

УДК 541.64:539.3

О ХРУПКОМ И НЕХРУПКОМ РАЗРУШЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ

Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Казанцева

Цель данной работы — исследование процессов хрупкого и нехрупкого разрушения твердых полимерных тел.

Хрупкое разрушение. Согласно концепции Александрова и Лазуркина [1, 2] хрупкость полимеров появляется тогда, когда при понижении температуры до температуры хрупкости T_{kp} предел вынужденной высокоэластичности σ_{vz} становится выше предела хрупкой прочности σ_{pr} . В этом случае при $T \leq T_{kp}$ материал раньше разрушается, чем размягчается, так как исчерпание долговечности происходит быстрее, чем начинает проявляться вынужденная высокоэластичность. Рассмотрим, как влияет степень кристалличности α полимера на T_{kp} .

В последних работах [3—5] было показано, что ответственными за прочность (точнее сказать, за «слабость») кристаллических полимеров являются аморфные области. При температурах выше температуры стеклования T_c полимер находится в высокоэластическом состоянии. Поэтому, при $T > T_c$ изменение температуры не приводит к существенному различию прочности чисто аморфных и частично кристаллических полимеров одинакового химического строения.

В этих условиях (при сравнительно высоких температурах) в обоих случаях предел прочности намного превышает предел вынужденной высокоэластичности, и разрушение носит нехрупкий характер. Однако при $T < T_c$ аморфные области в кристаллическом полимере застекловываются, полимерная конструкция становится очень жесткой, и предел вынужденной высокоэластичности существенно возрастает. Это может происходить настолько быстро, что при температурах, немного меньших T_c , σ_{vz} аморфно-кристаллического полимера станет выше σ_{pr} , т. е. будет наблюдаться хрупкий разрыв. Все эти теоретические предпосылки нуждались в тщательной проверке, которая частично была выполнена в работах [6, 7], где было показано, что кристаллический образец, содержащий некоторую часть аморфной фазы, проявляет хрупкость при температуре, близкой к T_c аморфного полимера того же химического строения. В работе [8] мы сравнили деформационно-прочностные свойства аморфного и кристаллического лавсана, закристаллизованного на 50%, и показали, что хрупкость у аморфно-кристаллического образца проявляется около T_c лавсана.

Во всех цитированных работах использованные образцы аморфно-кристаллических полимеров обладали только одной определенной степенью кристалличности, и поэтому сделанный в них вывод о появлении хрупкости вблизи T_c имел частный характер.

В связи с этим представляло интерес проследить, как влияет существенно разная степень кристалличности на температуру хрупкости аморфно-кристаллического образца.

В данной работе исследованы пленки лавсана с разной α , полученные прогревом аморфной пленки при 120° в течение 30 мин. и 2 час. и при 215° в течение 15 мин. и 5 час. Степень кристалличности определяли по плотности и рассчитывали по обычной формуле

$$\alpha = \frac{d_i - d_{am}}{d_{kp} - d_{am}} \cdot \frac{d_{kp}}{d_i},$$

где d_{am} , d_{kp} и d_i — плотности полностью аморфного, кристаллического и исследуемого полимера соответственно. Величину d_{kp} принимали равной 1,455 согласно работе [9]; α образцов равны 0,318, 0,403, 0,506, 0,591 соответственно.

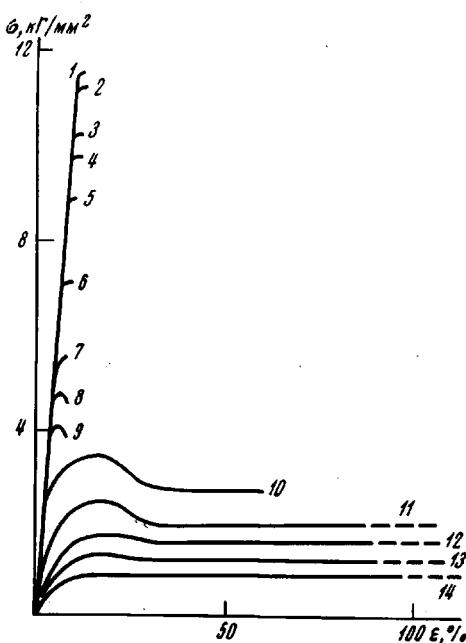


Рис. 1. Кривые растяжения кристаллических образцов лавсана при -80 (1); -70 (2); -50 (3); -40 (4); -10 (5); 20 (6); 60 (7); 70 (8); 80 (9); 90 (10); 100 (11); 120 (12); 140 (13) и 180° (14). Скорость растяжения $0,0675 \text{ мм/сек}$

