

УДК 541.64:539.3

КИНЕТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ЖИДКИХ СРЕДАХ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ

*Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Кабанов Н. М.,
Туковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.,
Козлов П. В.*

Изучен процесс возникновения и роста микротрещин при деформировании аморфного неориентированного ПЭТФ под действием постоянной нагрузки в среде пропилового спирта. Исследованы зависимости наиболее вероятной скорости роста микротрещин от температуры и напряжения и определены активационные параметры.

Деформация полимеров под действием напряжения в окружении жидких сред сопровождается образованием большого числа микротрещин. Особенности зарождения и роста таких микротрещин представляют весьма существенный интерес, поскольку позволяют выявить во многих деталях механизм деформирования полимеров в жидкостях средах. В предыдущей работе [1] был исследован процесс микрорастескивания в ПЭТФ при деформировании в жидкостных средах с постоянной скоростью растяжения и показана глубокая взаимосвязь между механическим поведением полимера и возникновением и ростом микротрещин. Однако переменный профиль напряжения, реализуемый при деформировании с постоянной скоростью растяжения в различных средах, и значительная чувствительность числа и скорости роста микротрещин к величине напряжения затрудняют интерпретацию получаемых данных. Поэтому не меньший интерес представляют подобные исследования в другом режиме нагружения, т. е. при деформировании в жидкой среде под действием постоянной нагрузки.

В литературе имеется значительное число работ, посвященных исследованию возникновения и роста микротрещин в условиях ползучести, которые достаточно полно представлены в обзоре [2]. Однако вопросам влияния таких параметров, как природа используемой среды, и особенно температура, на кинетику роста микротрещин уделено сравнительно мало внимания.

В данной работе приведены результаты исследования влияния напряжения и температуры на процесс возникновения и роста микротрещин при деформировании аморфного ПЭТФ под действием постоянной нагрузки в среде пропилового спирта.

В качестве объекта исследования была выбрана аморфная неориентированная пленка ПЭТФ толщиной 110 мкм. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части 6×22 мм. Кинетику роста микротрещин изучали на специальном приборе на основе оптического микроскопа, позволяющем следить за ростом большого числа микротрещин непосредственно при деформировании полимера в жидкой среде с помощью кино- или фотосъемки. Аналогичный прибор описан в работе [3]. Процесс микрорастескивания изучали при растяжении под действием постоянного напряжения. Нагрузка на образец передавалась через систему блоков. Скорость роста отдельных микротрещин вычисляли по методу наименьших квадратов. Проводили статистическую обработку данных по скорости роста микротрещин. Кривые распределений строили с доверительным интервалом 70%. Растяжение образцов проводили до 100%-ной деформации. Для поддержания постоянной температуры между кюветой с жидкой средой и предметным столиком микроскопа располагали прозрачное терmostатирующее устройство. Шероховатость поверхности измеряли на профилографе-профилометре (модель Е-112).

В настоящее время нет единой теории, описывающей кинетику роста микротрещин, возникающих при деформировании полимеров в жидкостях

средах. Трудности заключаются не только в теоретической интерпретации данных и в чрезвычайной чувствительности процесса микрорастрескивания к условиям проведения эксперимента и свойствам исследуемого материала, но и в разнообразии используемых методик, например, микрорастрескивание образцов с надрезами, дырками, рост микротрецн в образцах с защищенным или незащищенным боковыми поверхностями [2, 4–6].

Основные работы по кинетике роста микротрецн в жидкx средах под действием постоянного напряжения относятся к исследованию специальным образом созданных единичных микротрецн, растущих из вершины надреза [4, 5], что не отражает полностью макроскопическую картину микрорастрескивания полимера при растяжении, так как деформация полимеров в жидкx средах сопровождается возникновением и ростом большого числа микротрецн, причем скорости роста отдельных микротрецн различны [1, 6].

В связи с этим возникает необходимость в исследовании статистических закономерностей кинетики роста большого числа микротрецн, как в случае деформирования ПЭТФ в жидкx средах с постоянной скоростью растяжения [1]. Следует заметить, что условия эксперимента и используемая методика могут влиять на характер зависимости длины микротрецн от времени. Однако в условиях незащищенного бокового течения среды длина микротрецн прямо пропорциональна времени, так как жидкxость может проникать со всех сторон, а не только от основания микротрецн, и путь, который она проходит к вершине микротрецн, приблизительно постоянен, а значит и постоянен градиент капиллярного давления, являющийся основной движущей силой, контролирующей течение жидкxости в микротрецну [2].

