

УДК 541.64:539.3

СПЕКТР ВРЕМЕН ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*Барченев Г. М., Каримов С. Н., Нарзуллаев Б. Н.,
Пой Б., Шерматов Д.*

В образцах из пленок ПЭТФ наблюдается спектр времен долговечности (из четырех дискретных времея). Хотя среднее значение долговечности зависит от растягивающего напряжения, уровень долговечности от напряжения не зависят. Временная зависимость прочности объясняется тем, что с изменением напряжения изменяется заселенность уровней и, следовательно, изменяется средняя долговечность. Предполагается, что в пленках полимеров ведущим процессом является не рост микротрещин, а образование дефектов структуры иного типа и переход от одного типа к другому под действием приложенного напряжения.

В работах [1–8] был обнаружен дискретный характер таких фундаментальных физических свойств, как прочность и долговечность. В частности, в материалах различного класса (неорганические стекла и полимеры) на основе исследования функции распределений выявлено наличие дискретного спектра уровней прочности и долговечности. В этих работах отмечается отличительная особенность функций распределений — полимодальность, являющаяся следствием наличия в образцах материалов дефектов различной природы. В этом случае при обработке экспериментальных результатов по температурно-силовой зависимости долговечности предлагаются переходить от средних величин к наиболее вероятным, соответствующим экстремумам функции распределения.

К настоящему времени практически нет работ по экспериментальному изучению силовой зависимости долговечности с применением статистических методов исследований. Ниже анализируются результаты изучения временной зависимости прочности ПЭТФ на основе экспериментального исследования статистических свойств долговечности.

Исследовали пленки ПЭТФ в основном толщиной 16 мкм и образцы в виде двойных лопаток длиной рабочей части 22 и шириной 1,9 мм. Испытания проводили на разрывных машинах Журкова типа «улитка» при 20°. Испытывали серии образцов при различных растягивающих напряжениях (режиме $\sigma = \text{const}$) в интервале 300–500 МН/м². Соответствующий наблюдаемый интервал значений долговечности τ находился в пределах от 1 до 10⁷ с (6 месяцев). В каждой серии испытывали более 100 образцов. По данным измерения долговечности строили кривые распределения. Методика статистического исследования долговечности подробно описана в работе [5].

Результаты приведены на рис. 1 в виде гистограммы, где представлены все данные измерений долговечности при различных напряжениях. Видно, что разброс по долговечности очень широк (до 7 десятичных порядков). Если теперь рассчитать средние значения долговечности $\langle \lg \tau \rangle$, то получается известная временная зависимость прочности (рис. 2). Из линейного участка кривой AB следует, что в соответствии с уравнением долговечности Журкова

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

где постоянные U_0 (энергия активации) и γ (структурный коэффициент) для исследуемого полимера соответственно равны ~ 120 кДж/моль и $1,4 \cdot 10^{-19}$ мм³. Такая величина энергии активации характерна для твердых некристаллических полимеров (ПММА и др.), а коэффициент γ значительно меньше [9] и ближе к его значению для полимерных волокон.

Вначале проанализируем полученные данные (рис. 2) в традиционном плане. В соответствии с термофлуктуационной теорией прочности [1, 2]

