

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1959

ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

М. И. Бессонов, М. П. Кузнецов

В последнее время в технике в качестве конструкционных материалов стали применяться полимеры, подвергнутые предварительной вытяжке («ориентации») при повышенной температуре [1]. По сравнению с необработанными ориентированные полимеры отличаются меньшей хрупкостью и большей прочностью [2—6]. Поведение этих материалов при статических нагрузках до сих пор не изучалось. Нами исследована временная зависимость прочности (статическая усталость) полиметилметакрилата с 6% дибутилфталата (ПММА), подвергнутого предварительной вытяжке.

Молекулярный вес исследованного полимера $\sim 2 \cdot 10^6$, температура размягчения по ИФП [2] $\theta_p = 95^\circ$. Вытяжку проводили при 110° путем растяжения заготовок размерами $8 \times 100 \times 150 \text{ мм}^3$ в направлении большего размера. Затем их охлаждали в растянутом состоянии до комнатной температуры. Степень предварительной вытяжки λ_0 определяли как $\lambda_0 = (a_0/a_1)^2$, где a_0 и a_1 толщины заготовки до и после вытяжки*. Из охлажденных заготовок выпиливали образцы, испытывавшиеся на ползучесть и статическую усталость при постоянных растягивающем напряжении и температуре. Методика испытаний описана в [7].

1. Результаты измерений

Прежде всего коротко рассмотрим основные закономерности накопления деформаций ползучести при различных напряжениях. Это необходимо для анализа временных зависимостей прочности.

Для ПММА с наименьшей степенью вытяжки ($\lambda_0 = 1, 2$) кривые ползучести при любых напряжениях сходны с кривыми ползучести исходного материала ($\lambda_0 = 1,0$) [7]. Деформации при разрыве ε_p в этом случае не превышали 10—15%.

То же имело место и для материалов с $\lambda_0 = 1,4; 1,7$ и $1,9$ при высоких напряжениях (соответствовавших долговечностям ~ 1 — 10 сек). В качестве примера такого рода кривых ползучести приводим кривую для ПММА с $\lambda_0 = 1,7$, полученную при напряжении $\sigma = 8,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$ и температуре $\theta = 23^\circ$ (рис. 1, а). При меньших напряжениях разрыву образцов этих материалов предшествовало появление местных сужений («шеек»). Образование «шееек» и постепенное ее распространение по образцу соответствовали появлению восходящего участка кривой ползучести (рис. 1, б) для ПММА с $\lambda_0 = 1,7$. При дальнейшей убыли напряжений ($\sigma \leqslant 7,3 \text{ кг}/\text{мм}^2$ при 23° для материала с $\lambda_0 = 1,7$) сечение образцов успевало выравняться задолго до разрыва. Скорость деформирования заметно уменьшалась. На кривой ползучести появлялся вогнутый участок, протяженность которого (по времени) росла с уменьшением напряжения (рис. 1, в и г) для случая $\lambda_0 = 1,7$. Деформации при разрыве были велики и достигали $\varepsilon_p = 50$ — 60% .

* При сохранении объема заготовки постоянным $\lambda_0 = (a_0/a_1)^2 = 1 + \varepsilon$, где ε — относительное удлинение заготовки в направлении вытяжки.

При наибольшей степени вытяжки ($\lambda_0 = 2,45$) образцы деформировались без «шеек» при любых напряжениях. Участок быстрого роста деформации был прямолинеен (рис. 1, δ).

Таким образом, видно, что в зависимости от величины напряжения разрушение ориентированного ПММА происходит на различных участках полной кривой ползучести (типа рис. 1, a и δ). При высоких напряжениях разрыв наступает до выхода на участок медленного роста деформации ползучести. По мере убыли напряжений этот участок реализуется все полнее. Большую часть времени пребывания под нагрузкой образец находится в сильно деформированном состоянии ($\epsilon > 30\%$ на рис. 1, a и δ).