В данной работе использовали образцы без надреза и среда могла проникать в область растущих микротрецн со всех сторон, т. е. применяли методику с незащищенным боковым течением. Во всех исследованных нами условиях деформирования (при изменении нагрузки, температуры) была обнаружена линейная зависимость длины отдельных микротрецн от времени деформирования, т. е. постоянная скорость роста отдельных микротрецн. Несмотря на это, скорости роста отдельных микротрецн могут существенным образом (на 1–2 порядка) различаться между собой, в связи с чем и была предпринята статистическая обработка полученных данных.

На рис. 1 приведены кривые распределения микротрецн по линейным скоростям роста в ПЭТФ под действием постоянного напряжения в среде пропилового спирта. Форма кривой распределения подобна кривой распределения микротрецн по скоростям роста, полученной при деформировании полимера с постоянной скоростью растяжения [1], т. е. имеется четко выраженный максимум, соответствующий наиболее вероятной линейной скорости роста микротрецн, и кривая асимметрична по форме.

На характер распределения микротрецн по скоростям роста, как подробно обсуждалось в работе [1], большое влияние оказывает наличие в образце дефектов различного размера и с разной концентрацией напряжений. Рост микротрецн обычно начинается от краев образца. Это говорит о том, что дефекты, создаваемые вырубным ножом, видимо, превышают собственную дефектность материала и дефектность, обусловленную неоднородностью поверхности. Исследования рельефа поверхности ПЭТФ показали, что величина дефектов на поверхности пленок не превышает 0,1 мкм. Чтобы оценить влияние дефектов от вырубного ножа на распределение микротрецн по скоростям роста, в аналогичных условиях исследовали процесс микрорастрескивания на образцах ПЭТФ, вырубленных с помощью ножа, нагретого до 70°, т. е. до температуры, близкой к T_c ПЭТФ (рис. 2, кривая 2). При повышенных температурах образец получается менее дефектным. Из сравнения данных, представленных на рис. 2, видно, что при уменьшении дефектности распределение микротрецн по скоростям роста сужается, уменьшается число микротрецн, растущих с большой скоростью на крупных дефектах. Величина наиболее вероятной линейной скорости роста микротрецн остается той же самой.

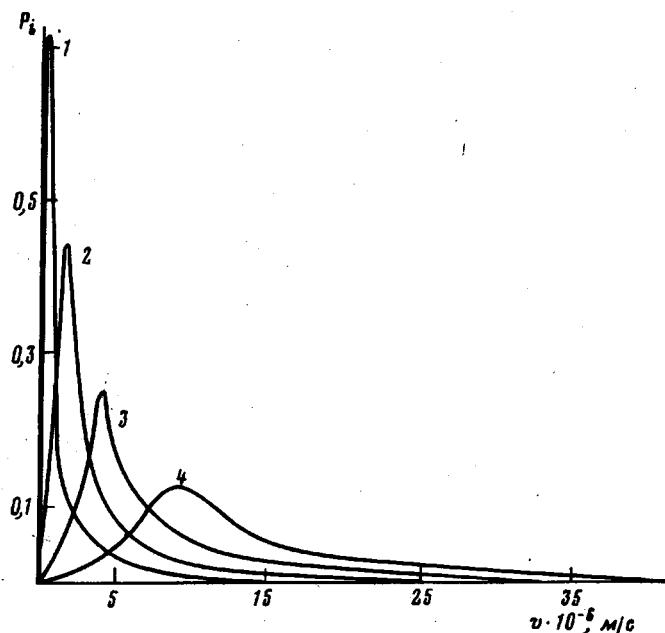


Рис. 1. Распределения микротрещин по скоростям роста при деформировании ПЭТФ в пропиловом спирте под действием напряжения 14,9 (1); 16,4 (2); 17,8 (3) и 19,3 МПа (4)

