

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРНАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ И ЗАГИБЫ НА ВРЕМЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ ПРОЧНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*М. Шерматов, У. Султанов, В. С. Куксенко,
А. И. Слуцкер*

Методом малоугловой дифракции рентгеновых лучей следили за поведением элементов надмолекулярной структуры ориентированных кристаллических полимеров и за накопление субмикроскопических трещин в них в широком диапазоне растягивающих напряжений. Одновременно измеряли деформацию образцов вплоть до разрыва образца и силовые зависимости долговечности. Выявлена структурная нестабильность, особенно заметная в области появления загибов на силовых зависимостях долговечности полимеров. Структурная нестабильность, имеющая релаксационный характер, приводит к дополнительной ориентации полимерных материалов, упрочняя их. Эти изменения особенно велики в области больших долговечностей, что приводит к аномальному изменению скорости зарождения субмикроскопических трещин и увеличению долговечностей, нарушая прямолинейность зависимости $\lg \tau - \sigma$.

Для большинства твердых тел в достаточно широком диапазоне температур T и напряжений σ долговечность одноосно ориентированного образца τ описывается выражением [1—3]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}}, \quad (1)$$

где U_0 — энергия активации процесса разрушения, τ_0 — период тепловых колебаний атомов, равный $\sim 10^{-13}$ сек., k — постоянная Больцмана, γ — структурно-чувствительный коэффициент, характеризующий коэффициент перегрузки разрываемых межатомных связей.

Тем не менее имеются различные виды отклонений от этой зависимости, в частности загибы в области больших долговечностей при пониженных напряжениях и повышенных температурах [1, 3, 4]. Эти отклонения носят довольно общий характер и проявляются практически на всех твердых телах в определенном диапазоне температур и напряжений. Особенно явно эти загибы проявляются при воздействии различного рода пластификаторов [5].

На рис. 1, а приведен типичный пример изгиба $\lg \tau - \sigma$ при низких напряжениях. Для ПП (кривая 1) уже при нормальных условиях (атмосфера воздуха и комнатная температура) наблюдается довольно явный загиб при долговечностях 100—1000 сек.

Для ориентированного капрона при нормальных условиях в диапазоне реально измеряемых долговечностей загибов не наблюдается, однако при введении влаги в образцы загиб проявляется достаточно явно при долговечностях ~ 1000 сек. Оказалось, что загибы, как правило, сопровождаются аномальным увеличением разрывной деформации ε_p . На рис. 1, б приведены ε_p для тех же объектов. Для капроновой пленки при нормальных условиях (кривая 2, рис. 1, б) разрывная деформация практически не зависит от напряжения. Для случаев же как для капроновой пленки, так и ПП,

когда на временных зависимостях появляются загибы (кривые 1 и 3 на рис. 1, а), наблюдается увеличение разрывной деформации при тех же напряжениях (кривые 1, 3, рис. 1, б).

Поскольку и разрушение и деформирование есть процессы кинетические, то факт увеличения разрывной деформации при низких напряжениях может свидетельствовать об изменении соотношения между скоростями этих процессов.

В данной работе сделана попытка проследить за протеканием процессов разрушения и деформирования при различных напряжениях.

Поскольку одной из причин загибов на временных зависимостях прочности принималась структурная нестабильность нагруженного

тела [1, 3, 4], было проанализировано за поведением элементов надмолекулярной структуры исследуемых объектов методом малоугловой рентгеновской дифракции. За процессом разрушения на микромасштабе следили по накоплению субмикроскопических трещин, образующихся в нагруженных образцах. Субмикротрещины регистрировали методом малоуглового рентгеновского рассеяния по появлению под нагрузкой центрального диффузного рассеяния [6].

Эти вопросы относительно успешно могли быть решены для ориентированных кристаллических полимеров с хорошо выраженной фибриллярной большепериодной структурой, что позволяло следить за поведением отдельных элементов структуры под нагрузкой, по изменению малоуглового экстремального рассеяния.