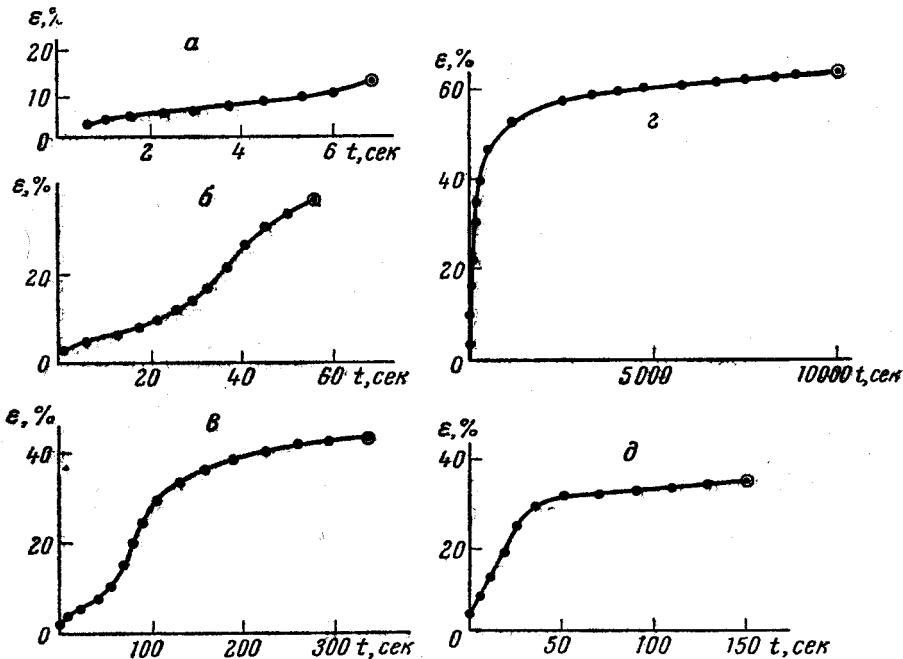


Рис. 1. Кривые ползучести ориентированного ПММА при 23° . a , b , c , g — для ПММА с $\lambda_0 = 1,7$; δ — для ПММА с $\lambda_0 = 2,45$.

Значком \odot указаны моменты разрыва. Величины растягивающих напряжений равны:
 $a = 8,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$; $b = 7,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$; $c = 7,2 \text{ кг}/\text{мм}^2$; $g = 7,0 \text{ кг}/\text{мм}^2$; $\delta = 9,1 \text{ кг}/\text{мм}^2$

На рис. 2, a приведены графики зависимостей логарифма механической долговечности $\lg t$ от напряжения σ при 23° для материалов с различными степенями вытяжки. Образцы вырезались так, чтобы направление растяжения при испытаниях совпадало с направлением предварительной вытяжки. Видно, что вытяжка значительно повышает долговечность ПММА. Так, при $\sigma = 7,0 \text{ кг}/\text{мм}^2$ степеням вытяжки $\lambda_0 = 1,0; 1,2; 1,4$ и $1,7$ соответствуют долговечности $t \approx 2; 6; 25$ и 9800 сек. Равным долговечностям соответствуют все большие напряжения.

Для исходного ПММА и для материала со степенью вытяжки $\lambda_0 = 1,2$ связь между t и σ описывается известным соотношением Буссе—Журкова [8, 9]: $\lg t = \lg A - (\sigma/23)\sigma$. При более высоких степенях вытяжки ($\lambda_0 > 1,2$) характер зависимости $\lg t = f(\sigma)$ изменяется. При повышенных напряжениях экспериментальные точки укладываются на прямые, наклон которых с ростом λ_0 несколько возрастает. При напряжениях, соответствующих долговечностям $\sim 10^2$ сек., на кривых $\lg t = f(\sigma)$ появляется изгиб. Долговечности начинают возрастать с убылью напряжений более резко, чем по экспоненте. При меньших напряжениях графики $\lg t = f(\sigma)$ круто поднимаются в область больших значений $\lg t$.