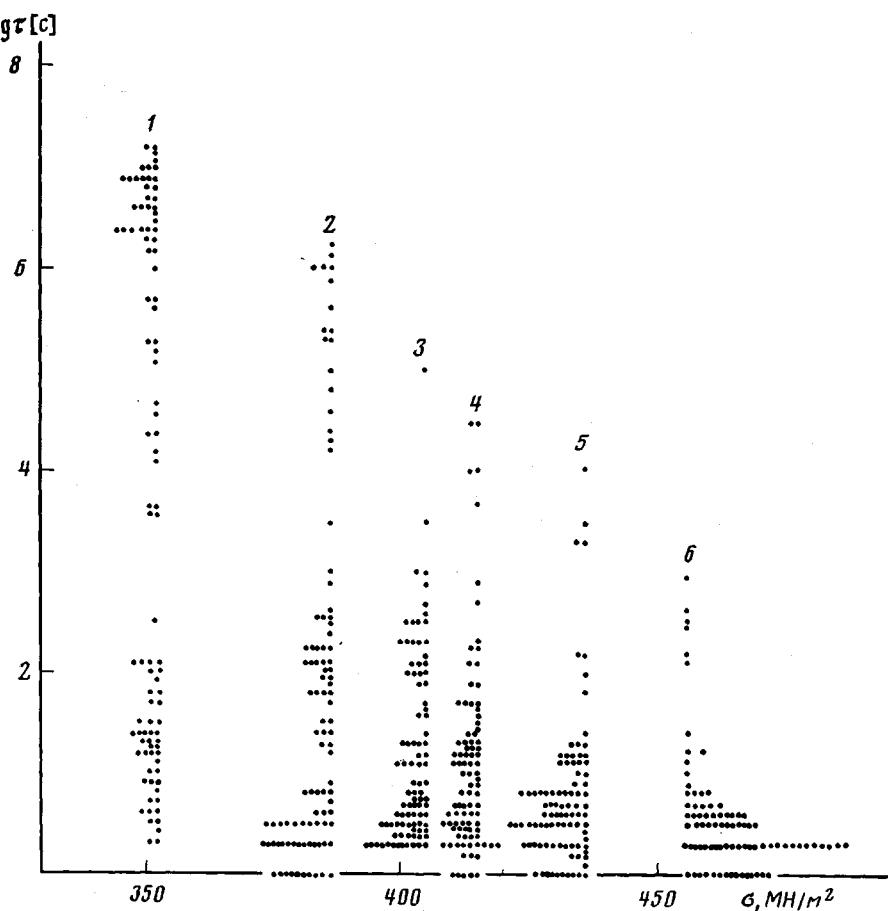


Рис. 1. Диаграмма распределения результатов отдельных измерений долговечности пленок ПЭТФ при 20° и напряжениях 352 (1), 386 (2), 405 (3), 415 (4), 436 (5) и 456 МН/м² (6). Здесь и на рис. 2, 3 толщина пленки 16 мкм

$\gamma = \omega\beta$, где β – коэффициент концентрации напряжения в вершине микротрещины, а ω – флюктуационный объем. Как и для ПММА [9], для ПЭТФ температура хрупкости $T_{xp} = -20^\circ$. Поэтому в наших опытах при 20° имеет место не хрупкое, а квазихрупкое разрушение, когда, согласно работе [10],

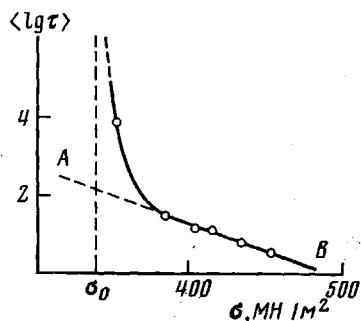


Рис. 2. Кривая долговечности пленок ПЭТФ при 20° ($\langle \lg \tau \rangle$) – среднее значение логарифма долговечности при заданном напряжении σ (из 100 образцов); σ_0 – безопасное напряжение

при каждой флюктуации рвется одна полимерная цепь. Флюктуационный объем можно рассчитать [1, 2] из межмолекулярного расстояния λ_0 и удлинения С–С–связи λ_m . При этом для неориентированного и ориентированного полимеров флюктуационный объем различается в 6 раз. Так как для ПЭТФ можно принять $\lambda_0 \approx 0,4$ нм, а $\lambda_m = 0,15$ нм [1, 2], $\omega = 0,24 \cdot 10^{-19}$ для ориентированного и $1,4 \cdot 10^{-19}$ мм³ для неориентированного твердого полимера. Сравнивая с экспериментальным значением γ , видим, что $\beta \approx 1$, если считать пленку ПЭТФ неориентированным полимером.