На рис. 2 приведена схема рассеяния рентгеновых лучей на большепериодной фибриллярной структуре, характерной для ориентированных кристаллических

Рис. 1. Силовые зависимости долговечности (а) и разрывные деформации (б) для ПП-волокон (1), капровой пленки ПК-4 в атмосфере воздуха (2) и в воде (3)

полимеров [7—9]. Объем полимера состоит из микрофибрилл диаметром $D \sim 100-200 \text{ \AA}$, вытянутых вдоль оси ориентации полимера. Вдоль фибрилл чередуются кристаллические и аморфные прослойки с периодом чередования $d \sim 100-400 \text{ \AA}$.

При прохождении точечного пучка рентгеновых лучей с длиной волны $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ через образец такой структуры появляются малоугловые рефлексы в меридиональном направлении в области углов $0,5-1^\circ$.

Угловое положение максимума рефлекса φ_m определяется периодом чередования d (большой период): $\varphi_m = \lambda/d$.

Интенсивность рефлекса зависит от диаметра фибрилл D , геометрического и плотностного соотношения кристаллических и аморфных участков.

$$I_m = AD^4 [K(1-K)(\rho_k - \rho_a)]^2, \quad (2)$$

где $K = \frac{l_k}{d} \rho_k$ и ρ_a — соответственно плотности кристаллической и аморфной областей. A — постоянный коэффициент, зависящий от интенсивности первичного излучения, размера образца и т. п.

При деформации таких объектов вдоль оси ориентации большой период увеличивается, причем его увеличение в основном обусловлено деформацией аморфных прослоек [10]. Это приводит к сдвигу рефлексов в сторону

меньших углов и увеличению интенсивности рассеяния. На рис. 2 приведено типичное поведение малоуглового рефлекса при растяжении. Увеличение интенсивности рефлекса частично связано с уменьшением геометрического фактора $K(1-K)$ за счет изменения K , а частично за счет изменения плотностного ($\rho_k - \rho_a$) из-за уменьшения ρ_a [11].

Проследим теперь за поведением структуры, используя малоугловое рассеяние, при действии различных растягивающих напряжений как в области линейной зависимости $\lg \tau - \sigma$ (при $\sigma > \sigma_{rp}$), так и в области загиба (при $\sigma < \sigma_{rp}$).

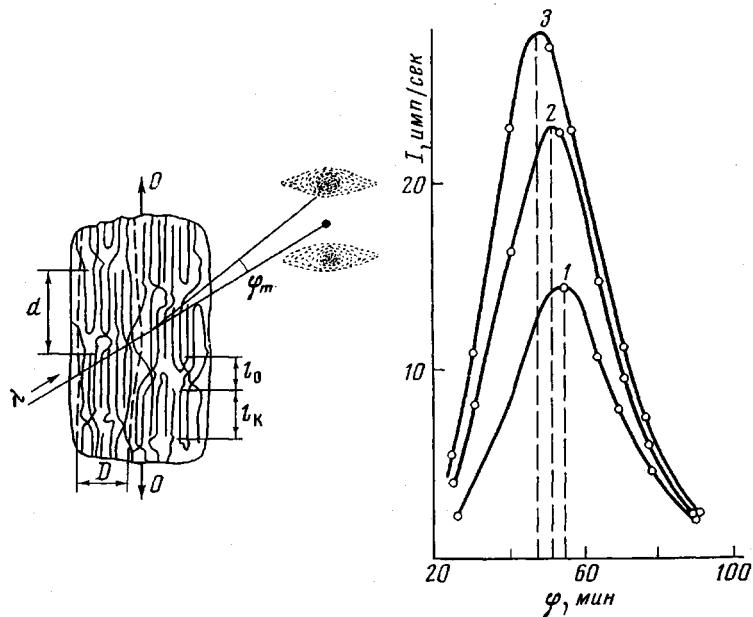


Рис. 2. Схема рассеяния рентгеновых лучей на надмолекулярной большепериодной структуре ориентированных полимеров и поведение малоуглового рефлекса при деформации образца $\varepsilon=0$ (1), 6 (2) и 12% (3)

Прежде всего сопоставим микро- и макродеформацию при различных напряжениях. Для этого в области малых напряжений образец нагружали постоянным растягивающим напряжением $\sigma < \sigma_{rp}$, и через различные промежутки времени измеряли кривые рассеяния, аналогичные приведенным на рис. 2. По положению максимума вычисляли величины большого периода d и рассчитывали относительную деформацию его ε_d

$$\varepsilon_d = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\Delta \Phi}{\Phi_0}, \quad (3)$$

где d_0 и Φ_0 — большой период и угловое положение малоуглового рефлекса в нерастянутом состоянии соответственно. Одновременно измеряли относительную макродеформацию ε .