Сопоставление закономерностей деформирования с временными зависимостями прочности приводит к следующему. Повышенным напряжениям (ниже заштрихованной на рис. 2, а области) соответствуют случаи, когда образцы ориентированных материалов разрушались, не успев значительно продеформироваться. Деформации при разрыве не превышали 20%. Область изгиба кривых $\lg \tau = f(\sigma)$ отвечала появлению участка быстрого роста деформации ползучести. В этих случаях к моменту разрыва образца деформации достигали 20—40%. Участкам резкого роста долговечностей (выше заштрихованной на рис. 2, а области) соответствовали случаи, когда быстрый рост деформаций ползучести протекал за время, малое по сравнению с долговечностью образцов. Большую часть времени пребывания под нагрузкой образцы находились в сильно деформирован-

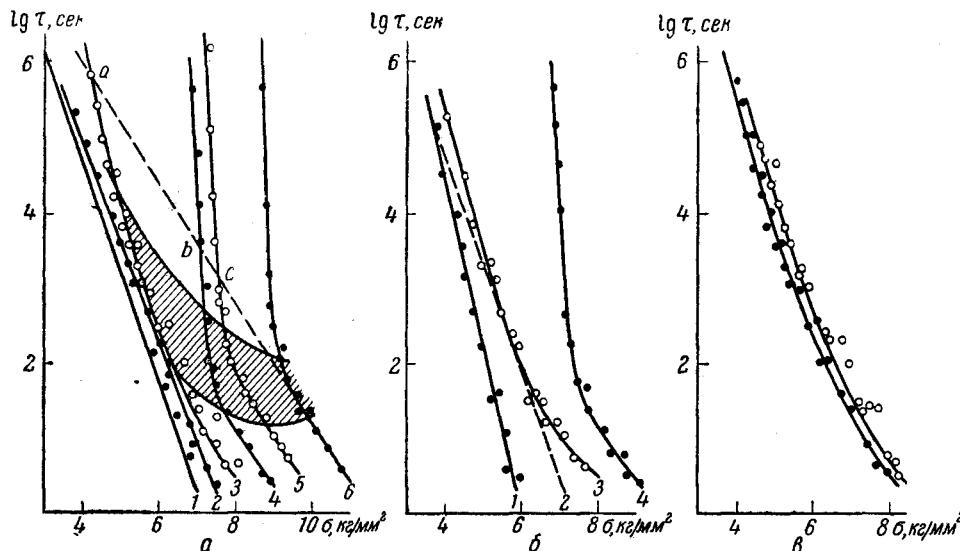


Рис. 2. а — Графики временных зависимостей прочности при 23°.

Для исходного ПММА (1) экспериментальные точки не нанесены. Кривые 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют степеням вытяжки $\lambda_0 = 1,2; 1,4; 1,7; 1,9$ и 2,45

б — Графики зависимостей $\lg \tau = f(\sigma)$ для ПММА с $\lambda_0 = 1,7$ при 23°.

Кривые 1, 3, 4 относятся к случаям, когда образцы вырвались под углами $\alpha = 90, 45$ и 0° к оси вытяжки. Пунктир 2 соответствует исходному ПММА

в — Графики зависимостей $\lg \tau = f(\sigma)$ при 23° для «одноосно ориентированного» — (●) и «плоско ориентированного» — (○) ПММА; $\lambda_0 = 1,4$ в обоих случаях

ном состоянии. Примеры наблюдавшихся при этом кривых ползучести приведены на рис. 1, г и д.

В заштрихованной на рис. 2, а области долговечностей и напряжений образцы материалов с $\lambda_0 = 1,4; 1,7$ и 1,9 деформировались с возникновением «шееек». При этом продолжительность процесса образования и распространения «шееек» была сравнима с долговечностями образцов (см. рис. 1, б и в). Напряжения в области «шееек» могли превышать номинальные на 10—20% в течение значительной части времени опыта. Поэтому определенные на опыте долговечности следовало относить к несколько большим, чем номинальные, напряжениям. Тогда изгиб кривых $\lg \tau = f(\sigma)$ был бы более плавным, чем это изображено на рис. 2, а. Прямолинейные участки кривых выше и ниже заштрихованной части отвечают случаям, когда большую часть времени опыта образцы деформировались однородно и находились под напряжением, совпадавшим с номинальным. Поэтому общий характер зависимости $\lg \tau = f(\sigma)$ для ориентированного ПММА будет именно таким, как это показано на рис. 2, а для ПММА с

$\lambda_0 = 1,4, 1,7$ и $1,9$, несмотря на ряд осложнений, появляющихся в связи с образованием «шеек» (тем более, что для случая $\lambda_0 = 2,45$, когда «шеек» не наблюдалось, он таков же).