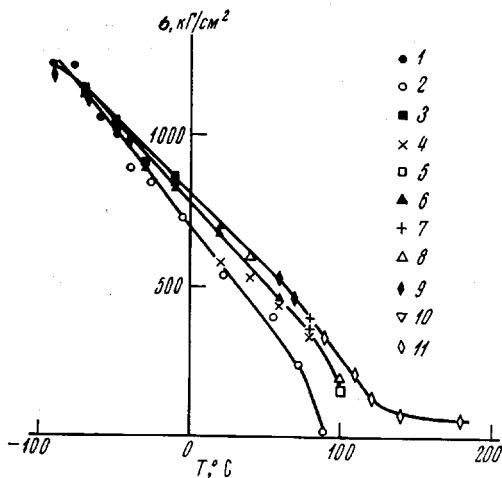


Рис. 2. Температурные зависимости $\sigma_{\text{в.з}}$ и σ_{xp} для лавсана с $\alpha = 0,062$ (1, 2); $0,318$ (3-5); $0,403$ (6-8); $0,506$ (9-11):

1, 3, 6, 9 — хрупкий разрыв; 4, 7, 10 — промежуточный разрыв; 2, 5, 8, 11 — разрыв с образованием шейки

T_{xp} этого образца указанные зависимости прочности образцов при температурах ниже точки хрупкости аморфного полимера не зависят от α . Очевидно, при $T > T_{\text{xp}}$ аморфного полимера вынужденная высокоэластичность проявляется и в аморфных областях кристаллического полимера. Она носит локальный характер и может быть достаточно велика. В результате происходит местная ориентация, прочность возрастает и кривая хрупкой прочности кристаллического образца

Определение T_{xp} проводили по методике, описанной в работе [2]. По этой методике плечики испытывали на одноосное растяжение вплоть до разрыва на динамометре типа Поляни в интервале температур -90 — 180° . В результате определяли обычные кривые растяжения, которые для одного из образцов в качестве примера приведены на рис. 1. Результаты испытаний всех образцов приведены в виде температурных зависимостей значений σ_{xp} и $\sigma_{\text{в.з}}$ на рис. 2. T_{xp} определялась как температура, при которой образец не проявлял вынужденной высокоэластичности и разрушался при малых деформациях. Из этого рисунка видно, что T_{xp} зависит от α (T_{xp} выше у образца с большей α). Образец с $\alpha = 0,586$ из-за очень большой хрупкости даже не представлялось возможным испытать на динамометре, т. е. получить кривую растяжения. Однако удалось установить, что T_{xp} этого образца лежит намного выше T_c лавсана. Таким образом, утверждение о том, что хрупкость у частично закристаллизованного полимера обязательно проявляется при T_c аморфной части выполняется не во всех случаях. Проявление хрупкости зависит от α образцов. T_{xp} частично закристаллизованного полимера существенно зависит от α и может быть как ниже, так и выше T_c аморфного полимера (рис. 3).

Теперь обратим внимание еще на одну интересную закономерность. Из рис. 2 видно, что температурные зависимости σ_{xp} и $\sigma_{\text{в.з}}$ для закристаллизованных образцов расположены выше тех же зависимостей для полностью аморфного образца. Однако при

располагается выше соответствующей кривой для аморфного образца (рис. 2). Когда при понижении температуры наступает хрупкость, локальная ориентация затрудняется или становится невозможной, и $\sigma_{\text{бр}}$ оказывается одинаковым для всех образцов полимера с разной α . Это еще раз подтверждает, что ответственными за прочность кристаллического полимера являются всегда присутствующие в нем аморфные участки. Полученные выше результаты влияния кристалличности на хрупкое и вынужденноэластическое разрушение интересно было проверить на другом полимере. В качестве такого полимера был взят поликарбонат, который заметно деформируется при температурах ниже T_c [10]. В связи с тем, что поликарбонат очень трудно кристаллизуется из-за большой жесткости макромолекул, исследования были проведены на пленках со сравнительно небольшой α .