Для больших напряжений такие измерения проводить сложно, поскольку для измерения кривой рассеяния необходимо время ~ 10 мин, а долговечность образцов при нагрузках $> \sigma_{rp}$ не более 10 мин.

Кроме того, при больших нагрузках деформация протекает с большими скоростями, что также затрудняет измерение кривых рассеяния.

Для фиксации определенных состояний мы использовали следующий прием. Образец нагружали некоторой нагрузкой $\sigma_1 > \sigma_{rp}$ и выдерживали под действием его до достижения некоторой деформации ε_1 . После этого с образца снимали часть нагрузки (10—15%).

При этом скорость деформирования резко снижалась, а малоугловое рассеяние практически не менялось [12], что позволяло измерить кривую рассеяния и оценить ε_d .

Следующий образец с той же нагрузкой выдерживали до достижения деформации ε_2 , после чего образец частично разгружали, измеряли кривую рассеяния и оценивали ε_{d2} .

Такой прием позволял измерить ε_d и сопоставить ее с макродеформацией ε в широком диапазоне напряжений. На рис. 3 приведено такое сопоставление для ПП, которому соответствует временная зависимость на

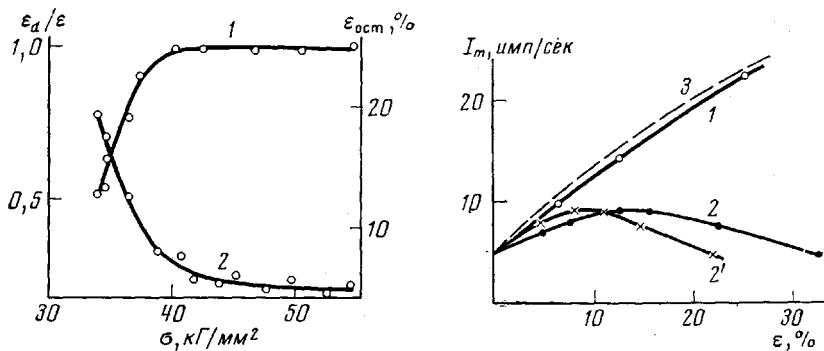


Рис. 3

Рис. 3. Связь между относительными деформациями больших периодов ε_d и всего образца ε в предразрывном состоянии при различных растягивающих напряжениях (1) и зависимость необратимой деформации в предразрывном состоянии от напряжения (2)

Рис. 4

Рис. 4. Изменение интенсивности малоуглового рефлекса при деформации напряжениями $\sigma=55$ (1), 35 кГ/мм 2 (2, 2') и теоретически рассчитанная зависимость $I_m(\varepsilon)$ (3)

рис. 1, а (кривая 1). Из рис. 3 видно, что для $\sigma > \sigma_{cr}$ значение $\varepsilon_d/\varepsilon$ равно единице. Это означает, что относительная деформация больших периодов совпадает с макродеформацией, т. е. деформация всего образца набирается только из деформации больших периодов. При нагрузках же $< \sigma_{cr}$ отношение $\varepsilon_d/\varepsilon$ становится меньше единицы. Это свидетельствует о том, что кроме деформации больших периодов имеет место и иной тип деформации.

Таким образом, в области высоких напряжений, там где выполняется прямолинейность $\lg \tau - \sigma$, имеется лишь один вид деформации, связанный с деформацией больших периодов. Эта деформация большей частью обратима (рис. 3, кривая 2). При малых напряжениях, т. е. в области загиба на временной зависимости прочности (рис. 1), появляется новый тип деформации, не связанный с деформацией больших периодов. Значительная часть этой деформации необратима (кривая 2, рис. 3).

Если принимать, что весь объем полимера состоит из микрофибрилл, эту деформацию можно объяснить только проскальзыванием микрофибрилл относительно друг друга или раскальзыванием микрофибрилл и последующим их проскальзыванием. Раскальзывания микрофибрилл и последующие их проскальзывания действительно имеют место при ориентационной вытяжке полимеров [13]. Более того, при ориентационной вытяжке от средних степеней вытяжки $\lambda=3-4$ до предельных именно раскальзование и проскальзывание микрофибрилл являются основными структурными изменениями.