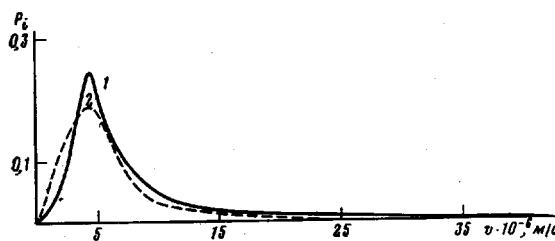


Рис. 2

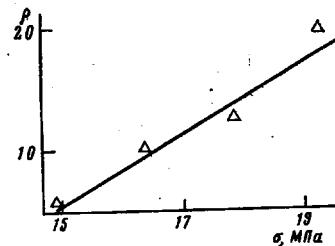


Рис. 3

Рис. 2. Распределения микротреции по скоростям роста при деформировании ПЭТФ в пропиловом спирте под действием напряжения 17,8 МПа. Образцы вырублены при температуре 20 (1) и 70° (2)

Рис. 3. Зависимость числа микротречин ρ , возникающих на 1 мм длины образца, от приложенного напряжения при деформировании ПЭТФ в среде пропилового спирта

Попытка построения распределения по скоростям роста микротрещин, возникающих в поликарбонате приложении постоянного напряжения в керосине, была предпринята в работе [6]. Однако несмотря на большое число экспериментальных данных (обрабатывались данные по скоростям роста нескольких сот микротрещин), не было получено распределения определенного вида, в связи с чем использовали среднеарифметическую скорость роста 20–30 микротрещин. Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что в зависимости от дефектности образца меняется ширина распределения в сторону больших скоростей, что, несомненно, скажется на среднеарифметической скорости роста, в то время как наиболее вероятная скорость роста микротреции остается неизменной и, таким образом, в большей степени является характеристикой структуры данного полимера, а не способа его механической обработки. В связи с этим в дальнейшем мы использовали именно наиболее вероятную линейную скорость роста микротречин, соответствующую максимуму на кривой распределения по скоростям роста.

Увеличение нагрузки приводит к расширению кривой распределения и к возрастанию наиболее вероятной линейной скорости роста микротреции (рис. 1). Расширение распределения при повышении напряжения

связано с увеличением числа «срабатывающих концентраторов напряжения», что сопровождается увеличением количества микротрещин, как видно на рис. 3.

Зависимость наиболее вероятной линейной скорости роста микротрещин от приложенного напряжения представлена на рис. 4, а (прямая 1). В пределах ошибки эксперимента логарифм наиболее вероятной линейной скорости роста микротрещин является линейной функцией напряжения при постоянной температуре и линейной функцией обратной температуры (рис. 4, б, прямая 1) при постоянном напряжении. Это указывает на связь распространения микротрешины с активирующим влиянием температуры и напряжения. Поэтому экспериментальные данные можно обрабатывать с помощью уравнения Эйринга

$$v = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \exp\left(\frac{\gamma V \sigma}{kT}\right)$$

или в логарифмической форме

$$\ln v = \ln A - \frac{\Delta H}{kT} + \frac{\gamma V \sigma}{kT}$$

где v — наиболее вероятная линейная скорость роста микротрешин; A — предэкспоненциальный множитель; ΔH — энергия активации; V — активационный объем; γ — коэффициент концентрации напряжений; k — константа Больцмана; σ — напряжение.

Величины γV и кажущейся энергии активации можно получить непосредственно из углов наклона прямых на рис. 4. Для ПЭТФ в пропиловом спирте $\Delta H_{\text{каж}} = 192,8 \text{ кДж/моль}$ и $\gamma V = 2,6 \text{ нм}^3$.

Следует отметить, что близкие значения активационных параметров были получены при исследовании скорости роста полос сдвига для ПС [7, 8], а также при изучении долговечности большого класса полимеров [9] в зависимости от напряжения и температуры. Это свидетельствует о том, что рост микротрешин также обусловлен вязким течением полимера и его ориентацией (холодной вытяжкой). Специфика заключается в том, что деформация происходит в узкой зоне у вершины микротрешины, а не в шейке или полосе сдвига.

Наряду с кинетическим изучением процесса микрорастескивания было исследовано механическое поведение ПЭТФ в тех же условиях, при которых наблюдали рост микротрешин, т. е. были получены кривые ползучести в жидких средах.

Деформирование полимеров в условиях ползучести в жидких средах может приводить к резкому увеличению скорости развития деформации. Так, на рис. 5 представлены кривые ползучести ПЭТФ на воздухе и в пропиловом спирте при различных напряжениях. Хорошо видно, что в то время как ползучесть ПЭТФ на воздухе при данной нагрузке практически не наблюдается, в среде пропанола скорость ползучести достигает значительных величин. Такое резкое увеличение деформируемости ПЭТФ в спирте связано с развитием большого числа микротрещин. Используемый в данной работе метод прямого наблюдения за числом и скоростью роста микротрешин с одновременным фиксированием величины деформации позволил определить вклад каждой стадии микрорастескивания в величину деформации.