Кристаллические пленки получали из раствора полимера в хлороформе выпариванием последнего в течение 58 и 192 час. на гладкой целлофановой подложке. Аморфную пленку получали прессованием при 310° и последующим быстрым охлаждением. Полученные пленки обладали плотностью 1,199; 1,214 и 1,255 $\text{г}/\text{см}^3$ и α , равной 0,0412; 0,194 и 0,303 соответственно. Методика динамометрических испытаний оставалась такой же, как и в случае лавсана.

Результаты испытаний представлены на рис. 4. Видно, что поликарбонат проявляет хрупкость при температуре, лежащей значительно ниже T_c аморфного полимера (T_c аморфного полимера равна 149°). Интересно, что α оказывает такое же влияние на положение $T_{\text{хр}}$, как и в случае лавсана, т. е. $T_{\text{хр}}$ увеличивается с увеличением α . Это еще раз подтверждает правильность сделанного выше вывода о существенном влиянии α на $T_{\text{хр}}$ аморфно-кристаллических полимеров.

Таким образом, проведенные нами эксперименты показывают, что проявление хрупкости для различных аморфно-кристаллических полимеров зависит от содержания аморфной части. Способность аморфных участков полимера к вынужденноэластической деформации во многом определяет свойства полимерного тела: значение $T_{\text{хр}}$, $\sigma_{\text{в.з}}$ и $\sigma_{\text{бр}}$.

Нехрупкое разрушение. Рассмотрим и сопоставим процесс нехрупкого разрушения (размягчения) полимерных тел в различных режимах механического воздействия; при этом под механическим размягчением [11] будем подразумевать быстрое развитие деформации в образце, сопровождающееся образованием «шейки».

Известно, что образование шейки происходит путем скачкообразной перестройки первичной структуры полимерного тела. В случае кристаллических тел это явление называется рекристаллизацией, а в случае аморфных — вынужденной высокоэластичностью. В ряде работ [12—15] показано, что шейка образуется как при растяжении с постоянной скоростью (в условиях непрерывно нарастающего напряжения), так и при статической нагрузке (в условиях поддержания строго постоянного напряжения). В последнем случае долговечность формы полимерного материала (время, проходящее с момента приложения нагрузки до момента образования шейки) зависит от приложенного напряжения и температуры. Таким образом, процесс образования шейки носит не критический характер (т. е. не происходит при достижении какого-либо критического напряжения $\sigma_{\text{рекр}}$ или $\sigma_{\text{в.з}}$), а кинетический и представляет собой накопление во времени элементарных актов перестройки первичной структуры без нарушения макроскопической целостности образца. Заметим в связи

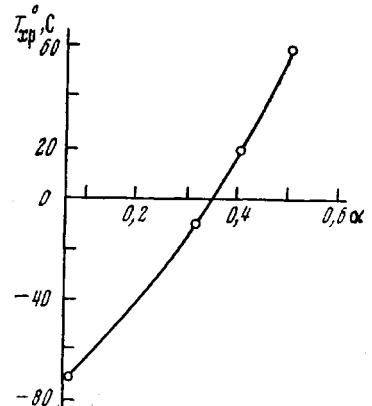


Рис. 3. Зависимость T_{xp} лавсана от α

с этим, что хорошо изученный процесс хрупкого разрушения также является термофлуктуационным кинетическим процессом и представляет собой накопление элементарных актов разрушения, приводящее после исчерпания долговечности к полному нарушению целостности образца. Как видно, наблюдается большое сходство в механизме хрупкого разрушения и появления рекристаллизации или вынужденной высокоэластичности. Совершенно очевидно, что в любом режиме механического воздействия в момент образования шейки происходят глубокие структурные изменения. Этим структурным превращениям предшествует накопление во времени элементарных актов процесса размягчения. Представляло интерес выяснить, являются ли эти акты одинаковыми в условиях постоянного и переменного напряжения. Иными словами,

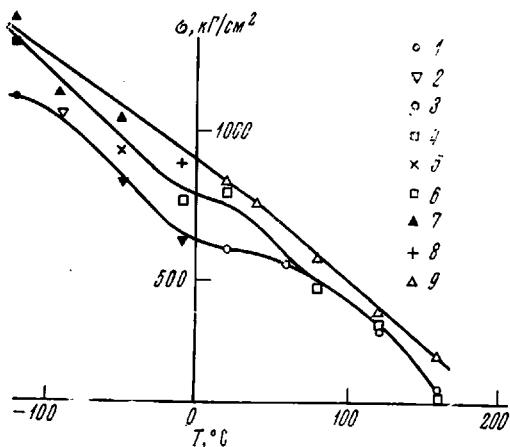


Рис. 4

интерес выяснить, являются ли эти акты одинаковыми в условиях постоянного и переменного напряжения. Иными словами,

