рис. 2b). Вариации скоростей упругих волн наблюдаются в области сравнимой с диаметром фокального пятна ультразвукового пучка 60 мкм. Области формируются перпендикулярно оси растяжения, по всей длине полимерного стержня, их количество и размеры увеличиваются с ростом деформации. Результаты расчета локальных значений скоростей звука в различных областях предствалены на рис. 2b. Ультразвуковая визуализация в направлении, перпендикулярном оси растяжения (рис. 3c) демонстрирует формирование многочисленных внутренних границ раздела, образованных локальными вариациями плотности полимера и скорости продольных волн. Значение скорости распространения упругих волн в данном направлении отображает интегральное значение упругости.

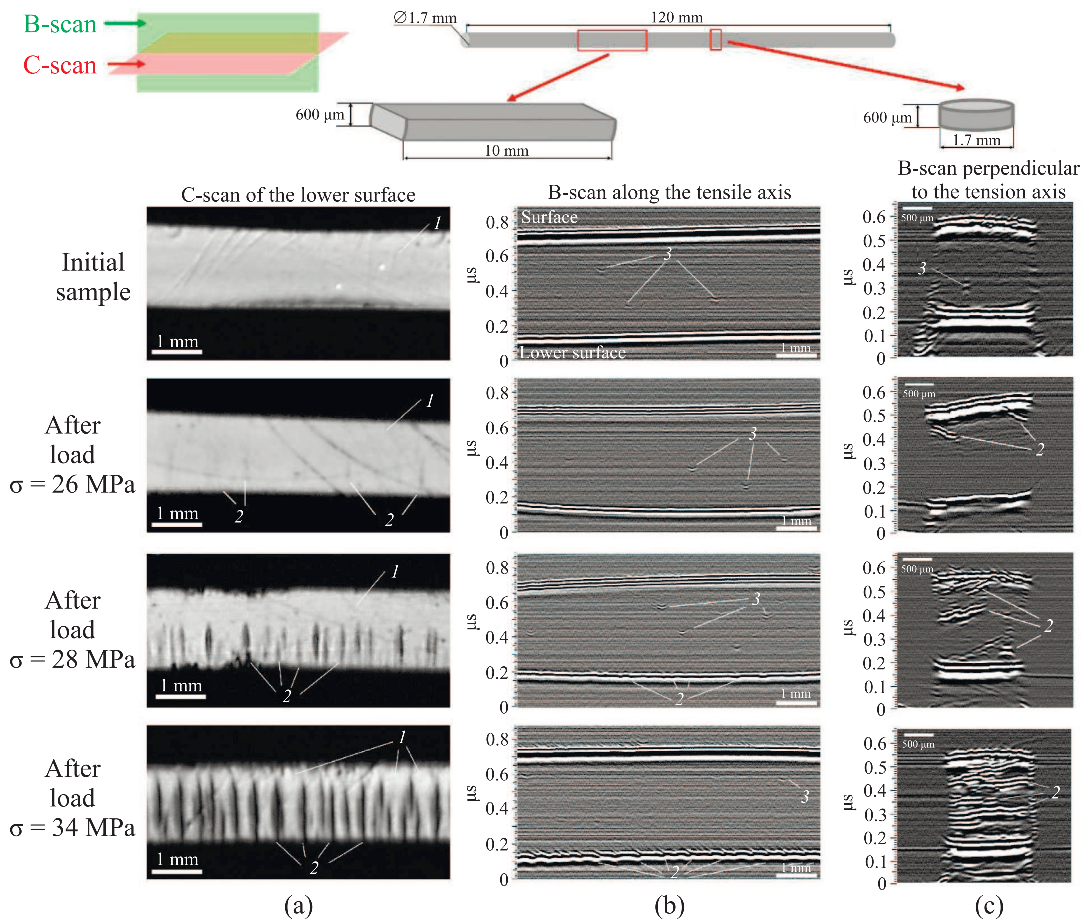

Рис. 3. (Цветной онлайн) Акустические изображения образцов ABS после разного уровня нагружения. При нагрузке 26 МПа ($\varepsilon \sim 1.5\,\%$) наблюдается формирование локальных акустически неоднородных зон в объеме полимера, рост и развитие которых продолжается при увеличении растягивающей нагрузки. *1* – области с первоначальной структурой; *2* – регулярные области с разряженной структурой, образованные при пластической деформации; *3* – поры. Рабочая частота 100 МГц

Рост числа внутренних границ раздела и увеличение количества деформированных участков с пониженной плотностью приводит к снижению интегральных значений скорости продольных волн. Стоит учитывать, что интегральное значение упругих характеристик не отображает реальное значение упругости и прочности материала. Зарождение и рост локальных областей с измененными свойствами будет оказывать влияние как концентратор напряжения.