Прежде всего проследим за изменением линейных размеров отдельной микротрешины в направлении растяжения (рис. 6). После некоторого индукционного периода, зависящего от свойств материала и условий деформирования (величины напряжения, температуры, природы среды), возникает микротрешина, рост которой осуществляется в плоскости, перпендикулярной направлению растяжения, и ширина ее незначительно меняется по сравнению с длиной. Как только микротрешина прорастет через все поперечное сечение образца, что соответствует на рис. 6 точке B , происходит резкое увеличение ширины микротрешины.

Общая реализуемая деформация является суммой деформаций каждой отдельной микротрешины. Сопоставляя поведение отдельной микротреши-

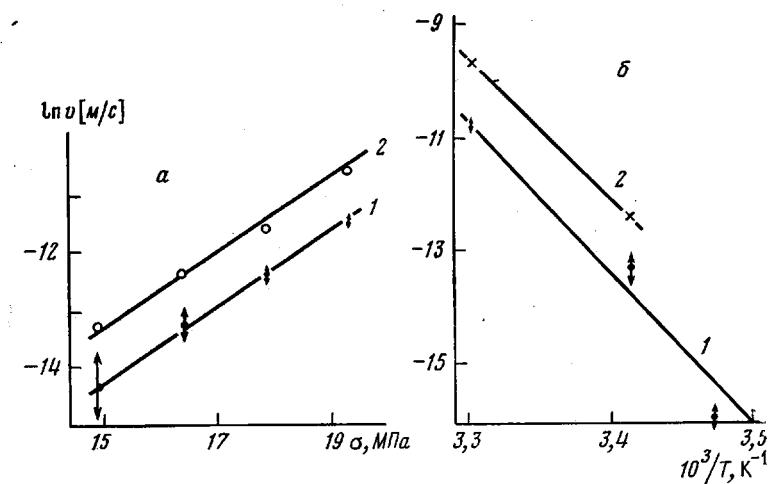


Рис. 4. Зависимость логарифма наиболее вероятной скорости роста микротрещин (1) и логарифма средней скорости их роста, определенной по кривой ползучести (2), от напряжения (а) и температуры (б)

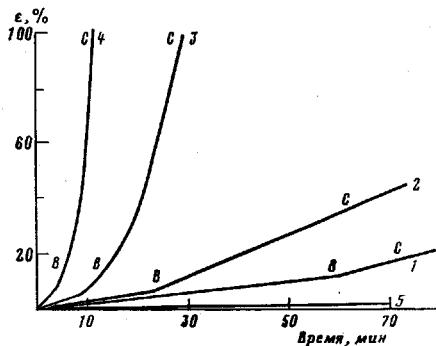


Рис. 5

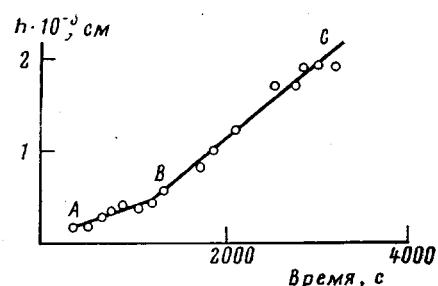


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость деформации ПЭТФ от времени в среде пропиленового спирта: при напряжениях 14,9 (1); 16,4 (2); 17,8 (3); 19,3 МПа (4) и на воздухе при напряжении 20,8 МПа (5)

Рис. 6. Зависимость деформации h единичной микротрещины от времени при деформировании ПЭТФ в среде пропиленового спирта

ны с кривыми ползучести образца под действием постоянной нагрузки, можно заключить, что деформация ползучести при растяжении полимеров в жидких средах является суммой трех составляющих

$$\varepsilon = \varepsilon_y + \varepsilon_p + \varepsilon_d,$$

где ε_y — упругая деформация полимера, определяемая как $\varepsilon_y = \sigma/E$ (E — модуль полимера, σ — величина приложенного напряжения); ε_p — деформация растущих микротрещин, в общем случае является функцией числа и скорости роста возникающих микротрещин; этой составляющей деформации в литературе уделено главное внимание (обычно, используя основные уравнения механики твердого тела, устанавливают связь между числом и скоростью роста микротрещин и механическим поведением полимера в области низких температур [10, 11]); ε_d — деформация микротрещин, прошедших через все поперечное сечение образца; именно она вносит основной вклад в общую деформацию и ее необходимо учитывать, так как в образце всегда есть быстрорастущие микротрещины, которые существенно деформируются в направлении растяжения, в то время как другие микротрещины еще растут.