Наблюдения за состоянием поверхности образцов показали, что материалы с $\lambda_0 \geq 1,4$ в процессе испытаний не растрескивались, в отличие от изотропного ПММА, образцы которого вскоре после нагружения покрываются массой поверхностных трещин [10].

Хорошо известно, что «одноосно ориентированным» полимерам присуща анизотропия механических свойств [11—14]. Подобное явление можно наблюдать и при испытаниях на статическую усталость. На рис. 2, б приведены графики зависимостей $\lg \tau = f(\sigma)$ при 23° для ПММА с $\lambda_0 =$

$= 1,7$. Образцы вырезали под разными углами α к направлению вытяжки. Наиболее «долговечны» образцы, вырезанные вдоль направления вытяжки ($\alpha = 0$). В этом случае направление вытяжки совпадало с направлением растяжения при испытаниях. С увеличением угла α долговечности падают. При $\alpha = 45^\circ$ долговечности ориентированного и исходного материалов сравниваются. При $\alpha = 90^\circ$ (направление растяжения перпендикулярно направлению вытяжки) долговечности ориентированного ПММА становятся даже меньшими, чем для исходного. Образцы, вырезанные и растягивавшиеся под углами $\alpha = 45$ и 90° к направлению вытяжки, растрескивались во время испытаний.

В технике применяют «плоско ориентированные» материалы. Для этого вытяжку заготовок производят в плоскости в нескольких направлениях. При этом получают материалы со свойствами, изотропными в плоскости вытяжки.

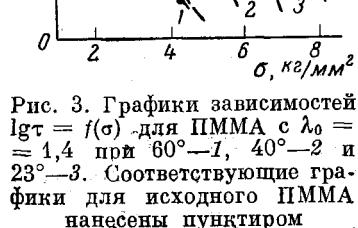
Мы сравнили закономерности статической усталости для одноосно и плоско ориентированного ПММА при одной и той же степени вытяжки ($\lambda_0 = 1,4$)*. На рис. 2, в приведен результат такого сравнения. Образцы материала вырезались вдоль оси вытяжки

Рис. 3. Графики зависимостей $\lg \tau = f(\sigma)$ для ПММА с $\lambda_0 = 1,4$ при 60° —1, 40° —2 и 23° —3. Соответствующие графики для исходного ПММА нанесены пунктиром

одноосно ориентированного ($\alpha = 0$). Для плоско ориентированного — направление вырезки несущественно.

Из рис. 2, в видно, что плоско ориентированный ПММА несколько более «долговечен».

На рис. 3 приведены графики зависимостей $\lg \tau = f(\sigma)$ для материала с $\lambda_0 = 1,4$ при разных температурах. Повышение температуры до 60° приводит в области больших напряжений к снижению долговечностей. При напряжениях $\sigma \geq 3,8 \text{ кг}/\text{мм}^2$ и 60° долговечности ориентированного и обычного ПММА сравниваются. В области пониженных напряжений наблюдается колоссальный рост долговечностей. Последние становятся настолько большими, что образец, испытанный при более высокой температуре, может оказаться более «долговечным». Так, при $\sigma \leq 4,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$ долговечности образцов при 40° выше, чем при 23° . В этих случаях резкий рост долговечностей тоже связан с накоплением значительных деформаций ползучести, достигающих $\varepsilon = 60—100\%$.



* Для случая плоской вытяжки (заготовки-диски растягивались при 110° в шести направлениях) величина λ_0 определялась как $\lambda_0 = \sqrt{\alpha_0/\alpha_1}$.