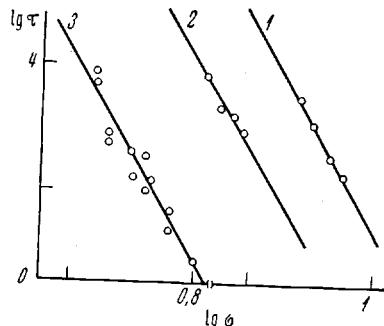


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости $\sigma_{\text{бр}}$ и $\sigma_{\text{пр}}$ для поликарбоната с $a = 0,0412$ (1–3); $0,194$ (4–6); $0,303$ (7–9):
1, 4, 7 — хрупкий разрыв; 2, 5, 8 — промежуточный разрыв; 3, 6, 9 — разрыв с образованием шейки

Рис. 5. Зависимость $\lg \tau$ от $\lg \sigma$ при -30 (1); -10 (2) и 20° (3)

следовало определить, насколько эквивалентны структурные изменения в образцах в случае обычных динамометрических испытаний ($\sigma \neq \text{const}$) и в условиях поддержания строго постоянного напряжения ($\sigma = \text{const}$).

Известно, что при хрупком разрушении твердых полимеров такой вопрос решается путем привлечения принципа «суммирования нарушений» в материале (принцип суперпозиции), который математически записывается следующим образом:

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{\tau[\sigma(t) \cdot T(t) \cdot S(t)]} = 1, \quad (1)$$

где t_p — время до разрушения образца, $\tau[\sigma(t) \cdot T(t) \cdot S(t)]$ — долговечность при постоянном напряжении и температуре, равных мгновенному значению $\sigma(t)$ и $T(t)$.

В уравнение (1) входит также структурный параметр $S(t)$. В частном случае, при $T(t) = \text{const}$ и $S(t) = \text{const}$ (структура материала с течением времени не меняется) уравнение (1) переходит в известный критерий Бейли [16]

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{\tau[\sigma(t)]} = 1 \quad (2)$$

В ряде работ [17–20] было показано, что при умеренных скоростях нагружения критерий Бейли хорошо выполняется при хрупком разрушении.

ни. В условиях, в которых проявляется рекристаллизация или вынужденная эластичность, критерий Бейли не был изучен. Попытаемся установить его применимость в случае образования шейки. Исходя из критерия Бейли, легко вывести зависимость $\sigma_{\text{рекр}}$ или $\sigma_{\text{в.э.}}$ от температуры и скорости нагружения. В рассматриваемом случае в условиях одноосного растяжения критерий Бейли при $T = \text{const}$ принимает вид

$$\int_0^{t_{\Phi}} \frac{dt}{\tau_{\Phi}[\sigma(t)]} = 1, \quad (3)$$

где $\tau_{\Phi}[\sigma(t)]$ — время до образования шейки при постоянном напряжении, равном мгновенному значению $\sigma(t)$, t_{Φ} — долговечность формы полимер-

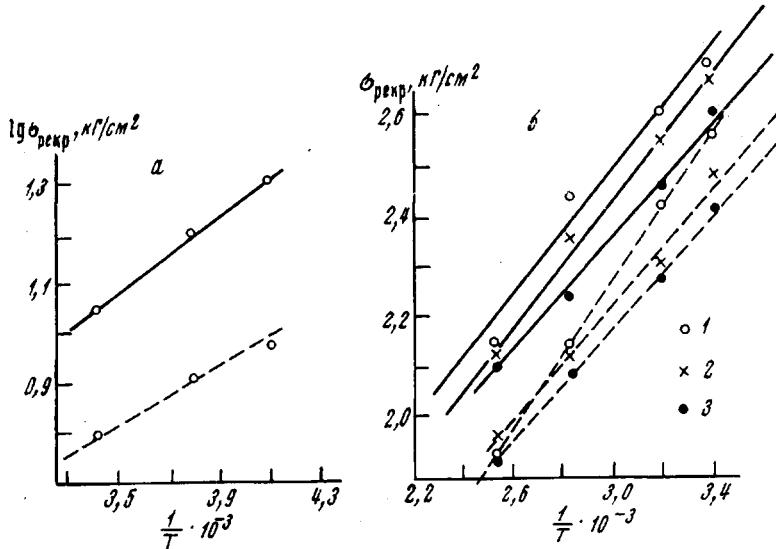


Рис. 6. Зависимость $\sigma_{\text{рекр}}$ от обратной температуры для латекса (а) и полипропилена (б):

