

УДК 541.64.539.3

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Барченев Г. М., Цой Б.

На температурной зависимости предела прочности ПММА в интервале $-200 - +270^\circ$ наблюдается большое число максимумов, связанных с влиянием на процесс разрушения релаксационных переходов, тогда как сам процесс разрушения ПММА определяется разрывом химических связей C—C, стимулированным локальными напряжениями. К физическим процессам релаксации, влияющим на скорость процесса разрушения и на прочность ПММА, относятся группа γ -переходов и β - и α -переходы, связанные с мелкомасштабными и сегментальными движениями.

Полимеры характеризуются большим числом физических и химических процессов релаксации [1–5].

Процессы разрушения полимера связаны с разрывом как физических, так и химических связей, но для одного класса полимеров (твердые полимеры) ведущий процесс разрушения — распад химических связей, а для другого (эластомеры) — преодоление межмолекулярных сил.

К твердым полимерам относятся полимерные стекла, в частности ПММА. Как показано в работах [6–8], ведущим процессом разрушения в твердых полимерах является разрыв химических связей (C—C в ПММА). При этом энергия активации процесса разрушения U_0 (в уравнении долговечности Журкова) фактически совпадает с энергией процесса термодеструкции полимерных цепей U_b (на первой стадии термодеструкции, связанной с разрывом слабых связей C—C в цепях). Как оказывается [9, 10], процесс химической релаксации δ_c также связан с распадом слабых связей C—C и протекает с энергией активации U_i такой же, как и при разрушении. Таким образом, между процессами разрушения твердых полимеров и химической релаксации имеется глубокая внутренняя связь, о чем свидетельствует совпадение энергии активации обоих процессов.

В некотором смысле процесс разрушения твердых полимеров можно назвать нелинейным процессом химической релаксации, протекаемым в экстремальных условиях (стимулирование большими напряжениями) и локализованным в микрообластях перенапряжений. Хотя ведущим процессом разрушения твердых полимеров является процесс разрыва химических связей, физические процессы релаксации могут влиять на скорость протекания основного механизма разрушения. К таким физическим процессам релаксации относятся γ -, β - и α -процессы, наблюдавшиеся в твердых полимерах. Эти процессы, прежде всего, влияют на физическое состояние и структуру материала в местах перенапряжений (в вершинах микротрецин), где локализуются процессы разрушения твердых полимеров. Поэтому при температурах релаксационных переходов могут наблюдаться следующие эффекты: возрастание механических потерь (максимумы потерь); переход от одного механизма разрушения к другому; изменение коэффициента концентрации напряжения; упрочнение материала (молекулярная ориентация как в вершинах микротрецин, так и во всем объеме).

Первые два эффекта приводят к изменению энергии разрушения, а в уравнении долговечности — к некоторому изменению энергии активации. Третий эффект влияет на скорость роста микротрецин. Четвертый приво-

дит к упрочнению полимера вследствие ориентации макромолекул вдоль оси растяжения.

Запишем уравнение долговечности [9] (для режима нагружения $\sigma = \text{const}$) в обычном виде

$$\tau = A \exp[(U_0 - v_A \beta \sigma) / kT], \quad (1)$$

где τ — долговечность; A — предэкспоненциальный коэффициент; U_0 — энергия активации процесса разрушения; v_A — флуктуационный объем; β — коэффициент перенапряжения в вершине разрушающей микротрешины; σ — растягивающее напряжение. Из этого уравнения следует, что эквивалентное уравнение для разрывного напряжения σ_p при испытании на разрывной машине с заданной скоростью нагружения $w = \text{const}$ в соответствии с работой [11] имеет следующий вид:

$$\sigma_p = \frac{1}{v_A \beta} \left[U_0 - 2,3kT \lg \frac{wkT}{v_A \beta A} \right] \quad (2)$$

Так как в дальнейшем будут приведены данные по температурной зависимости σ_p для ПММА, то для обсуждения результатов будем пользоваться уравнением (2).

Исследовали ПММА марки СО-95 в виде пленки толщиной 40 мкм. Образцы, вырезанные из пленки, имели рабочую длину 10 мм и ширину 1,9 мм. Испытание образцов на разрыв проводили на разрывной микромашине при режиме постоянной скорости нагружения $w = 2,9$ МПа/с. Одновременно с разрывной нагрузкой измеряли разрывную деформацию ϵ_p . Затем рассчитывали истинное разрывное напряжение σ_p (на конечное поперечное сечение).

Результаты исследований для интервала температур $-200 - +270^\circ$ приведены на рис. 1. Каждая точка на графиках отвечает среднему значению по результатам испытаний не менее 10 образцов.