2. Обсуждение результатов

Приведенный экспериментальный материал показывает, что ориентированный ПММА значительно лучше сопротивляется разрушению при статических растягивающих нагрузках, чем изотропный и, вероятно, в этом отношении может оказаться весьма ценным техническим материалом. Действительно, при комнатной температуре при напряжениях $\sigma \leq 6 \text{ кг}/\text{мм}^2$ ориентированный ПММА со степенью вытяжки $\lambda_0 = 1,7$ может эксплуатироваться практически неограниченное время (рис. 3, а), если по условиям эксплуатации допускаются значительные деформации. Обычный ПММА при $\sigma = 6 \text{ кг}/\text{мм}^2$ разрушается примерно через 100 сек. после нагружения.

Отступление от экспоненциальной зависимости Буссе — Журкова иногда связывают с процессами изменения свойств материала во время испытаний [9]. Это явление несомненно имеет место и при испытаниях ориентированного ПММА. Существенное его отличие от обычного ПММА — несравненно больший уровень накапливаемых за время испытания деформаций ползучести. Уже указывалось, что при низких напряжениях, когда отступления от экспоненциальной зависимости особенно заметны, образцы большую часть времени опыта находятся в сильно деформированном состоянии. Следует считать поэтому, что высокие долговечности ориентированного ПММА обусловлены не только тем, что он был подвергнут предварительной вытяжке, но и тем, что в течение самих испытаний он дополнительно вытягивается и упрочняется. В области низких напряжений, где накопление больших деформаций завершается задолго до разрушения, фактически испытываются образцы, подвергнутые не только предварительной, но и дополнительной вытяжке. Грубо оценить последнюю можно, как $\lambda_d \approx 1 + \varepsilon_p$, где ε_p — деформация при разрыве. Фактическая вытяжка λ_Φ таких образцов будет равна $\lambda_\Phi = \lambda_0 \cdot \lambda_d \approx \lambda_0 (1 + \varepsilon_p)$. На рис. 4 приведены графики зависимостей $\varepsilon_p = f(\sigma)$ при 23° для ПММА с различными значениями λ_0 . Сравнение рис. 2, а и 4 показывает, что отклонение от экспоненциальной зависимости для долговечностей наблюдается при дополнительных вытяжках $\lambda_d \approx 1,2 - 1,3$ ($\varepsilon_p \approx 20 - 30\%$).

Оценить влияние собственно предварительной вытяжки на рост долговечностей можно по начальным прямолинейным участкам графиков $\lg \tau = f(\sigma_0)$. В этих случаях дополнительной вытяжкой можно пренебречь ($\lambda_d < \lambda_0$). Кроме того, вблизи продолжения этих участков укладываются точки, соответствующие долговечностям образцов, фактическая вытяжка которых равна предварительной вытяжке материала, для которого экстраполируется соответствующий участок. Так, вблизи продолжения начального участка графика $\lg \tau = f(\sigma)$ для ПММА с $\lambda_0 = 2,45$ (пунктир на рис. 2, а) укладываются точки a , b , c , соответствующие образцам материалов с $\lambda_0 = 1,4$; $1,7$ и $1,9$. Оценка фактической вытяжки λ_Φ этих образцов приводит к значениям, соответственно равным: $2,2$; $2,6$ и $2,7$.

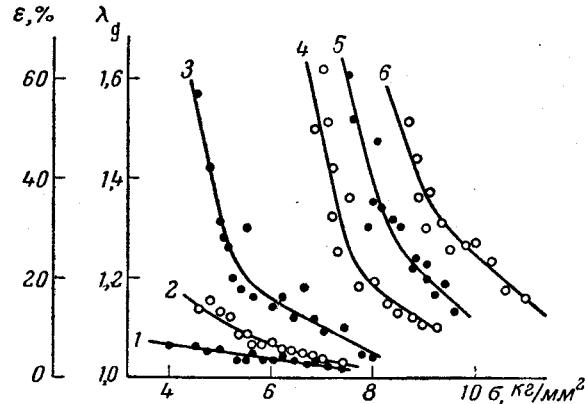


Рис. 4. Графики зависимостей $\varepsilon_p = f(\sigma)$ при 23° для ПММА с различной степенью предварительной вытяжки.

Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют $\lambda_0 = 1,0$; 1,2; 1,4; 1,7; 1,9 и 2,45

Эти результаты свидетельствуют о том, что зависимость Буссе — Журко-ва действительно справедлива только для материалов, свойства которых не изменяются при испытаниях. Из них же следует, что влияние предварительной и дополнительной вытяжек на статическую усталость ПММА примерно равнозначны.