Формирование и рост областей с пониженными значениями скорости упругих волн можно связать с перестройкой надмолекулярной структуры полимера, перемещением сегментов макромолекул под действием внешнего напряжения и разрывом сетки зацеплений, соединяющих упорядоченные полимерные цепочки. Растягивающие деформации не формируют в объеме аморфного полимера упорядоченных, ориентированных структур из длинных полимерных цепочек. Локальная ориентация свидетельствовала бы об образовании кристаллической или полукристаллической структуры, что противоречит полученным экспериментальным данным. В кристаллических, упорядоченных полимерных структурах скорость ультразвуковых волн увеличивается. Однако в наших измерениях наблюдается снижение скорости звука при росте деформации (рис. 2). Образование наблюдаемых в эксперименте областей можно описать с точки зрения кластерной модели Перепечко [3]. Согласно этой модели, аморфный полимер состоит из неупорядоченной матрицы, окружающей более упорядоченные области – кластеры. Не исключено, что в одном и том же полимере может существовать достаточно большое число по-разному организованных и обладающих различной упорядоченностью кластеров, соединенных между собой неупорядоченными зонами и пространственной сеткой зацеплений.

Изменение структуры кластеров и перестройка сегментов в их объеме сложнее, чем в области неупорядоченной матрицы. Развитие повреждений может быть связано с множественными разрывами зацеплений и частичной переориентацией неупорядоченных сегментов вдоль оси растяжения. Локализация и неоднородная перестройка надмолекулярной структуры при пластических деформациях связана с распределением кластеров по объему полимера. Разрыв зацеплений и разряжение микроструктуры полимера подтверждается локальным снижением амплитуды ультразвукового сигнала, значение которой зависит как от скорости ультразвуковых волн, так и от локальной плотности.

Таким образом, неравномерное распределение напряжений по объему полимерных образцов, ввиду исходной пористости материала и локальной неоднородности кластерной надмолекулярной структуры, влияет на формирование областей повышенной растягивающей деформации, что влечет к локальному неравномерному по длине снижению плотности полимера и локальному снижению скорости продольных волн вдоль и поперек оси нагружения. Полученные экспериментальные результаты являются первым опытом, экспериментально описывающим механизм зарождения и развития локальных микроразмерных областей с уменьшенными упругими характеристиками, в которых происходит перестройка надмолекулярной структуры аморфного полимера при растяжении. Точность локализации областей с измененной надмолекулярной структурой была обусловлена размером фокального ультразвукового пучка 60 мкм и высокой точностью измерения вариаций скоростей ультразвуковых волн внутри фокального пятна 0.005 км/с.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета федерального государственного бюджетного учреждение науки Института биохимической физики имени Н. М. Эмануэля Российской академии наук и физического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. T. Ma, Y. Zhang, K. Ruan, H. Guo, M. He, X. Shi, Y. Guo, J. Kong, J. Gu, InfoMat **6**(6), e12568 (2024); https://doi.org/10.1002/inf2.12568.
2. J. Guo, H. Fu, B. Pan, and R. Kang, Chinese Journal of Aeronautics **34**, 54 (2021).
3. И. А. Перепечко, *Акустические методы исследования полимеров*, Химия, М. (1973), с. 9.
4. E. S. Morokov, V. A. Demina, N. G. Sedush, K. T. Kalinin, E. A. Khramtsova, P. V. Dmitryakov, A. V. Bakirov, T. E. Grigoriev, V. M. Levin, and S. N. Chvalun, Acta Biomater. **109**, 61 (2020); https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.04.011.
5. Y. Zhang, P.-Y. B. Jar, K.-C. T. Nguyen, and L. H. Le, Polymer Testing **62**, 51 (2017); https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.06.010.
6. D. Jia, G. Bourse, S. Chaki, M. F. Lacrampe, C. Robin, and H. Demouveau, Research in Nondestructive Evaluation **25**(1), 20 (2014); DOI: 10.1080/09349847.2013.820371.
7. N. Casiez, S. Deschanel, T. Monnier, and O. Lame, Polymer **123**, 258 (2017); https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.026
8. Y. Zhang, P.-Y. Ben Jar, S. Xue, and L. Li, J. Mater. Sci. **54**, 62 (2019); https://doi.org/10.1007/s10853-018-2859-2.
9. D. S. Hughes and J. L. Kelly, Phys. Rev. **92**, 1145 (1953); https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1145.
10. F. D. Murnaghan, *Finite deformation of an elastic solid*, Wiley, N.Y. (1951).
11. D. E. Bray, J. Vela, and R. S. Al-Zubi, Journal of Pressure Vessel Technology **127**, 220 (2005); https://doi.org/10.1115/1.1990214.
12. Q. Zhu, C. Burtin, and C. Binetruy, Polymer Testing **40**, 178 (2014); https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.09.007.
13. Q. Zhu, C. Burtin, and C.Binetruy, Polymer Testing **69**, 286 (2018); https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.032.
14. B. Hartmann, J. Appl. Phys. **51**, 1763 (1980); https://doi.org/10.1063/1.327373.
15. А. Б. Володарский, А. И. Кокшайский, Н. И. Одина, А. И. Коробов, Е. С. Михалев, Акустический журнал **70**(2), 167 (2024); DOI: 10.31857/S0320791924020039.
16. Z. Wei, X. Zhou, and Y. Cheng, Applied Acoustics **61**(4), 477 (2000); https://doi.org/10.1016/S0003-682X(00)00017-7.
17. А. И. Коробов, А. И. Кокшайский, Е. С. Михалев, Н. И. Одина, Н. В. Ширгина, Акустический журнал **67**(4), 387 (2021); DOI: 10.31857/S0320791921040067.
18. E. Morokov, S. Titov, and V. Levin, Composites Part B **247**, 110360 (2022); https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110360.