Наличие трех составляющих деформации объясняет характерные участки на кривой ползучести. Первый участок — мгновенной упругой деформации незначителен по величине. О его наличии можно судить только потому, что кривые ползучести исходят не из нуля. Эта деформация не превышает 2%. Второй участок АВ характеризуется увеличением скорости ползучести

и связан с возникновением и ростом микротрецин. Третий участок ВС (участок ускоренной ползучести) обусловлен деформацией микротрецин, проросших через все поперечное сечение образца. Он появляется тогда, когда большая часть микротрецин прорастает через поперечное сечение образца. В таком случае, зная время начала ускоренной деформации и поперечные размеры испытываемых образцов, мы можем определить некоторую среднюю скорость роста микротрецин. Следовательно, кривая ползучести, как и кривая растяжения при деформации с постоянной скоростью, содержит информацию о скорости роста микротрецин и может быть использована для оценки некоторой средней скорости.

Определенные по кривым ползучести средние скорости роста микротрецин подчиняются тем же закономерностям, что и наиболее вероятные линейные скорости, в зависимости от напряжения и температуры. Это хорошо видно из рис. 4 (прямые 2). Скорости роста микротрецин, определенные по кривым ползучести, превышают значения наиболее вероятных скоростей роста, что связано с асимметричным видом распределения. Следовательно, наиболее вероятное значение скорости должно отличаться от среднего.

Детальное микроскопическое исследование микрорастрескивания позволило установить четкую взаимосвязь между кривой ползучести и ростом и деформированием отдельных микротрецин.

Таким образом, деформация полимера в жидких адсорбционно-активных средах является термически активируемым кинетическим процессом. Энергетические параметры развития микротрецин на различных этапах растяжения, так же как и макроскопического процесса ползучести полимера, соответствуют величинам, обычно наблюдаемым для холодной вытяжки стеклообразных полимеров на воздухе. Обнаруженное соответствие свидетельствует о том, что рост микротрецин, определяющий деформацию полимера в адсорбционно-активной среде, связан с теми же молекулярными перестройками, что и деформация полимера на воздухе, происходящая путем развития шейки или полос сдвига.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ГОСНИИХИМфотопроекта С. А. Недужему и Л. А. Тарасовой за предоставление возможности снятия профилограмм исследуемых образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2149.
2. Kramer E. J. Developm. Polym. Fract. 1979, v. 1, p. 55.
3. Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Сточес Р. Н., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1784.
4. Marshall G. P., Culver L. E., Williams J. G. Proc. Roy. Soc. A, 1970, v. 319, № 1537, p. 165.
5. Williams J. G., Marshall G. P. Proc. Roy. Soc. A, 1975, v. 3342, № 1682, p. 55.
6. Kitagawa M., Kawagoe M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 4, p. 663.
7. Kramer E. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975, v. 13, № 3, p. 509.
8. Kramer E. J. J. Macromolec. Sci. Phys., 1964, v. 10, № 2, p. 191.
9. Регель В. Р., Слуцкер А. И. В кн.: Физика сегодня и завтра/Под ред. Туркевич В. М. Л.: Наука, 1973, с. 90.
10. Brown N. Philos. Mag., 1975, v. 32, № 5, p. 1041.
11. Brown N., Fisher S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 7, p. 1315.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2.VIII.1982

KINETIC NATURE OF THE STRAIN OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE IN LIQUID MEDIA IN CREEP CONDITIONS

Yarysheva L. M., Pazukhina L. Yu., Kabanov N. M.,
Lukovkin G. M., Volynskii A. L., Bakeev N. F.,
Kozlov P. V.

Summary

The process of formation and growth of crazes during deformation of amorphous non-oriented PETP under the action of continuous load in propyl alcohol medium has been studied. The dependences of the most probable rate of growth of crazes on temperature and stress were studied and activation parameters were determined.