Резкий рост долговечностей при повышенных температурах в области низких напряжений тоже обусловлен добавочным ориентированием, причем этот эффект, как видно из рис. 3, может значительно ослабить снижение долговечностей, вызванное повышением температуры.

Степанов [12] утверждает, что при одноосной вытяжке полимеров должна возникать анизотропия модуля упругости. Это обстоятельство должно, в свою очередь, приводить к анизотропии роста опасных трещин и повышению прочности материала в направлении вытяжки. Действительно, при растяжении вдоль оси вытяжки сопротивляемость статическим нагрузкам максимальна (рис. 2, б), а рост трещин наиболее затруднен. Однако анизотропию модуля упругости нам обнаружить не удалось.

Измеренный* модуль упругости для ориентированного ПММА практически не зависит от угла α между осью вытяжки и направлением растяжения (табл. 1).

Таблица 1

Результаты измерения модуля упругости E при растяжении под разными углами α относительно оси вытяжки ($\lambda_0 = 1,7$)

α , град.	E , кг/см ²
0	$26,0 \cdot 10^3$
45	$23,5 \cdot 10^3$
90	$25,5 \cdot 10^3$

Таблица 2

Результаты измерения модуля упругости E при растяжении вдоль оси вытяжки

λ_0	E , кг/см ²	λ_0	E , кг/см ²
1,0	$24,5 \cdot 10^3$	1,7	$26,0 \cdot 10^3$
1,2	$25,0 \cdot 10^3$	1,9	$26,0 \cdot 10^3$
1,4	$24,0 \cdot 10^3$	2,45	$27,0 \cdot 10^3$

Косвенным свидетельством того, что анизотропия модуля упругости незначительна и при больших степенях вытяжки, являются измерения модуля упругости при растяжении вдоль оси вытяжки для ПММА с различными значениями λ_0 (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что «продольный» модуль упругости почти не изменяется при увеличении степени вытяжки λ_0 от 1,0 до 2,45**. Поэтому нет оснований ожидать, что и в этих случаях модуль упругости при растяжении поперек оси вытяжки будет значительно отличаться от «продольного» модуля упругости.

Таким образом, теория Степанова не может объяснить анизотропию прочности одноосно ориентированного ПММА по той простой причине, что основа теории — предположение об анизотропии модуля упругости — опытом не подтверждается. Конечно, окончательное суждение о возможности применения этой теории к полимерам можно будет сделать только после специальных исследований упругих свойств ориентированных полимеров различного строения.

В работах [15, 16] развита другая точка зрения на механизм упрочнения полимеров при вытяжке. Предполагается, что полимер можно отождествлять с системой хаотически расположенных стержней. Прочность определяется, грубо говоря, числом стержней, расположенных вдоль

* Модуль упругости рассчитывался по наклону начального участка кривых напряжение — деформация при растяжении с постоянной скоростью. Все опыты проводились при 23° .

** По данным Л. А. Лайуса, при вытяжке поливинилацетата до $\lambda_0=8,0$ модуль упругости возрастает всего на 10%. В то же время прочности на разрыв возрастают в 9—10 раз.

направления приложения силы. При ориентации число стержней в направлении вытяжки, а следовательно, и прочность увеличиваются. Приводятся экспериментальные данные о прочности ориентированного полистирола, согласующиеся с теорией. Однако это не окончательный аргумент в ее пользу. Действительно, из формул теории следует, что прочность в направлении вытяжки не может более чем в два раза превышать прочность исходного полимера. Фактически даже для полистирола прочность может возрасти втрое [6], а для других полимеров в десятки раз [14]. Из теории следует, что при данной степени вытяжки прочность плоско ориентированного полимера будет всегда меньше прочности одноосно ориентированного. На самом деле для случая ПММА при $\lambda_0 = 1,4$ прочности на растяжение с постоянной скоростью и долговечности (рис. 2, *в*) плоско ориентированного материала даже несколько выше, чем для одноосно ориентированного.