Для того чтобы проследить уже за внутрифибриллярными изменениями, обратимся к интенсивности малоуглового рассеяния. Здесь еще более заметна разница в поведении малоуглового рефлекса при малых нагрузках

(на загибе) и при больших (в области прямолинейного участка зависимости $\lg \tau - \sigma$).

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности малоуглового рефлекса I_m от макродеформации ε , измеренная в режиме крипа при двух напряжениях. Можно видеть, что зависимости резко отличаются. При большом напряжении, при котором $\tau \sim 1$ сек. (кривая 1), интенсивность почти линейно возрастает с деформацией образца. При малых нагрузках (кривая 2) интенсивность вначале возрастает, а затем начинает падать. Это указывает на то, что поведение структурных элементов при больших и малых напряжениях существенно различается.

Попытаемся выяснить причины, приводящие к столь разительному отличию в ходе зависимостей $I_m - \varepsilon$. Если принять, что при растяжении ориентированного полимера не происходит структурных изменений, а вся деформация определяется растяжением внутрифибрillлярных аморфных прослоек с сохранением их массы, то нетрудно предсказать ход зависимости $I_m - \varepsilon$ [11] (рис. 4, кривая 3). Можно видеть, что кривая 1 (рис. 4) близка к рассчитанной для рассмотренного выше случая деформирования, т. е. деформация полимера при больших нагрузках и малых долговечностях действительно может рассматриваться как раздвижение жестких кристаллитов, являющихся зажимами цепей, проходящих через аморфные прослойки, без каких-либо структурных изменений. Совсем иначе обстоит дело при малых нагрузках, для которых экспериментальная зависимость далека от расчетной. Это указывает на то, что простая схема деформации, как раздвижение жестких зажимов — кристаллитов — уже не может описывать деформацию. Поскольку при этих напряжениях макродеформация не совпадает с деформацией больших периодов, перестроим кривую 2 в координатах $I_m - \varepsilon_d$ (кривая 2'). Видно, что качественный ход ее не сильно изменился, и она по-прежнему далека от расчетной.

Такое аномальное изменение интенсивности при деформации малыми напряжениями может быть объяснено изменениями в большепериодной структуре.

Согласно выражению (2), это может быть вызвано изменением диаметра фибрill D и изменением плотностного параметра ($\rho_k - \rho_a$) не по закону сохранения массы аморфной прослойки и постоянства плотности кристаллита при растяжении, а также увеличением дисперсности в размерах больших периодов d [14].

Структурные изменения, рассмотренные выше, носят релаксационный характер. Для того чтобы убедиться в этом, образец нагружали напряжением, при котором его долговечность составляла ~ 1 сек.; образцу давалась возможность деформироваться короткое время до некоторой величины, близкой к разрывной деформации. После этого деформацию фиксировали. Непрерывно измеряли интенсивность в максимуме рефлекса (рис. 5). Можно видеть, что во время резкой деформации интенсивность нарастала (участок 1 на рис. 5), а после фиксации деформации она стала постепенно падать. Падение интенсивности рефлекса связано с теми структурными изменениями, которые обсуждались выше и которые, собственно, и обуславливают релаксацию напряжений.

Релаксация микродеформаций позволяет детализировать процесс деформирования и представить его следующим образом: при приложении нагрузки к ориентированному кристаллическому полимеру с характерной большепериодной структурой деформация вначале идет за счет раздвижения жестких кристаллических участков, т. е. за счет деформации внутрифибрillлярных аморфных прослоек. Причем эта деформация идет в основном за счет распрямления отрезков цепей, проходящих вдоль оси фибрill из одного кристаллита в другой. Эта высокоэластическая деформация может протекать с большой скоростью. Упругую деформацию кристаллических участков можно не принимать во внимание, поскольку она для гибкочепных полимеров составляет ничтожную долю в общей деформации.

Когда цепи выпрямляются, то дальнейшая деформация может проходить или с разрывом их, или с некоторыми структурными перестройками. Это, во-первых, могут быть выдергивания выпрямленных и напряженных цепей из кристаллических участков. Такое продергивание отрезков цепей возможно для полимеров с относительно слабыми межмолекулярными связями [15], таких как ПЭ, ПП.