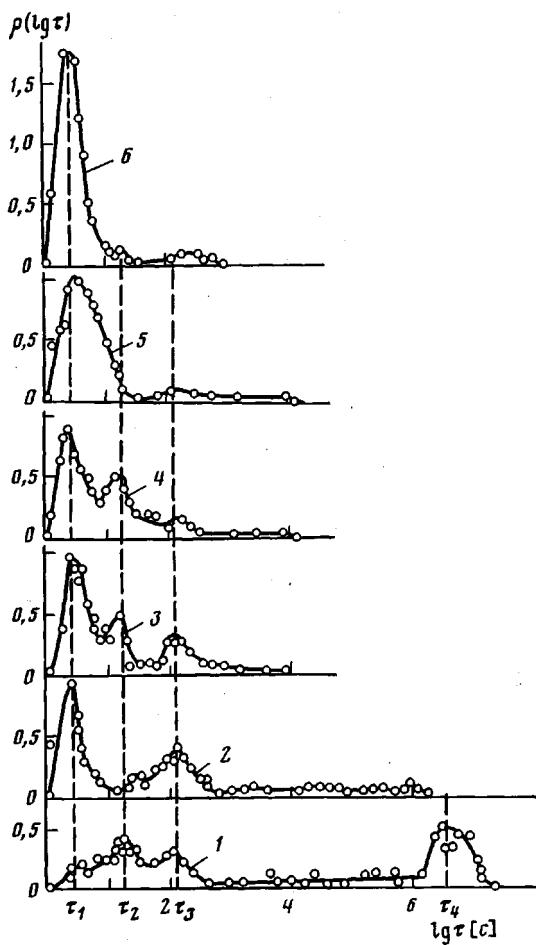


Рис. 3. Кривые распределения долговечности $\rho(\lg \tau)$ пленок ПЭТФ при напряжениях 352 (1), 386 (2), 405 (3), 415 (4), 436 (5), 456 МН/м² (6)

Теперь можно оценить безопасное напряжение $\sigma_0 = \alpha/\beta\lambda_m$ [1]. Для ПЭТФ свободная поверхностная энергия, по данным работы [11], $\alpha = 43$ эрг/см². Так как $\beta \approx 1$, а $\lambda_m = 0,15$ нм, $\sigma_0 = 290$ МН/м². Это значение по порядку величины согласуется с $\sigma_0 = 340$ МН/м² (рис. 2).

Таким образом, обычный анализ кривой долговечности (рис. 2) приводит к разумным выводам о кинетических константах процесса разрыва ПЭТФ. Совсем другие выводы получаются, если произвести анализ кривых распределения долговечности (рис. 3). В зависимости от величины приложенного растягивающего напряжения $\sigma = \text{const}$ кривые распределения существенно отличаются друг от друга. Для наименьшего напряжения $\sigma = 352$ МН/м² (рис. 3) наблюдается четыре максимума, соответствующие четырем уровням долговечности τ_1 , τ_2 , τ_3 и τ_4 . Для наибольшего напряжения $\sigma = 456$ МН/м² практически наблюдается только один максимум, соответствующий уровню τ_1 . Самое поразительное заключается в том, что положение максимумов, а следовательно, и уровней долговечности, практически не зависит от напряжения. Этот факт отчетливо подчеркивают данные, представленные на рис. 4.

Таким образом, образцы, полученные из пленки ПЭТФ, характеризуются четырьмя уровнями долговечности, которые соответствуют четырем типам дефектов в образцах. Эти уровни образуют дискретный спектр времен долговечности, не зависящий от напряжения, но отражающий структурные особенности образцов. Если сами уровни долговечности не зависят, то их заселенность зависит от напряжения. По мере увеличения на-

пряжения число образцов, характеризующихся более высокими уровнями долговечности, уменьшается, а число образцов с низким уровнем долговечности возрастает. Чем больше σ , тем больше образцов находится в первом прочностном состоянии.

Следовательно, среднее значение $\langle \lg \tau \rangle$ зависит от напряжения (рис. 2) не потому, что последнее влияет на вероятность разрушения образцов с тем или иным типом дефектов в соответствии с уравнением долговечности (1), а потому, что оно влияет на распределение дефектов образца по уровням. При наибольшем значении напряжения почти все образцы находятся в состоянии наиболее низкой прочности, поэтому и $\langle \lg \tau \rangle$ имеет наименьшее значение.

Увеличение толщины пленки от 16 до 70 мкм (рис. 5) приводит к примерно такому же изменению кривой распределения, как и увеличение напряжения (рис. 3).