1 — полипропилен + 1% индиго; 2 — полипропилен + 0,5% салицилата висмута и
3 — исходный полипропилен.
Сплошная линия — расчетные данные, пунктирная линия — экспериментальные
данные

ного материала (в соответствии с терминологией, принятой в работе [11]). При рассмотрении диаграмм растяжения на первом участке напряжение меняется приблизительно по закону $\sigma = vt$, где v — скорость нарастания напряжения со временем *.

Ранее в работе [12] было показано, что индукционный период τ_{Φ} образования шейки в условиях $\sigma = \text{const}$ и $T = \text{const}$ описывается соотношением

$$\tau_{\Phi} = \tau_0 \sigma^{-b} e^{U/RT}, \quad (4)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, b и U — константы материала, R — универсальная газовая постоянная.

Воспользуемся этим соотношением и, подставляя его в уравнение (3), получим

$$\int_0^{t_{\Phi}} \frac{dt}{\tau_0 \sigma^{-b} e^{U/RT}} = 1$$

* Здесь мы имеем в виду напряжение, пересчитанное на истинное сечение образца: $\sigma = \sigma_a(1 + \varepsilon)$, где σ_a — напряжение, рассчитанное на начальное сечение, ε — относительное удлинение.

Учитывая условие $\sigma = vt$, имеем

$$\int_0^{t_\phi} \frac{dt}{\tau_0(vt)^{-b} e^{U/RT}} = 1 \quad (5)$$

Проведя интегрирование и ряд преобразований, а также учитывая, что $vt_\phi = \sigma_{\text{рекр}}$ или $vt_\phi = \sigma_{\text{в.э.}}$, получим

$$\lg \sigma_{\text{рекр(в.э.)}} = \frac{\lg v}{b+1} + \frac{\lg(b+1)}{b+1} + \frac{\lg \tau_0}{b+1} + \frac{U}{2,3RT(b+1)} \quad (6)$$

Уравнение (6) дает зависимость $\sigma_{\text{рекр}}$ или $\sigma_{\text{в.э.}}$ от температуры и скорости нагружения v .

Для проверки выполнимости этого соотношения мы провели ряд опытов по определению индукционного периода τ_ϕ для аморфного лавсана в условиях $\sigma = \text{const}$ и при непрерывном растяжении. Результаты испытаний представлены на рис. 5 в виде зависимостей $\lg \tau_\phi$ от $\lg \sigma$. Видно, что зависимости $\lg \tau_\phi$ от $\lg \sigma$ представляют собой прямые и хорошо описываются уравнением (4).

Обработка экспериментальных данных (рис. 5) приводит к следующим значениям параметров в уравнении (6): $\lg \tau_0 = -6$; $U = 55$ ккал/моль; $b = 33,5$. Подставляя найденные значения всех величин в формулу (6), вычисляем $\sigma_{\text{в.э.}}$ для всех исследованных температур. На рис. 6, а представлены расчетные и экспериментальные зависимости $\sigma_{\text{в.э.}}$ от температуры. Из этого рисунка видно, что расчетные значения всегда выше, чем экспериментальные. Аналогичные результаты получаются при сопоставлении расчетных и экспериментальных значений $\sigma_{\text{рекр}}$ для полипропилена как исходного, так и модифицированного искусственными зародышеобразователями [12] (рис. 6, б) *.

Таким образом, проведенные нами эксперименты и расчеты показывают, что вычисленные с помощью соотношения (6) значения $\sigma_{\text{рекр}}$ или $\sigma_{\text{в.э.}}$ всегда выше, чем экспериментальные. Это, в свою очередь, указывает на неэквивалентность структурных превращений, проходящих в условиях поддержания постоянного напряжения ($\sigma = \text{const}$) и в условиях его непрерывного роста. В настоящее время не проведены прямые структурные исследования, позволяющие однозначно судить об этих превращениях. Такие исследования будут проведены в дальнейшем.