Кроме того, кристаллические области нагружены неравномерно по своему сечению из-за наличия распределения по длинам отрезков цепей,

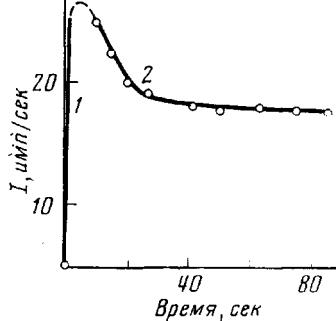


Рис. 5

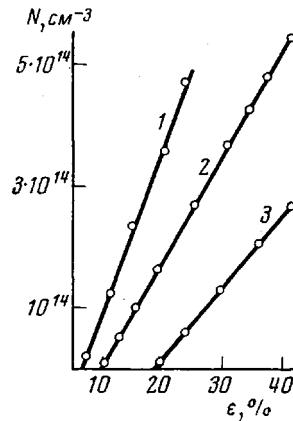


Рис. 6

Рис. 5. Изменение интенсивности малоуглового рефлекса в ПП-волокне при деформировании напряжением $\sigma = 55 \text{ кГ/мм}^2$ (1) и при фиксированной деформации $\varepsilon = 30\%$ (2)

Рис. 6. Связь между концентрацией трещин N и макродеформацией ПП-волокна, нагруженных 55 (1), 35 (2) и 25 кГ/мм^2 (3)

проходящих из одного кристаллита в другой. Это приводит к деформации, связанной с перемещениями не отдельных участков молекул, а относительно крупных структурных элементов. К относительным перемещениям больших структурных единиц приводят проскальзывания микрофибрилл. Безусловно, времена релаксации, связанные с различными видами структурных перестроек, продергивание цепей, раскалывание кристаллических участков, проскальзывание микрофибрилл, будут различаться, и кривая релаксации, приведенная на рис. 5, является некоторой интегральной характеристикой релаксационных процессов, связанных с этими перестройками. Кроме того, времена релаксации уменьшаются с увеличением напряжения [16, 17]. Тем не менее, это усредненное время релаксации оказывается одного порядка с долговечностью образцов, при которых начинается загиб на временной зависимости прочности (рис. 1 и 5). Таким образом, различие в поведении образцов при малых и больших напряжениях можно представить себе следующим образом. При больших напряжениях, когда долговечность образца оказывается меньше времени перегруппировок макромолекул, связанных со структурными перестройками, последние не успевают протекать, и процесс разрушения развивается при относительно постоянной структуре или (в терминах временной зависимости прочности) при постоянной γ . При снижении напряжения, когда долговечность даже при прежнем значении γ оказывается больше времени релаксации, структурные перестройки успевают проходить.

Это приводит к более равномерному распределению напряжений по цепям макромолекул, а следовательно, к замедлению скорости их разрыва. Если это действительно так, то мы должны иметь различное соотношение накопления деформации и разрушения, связанного с образованием субмикротрещин, на различных участках временной зависимости прочности.

Для выяснения этого вопроса на прямолинейном участке временной зависимости прочности и на загибе одновременно следили за деформацией образцов и за накоплением в них разрывов сплошности и образованием субмикроскопических трещин. Субмикроскопические трещины регистрировали по появлению центрального диффузного рассеяния рентгеновых лучей [6].

На рис. 6 приведено графическое сопоставление концентраций субмикротрещин и деформации образца, полученных для прямолинейного участка временной зависимости прочности (кривая 1) и на загибе (кривые 2 и 3).

Размеры трещин в направлении, перпендикулярном оси приложенной нагрузки, оказались практически совпадающими для различных напряжений и равными $L_{\perp} \sim 300 \text{ \AA}$. Зависимости близки прямолинейным и отсекают на оси деформаций некоторую величину ε_p . Аналогичные зависимости между концентрацией субмикротрещин и деформацией образца для случая, когда наблюдается прямолинейная зависимость $\lg \tau - \sigma$, получены в [18]. Эта связь объясняется реализацией дополнительной деформации при образовании субмикротрещин. Для зависимостей $\varepsilon - N_{tr}$, приведенных на рис. 6, можно отметить следующее. Влияние субмикротрещин на деформацию образца проявляется во всем диапазоне напряжений и долговечностей образца. Однако одним и тем же концентрациям субмикротрещин, накапливающимся при разных напряжениях, а следовательно, и за разное время, соответствуют различные макродеформации. Зависимости $\varepsilon - N$, полученные на загибе, идут существенно правее, причем участок ε_p больше. Последнее свидетельствует о том, что величина деформации, которую может иметь образец без заметного количества разрывов, больше при действии малых нагрузок или большем времени действия нагрузки. Кроме того, приращению трещин на загибе соответствует большее приращение деформации. Эти факты можно объяснить, привлекая данные о структурных изменениях и релаксационных процессах в нагруженном образце. Действительно, при малых нагрузках и больших временах их действия успевают протекать релаксационные процессы, приводящие к более равномерному распределению напряжений.