Такое необычное поведение пленочных образцов ПЭТФ, а также тот факт, что коэффициент концентрации $\beta \approx 1$, заставляет предполагать, что

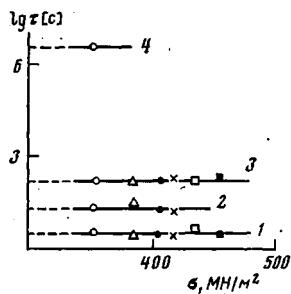


Рис. 4

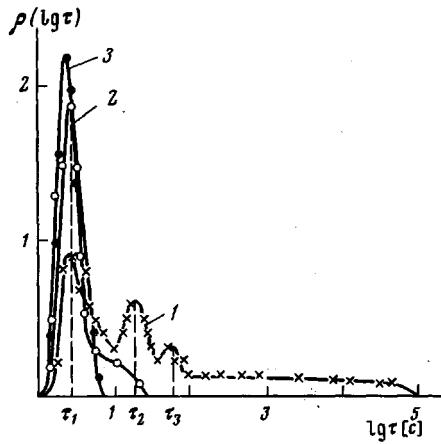


Рис. 5

Рис. 4. Уровни долговечности пленок ПЭТФ при 20°. $\tau_1=3$ (1), $\tau_2=20$ (2), $\tau_3=160$ (3) и $\tau_4=4 \cdot 10^6$ с (4). Уровни долговечности соответствуют максимумам на кривых распределения долговечности на рис. 3

Рис. 5. Кривые распределения долговечности $\rho(\lg \tau)$ ПЭТФ при 20° для пленок различной толщины: 1 – 16, 2 – 50, 3 – 70 мкм. Растворяющее напряжение 415 МН/м²

в данном случае микротрешины не являются дефектами, определяющими прочностные свойства. Это не значит, что микротрешины не возникают в процессе разрушения. Скорость роста микротрещин при данных напряжениях столь велика, что вклад их в долговечность несуществен. Определяет долговечность спектр слабых и прочных мест в структуре материала в объеме, на поверхности и на краях образца – полоски, возникающие при подготовке образцов. Приложенное напряжение влияет на структуру материала таким образом, что с самого начала распределяет образцы по уровням прочности. На микрофотографиях, снятых при испытании нагруженных пленок, видно, что при больших напряжениях, когда наблюдается один максимум на кривой распределения (рис. 3), в образце быстро образуются краевые микроразрывы. При малых напряжениях происходит медленное образование внутренних микроразрывов. Более детальное исследование механизма разрушения уточнит сформулированные положения. Возможность применения к нашим данным уравнения долговечности (1), теоретически обоснованного для кинетики микротрещин и трещин [1, 10], также требует дальнейших исследований.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что механизмы разрушения массивных и тонких образцов полимеров (пленок, волокон) существенно отличаются. Если в первом случае в образце до испытания

имеются микротрешины и ведущим процессом разрушения является механизм Журкова, то во втором — в образце отсутствуют начальные микротрешины (высокопрочное состояние) и ведущим процессом может быть иной механизм, например механизм, связанный, по Шишкину [12], с разрывом межмолекулярных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зуев Ю. В. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М.: Химия, 1964, с. 387.
2. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974, с. 240.
3. Бартенев Г. М. В кн.: Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М., 1972, с. 54.
4. Нарзуллаев Б. Н., Каримов С. Н., Цой Б., Шерматов Д. Механика полимеров, 1978, № 6, с. 1060.
5. Цой Б., Шерматов Д., Каримов С. Н., Алюев Б., Головко Н. В кн.: Физико-механические свойства и структура твердых тел. Душанбе: ТГУ им. В. И. Ленина, 1979, вып. 4, с. 36.
6. Карпович Н. Б., Разумовская И. В., Корабельников Ю. Г. Пласт. массы, 1977, № 10, с. 17.
7. Бартенев Г. М., Щербакова И. М., Тулинов Б. М. Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 1, с. 122.
8. Цой Б., Шерматов Д. В кн.: Физико-механические свойства и структура твердых тел. Душанбе: ТГУ им. В. И. Ленина, 1979, вып. 4, с. 84.
9. Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2341.
10. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. К. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
11. Bartenev G. M., Akorjan L. A. Plaste und Kautschuk, 1969, B. 16, № 9, S. 655.
12. Шишкин Н. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 89.

Институт физической химии
АН СССР
Таджикский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
3.VI.1981

SPECTRUM OF TIMES OF DURABILITY OF POLYMER FILMS

Bartenev G. M., Karimov S. N., Narzullaev B. N.,
Tsot B., Shermatov D.

Summary

The spectrum of durability times (of four discrete times) is observed in samples of PETP films. The average value of durability depends on the stretching stress, but the durability levels do not depend on the stress. The time dependence of the strength is explained by the change of the population of levels with the change of the stress and resulting change of the average durability. The main process in polymer films is assumed to be not the growth of crazes, but the formation of some other defects of the structure and the transition from one type to another under the action of applied stress.