Однако уже сейчас можно утверждать, что при непрерывном возрастании напряжения происходят более глубокие структурные изменения, чем при поддержании постоянного напряжения. Отсюда и возникает неравнозначность вычисленных и измеренных значений $\sigma_{\text{рекр}}$ и $\sigma_{\text{в.э.}}$, хотя качественное согласие наблюдается. Так, расхождение ($\sigma_{\text{эксп}} < \sigma_{\text{расч}}$) свидетельствует о том, что в условиях непрерывно возрастающей нагрузки невозможно достигнуть значений $\sigma_{\text{рекр}}$ или $\sigma_{\text{в.э.}}$, при котором образуется шейка в условиях $\sigma = \text{const}$. Это явление можно понять, если учесть, что в последнем случае структура материала успевает приспособиться к действию нагрузки и выдерживает ее более длительное время, чем при непрерывном возрастании напряжения, когда структура все время выводится из состояния равновесия. Отсюда становится очевидным, что применение принципа суперпозиции нарушений к процессу образования шейки в полимерах требует обязательного учета структурных изменений в материале, поскольку в разных условиях механического воздействия эти изменения неравнозначны.

* Данные по напряжениям рекристаллизации исходного и модифицированного полипропилена любезно предоставлены Т. И. Соголовой и В. М. Рубштейном, и мы пользуемся случаем выразить им благодарность.

Изложенные выше результаты экспериментов и расчетов позволяют критически подойти к данным обычных динамометрических испытаний полимеров. В режимах таких испытаний полимерный материал «насильственно» подвергается непрерывной деформации вплоть до размягчения, вследствие чего в нем происходят наиболее глубокие структурные изменения. В других более «мягких» условиях механического воздействия полимерный материал выдерживает одно и то же напряжение более длительное время.

Следовательно, с помощью динамометрических испытаний мы получаем более низкие значения $\sigma_{\text{пр}}^{\text{нр}}$ или $\sigma_{\text{в.э.}}$.

Выводы

1. Исследование влияния степени кристалличности на температуру хрупкости полимеров показало, что при увеличении степени кристалличности температура хрупкости $T_{\text{хр}}$ закономерно возрастает от $T_{\text{хр}}$ аморфного полимера, приближаясь к $T_{\text{пл}}$ кристаллического полимера.

2. Исследование процессов нехрупкого разрушения (размягчения) полимеров в разных режимах механического воздействия показало, что применение критерия Бейли для описания этих процессов требует обязательного учета структурных превращений, предшествующих моменту образования шейки.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва, ОНТИ, 1933.
2. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
3. С. Н. Журков, А. И. Слудкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 360, 1964.
4. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттергейн, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
5. А. И. Слудкер, А. Е. Громов, В. С. Пшежецкий, Физика твердого тела, 6, 456, 1964.
6. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
7. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 1, 324, 1959.
8. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Казанцева, Докл. АН СССР, 185, 371, 1969.
9. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., 2, 377, 1967.
10. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Бойера, изд-во «Мир», 1968, стр. 290.
11. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., А12, 1161, 1970.
12. В. А. Каагин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., А9, 288, 1967.
13. С. Б. Ратнер, Ю. И. Брохин, Докл. АН СССР, 188, 807, 1969.
14. И. С. Ляхович, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А10, 715, 1968.
15. Д. Ф. Каагин, Л. А. Кантор, Пласт. массы, 1968, № 4, 9.
16. J. Bailey, Glass. Ind., 20, 21, 59, 95, 143, 1939.
17. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Сб. Некоторые проблемы прочности твердого тела, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 68.
18. Г. М. Бартенев, Б. И. Паншин, И. В. Разумовская, Г. Н. Финогенов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1960, № 6, 176.
19. Б. И. Паншин, Г. М. Бартенев, Г. Н. Финогенов. Пласт. массы, 1960, № 11, 47.
20. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Физика твердого тела, 6, 1430, 1964.

ON BRITTLE AND NONBRITTLE BREAK OF POLYMERIC MATERIALS
G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, V. V. Kazantseva

Summary

Some problems of brittle and nonbrittle break of polymeric materials have been studied. It is shown that in the case of brittle break the brittle point of the samples increases with their crystallinity. In the case of nonbrittle break of polymeric materials under different loading conditions (constant and variable stresses) the structural transformations in the material at the moment of necking are different.