Это дает возможность продеформировать образец в большей степени без заметного разрушения, т. е. без разрывов сплошности. Эта возможность к дополнительной деформации проявляется и при образовании субмикротрещин. Действительно, разрыв сплошности создает условия к дополнительной деформации микрообласти вокруг субмикротрещины.

Микрообласть деформируется немгновенно. Время ее деформирования также определяется временами релаксации напряжений, появляющихся при зарождении субмикротрещины. Кроме того, можно отметить, что возможность протекания деформации вокруг трещинки приводит к затуплению ее краев, а следовательно, делает ее менее опасным.

Таким образом, возможность протекания релаксационных процессов, во-первых, снижает вероятность образования трещин, так как приводит к релаксации напряжений на наиболее перенапряженных аморфных пролистках. Во-вторых, структурные перестройки, которые собственно лежат в основе ориентационного упрочнения полимеров, приводят к упрочнению образца при малых напряжениях и затрудняют зарождение новых трещин и их развитие. Все это определяет уменьшение коэффициента γ , а следовательно, изменяет ход зависимости $\lg \tau - \sigma$. Указанные структурные перестройки облегчаются при ослаблении межмолекулярных связей.

Уменьшая межмолекулярное взаимодействие, мы облегчаем протекание релаксационных процессов, и наоборот, повышая его, можем почти полностью их затормозить.

Именно по этой причине загибы на временных зависимостях прочности часто называют высокотемпературными, поскольку повышение температуры, облегчая перегруппировочные явления, делает заметным их влия-

ние на процесс разрушения. Не менее заметным становится структурная нестабильность и при снижении межмолекулярного взаимодействия введением в полимер различного типа пластифицирующих агентов, также ослабляющих межмолекулярные взаимодействия [5, 19]. Таким образом, для полимерных систем можно указать два крайних случая структурных условий деформирования и разрушения.

При сильном межмолекулярном взаимодействии, низких температурах и высоких скоростях растяжения, когда межмолекулярные перегруппировки практически не реализуются, деформирование и разрушение определяются упругим распрямлением отрезков цепей и их разрывами. Эти процессы идут практически в неизменной в структурном отношении системе и описываются выражением (1), справедливым для случая постоянства коэффициента γ , т. е. для случая неизменности структуры.

Для слабого межмолекулярного взаимодействия малых скоростей нагружения и повышенных температур, когда процессы релаксации напряжений протекают с повышенными скоростями и за время жизни образца могут приводить к существенным перестройкам в структуре образца, а следовательно, изменить значение γ , временная зависимость прочности уже не может описываться выражением (1) и необходимо учитывать изменение γ от напряжения или долговечности.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
13 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулاء, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
2. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78; 1968, № 3, 46.
3. В. Р. Регель, Л. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
4. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964.
5. А. Н. Тынный, Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред, «Наукова думка», 1975.
6. А. И. Слуцкер, В. С. Куксенко, Механика полимеров, 1975, 84.
7. К. Hess, H. Kiessig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
8. R. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
9. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.
10. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
11. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
12. В. М. Кюнопов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1970, 383.
13. В. С. Куксенко, О. Д. Орлова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A15, 2517, 1973.
14. А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A17, 1825, 1975.
15. Н. А. Гущина, В. А. Кособукин, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 16, 3000, 1974.
16. А. П. Александров, С. Н. Журков, Явления хрупкого разрыва, ГИТЛ, 1933.
17. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
18. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1970, 43.
19. В. С. Куксенко, М. Шерматов, А. И. Слуцкер, Физико-химическая механика материалов, 1974, № 5, 51.