Отмеченные обстоятельства показывают, что рассмотренные выше представления о механизме упрочнения полимеров при вытяжке в действительности плохо обоснованы и нуждаются в дальнейшей экспериментальной оценке.

Согласно теории прочности твердых тел [14], модуль упругости определяется природой внутренних молекулярных связей, обуславливающих прочность материала. Незначительное изменение модуля упругости при ориентации таких полимеров, как ПММА, поливинилацетат и полистирол [6], свидетельствует о том, что в этих случаях упрочнение нельзя объяснить заменой более слабых, например дисперсионных, связей на более прочные — химические. Скорее всего характер молекулярных перегруппировок при вытяжке таков, что он приводит к изменению эффективного числа связей, обуславливающих прочность полимера в данном направлении, но не изменяет их природу. По-видимому, только непосредственное изучение особенностей этих молекулярных перегруппировок может помочь разработке правильной теории упрочнения полимеров при ориентации.

В заключение отметим, что на свойствах ориентированного ПММА мало сказываются временные условия вытяжки. Так, механические свойства ПММА с $\lambda_0=1,7$ оказались практически одинаковыми как для случая быстрой вытяжки и охлаждения (весь процесс длился 10—15 мин.), так и для медленной (в течение 1 часа) вытяжки и постепенного (в течение 8 час.) охлаждения. Это свидетельствует о том, что «проскальзывание» полимерных цепей при вытяжке ПММА практически отсутствует. Авторы пользуются случаем, чтобы выразить глубокую благодарность Е. В. Кувшинскому за ценные советы.

3. Выводы

- Предварительная вытяжка ПММА резко повышает его сопротивляемость по отношению к статическим нагрузкам.
- Своебразный ход временной зависимости прочности ориентированного ПММА объясняется дополнительным упрочнением вследствие нарастания деформации при испытаниях.
- Показано, что развитые в ряде работ представления о механизме упрочнения полимеров при вытяжке с опытом плохо согласуются и должны быть уточнены.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Modern Plastics. Sept., 1956, p. 102.
- Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, И. Ф. Пр. АН СССР.
- B. M. Axi1grod, J. Res., NBS, 49, 33, 1952.
- S. Barker, A. Birley, Plastics, 19, 344, 1954.

5. C. Fortner, Ind. Rubber World, 129, 493, 1954.
 6. R. Cheatham, G. Dietz, Mod. Plastics, 29, 113, 1951.
 7. М. И. Бессонов, Е. В. Кузинский, Физика твердого тела (сб. статей под ред. А.Ф. Иоффе), Изд. АН СССР, Л., 1959.
 8. W. Busse, J. Appl. Phys., 13, 715, 1942.
 9. С. Н. Журков, О. О. Назулаев, Ж. техн. физ., 23, 1677, 1953.
 10. В. Р. Регель, Ж. техн. физ., 26, 359, 1956.
 11. Г. М. Бартенев, Успехи химии, 24, 875, 1955.
 12. А. В. Степанов, Ж. экспер. и теор. физ., 19, 973, 1949.
 13. П. В. Козлов, Физико-химия эфироцеллюлозных пленок, 1948.
 14. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
 15. Н. Hsiao, J. Appl. Phys., 23, 1189, 1952.
 16. С. Hsiao, J. Sauer, J. Appl. Phys., 24, 957, 1953.
-

TIME DEPENDENCE OF THE STRENGTH OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

M. I. Bessonov, M. P. Kuznetsov

S u m m a r y

Data are presented on the effect of preliminary orientation on the time dependence of the strength of polymethylmethacrylate (PMMA). The mechanical durability of PMMA greatly increases, and the laws governing the time dependence of the strength of PMMA change as the result of preliminary orientation. This change is associated with the considerable deformation of the oriented PMMA specimens during the tests. The effect of temperature on the time dependence has been compared for the oriented and isotropic PMMA. Uniaxially oriented PMMA has been shown to possess anisotropy of mechanical durability and to be practically isotropic with respect to the elastic properties. Data have been produced on the time dependence of strength for uniaxial and planar oriented PMMA of the same degree of orientation. The agreement between mechanisms of polymer strengthening through orientation and the experimental data has been discussed.