Аналогичные исследования прочности ПММА проводили Джонсон и Радон [12], но в более узком интервале температур ($-200 - +20^\circ$) и не так детально, как это сделано нами. Эти авторы проводили опыты на образцах длиной 20 см при двух скоростях растяжения $2 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-1}$ мм/с. В обоих случаях наблюдали резкий спад прочности: при малой скорости спад происходил при -50 , а при большой — при -20° .

В одной из наших прежних работ [13], исходя из данных работы [14], температура хрупкости ПММА была принята равной $T_{xp} = -29^\circ$ (при долговечности $\tau = 10^2$ с). В нашем случае (рис. 1) резкое снижение σ_p наблюдается при $T_{xp} = -20^\circ$, что совпадает с данными работы [12], если учесть, что скорость $2 \cdot 10^{-1}$ мм/с соответствует скорости нагружения $w = 3$ МПа/с (в наших опытах 2,9 МПа/с). Наши данные по долговечности (рис. 2) подтверждают эти результаты: $T_{xp} = -30^\circ$ (при $\tau = 3 \cdot 10^2$ с). Время до разрыва $t_p = \sigma_p / w$ в наших опытах ($\sigma_p = 150$ МПа, $w = 2,9$ МПа/с) при T_{xp} составляло ~ 50 с. Согласно работе [11], долговечность, эквивалентная испытанию на разрывной машине при постоянной скорости нагружения w ,

$$\tau = t_p / \left(\frac{v_A \beta \sigma_p}{kT} \right) \quad (3)$$

По данным работы [9], для полимеров $v_A = 4,8 \cdot 10^{-23}$ см³, $\beta \approx 10$. В наших опытах $\sigma_p = 150$ МПа и $T_{xp} = 253$ К. Расчет дает $\tau = t_p / 20 = 2,5$ с. При долговечности $\tau = 3 \cdot 10^2$ с эквивалентная скорость нагружения $w = 0,05$ МПа/с. Но с уменьшением скорости нагружения T_{xp} должна сдвигаться к низким температурам, чем и объясняется сдвиг T_{xp} на 10 К, следующий из рис. 2.

Таким образом, ниже $T_{xp} = -20^\circ$ (рис. 1) в наших опытах наблюдается хрупкое разрушение ПММА. Разрывная деформация здесь составляет величину 4–5% (рис. 1, б). В этой низкотемпературной области из четырех перечисленных выше эффектов не будет наблюдаться второй и четвертый. Если в этой области имеются релаксационные переходы, то разрушение, а следовательно, и энергия активации U_0 будут проходить через максимумы. Одновременно коэффициент концентрации напряжений β будет умень-

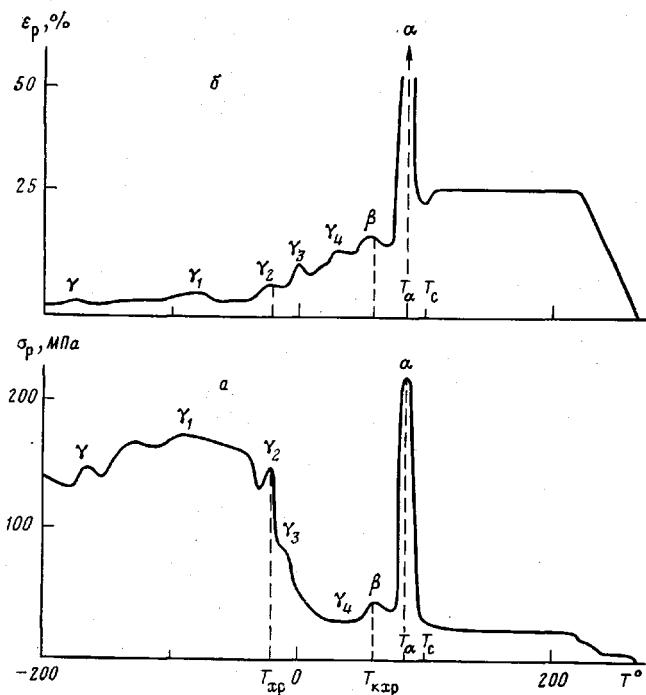


Рис. 1. Температурные зависимости предела прочности σ_p (а) и разрывного удлинения ε_p (б) при скорости нагружения $w=2,9$ МПа/с. Толщина пленки 20 мкм

шаться вследствие частичной релаксации перенапряжений в вершинах микротрецин. Эти эффекты отразятся на температурном ходе σ_p .

Согласно данным работы [15], энергия активации процесса разрушения ПММА в области хрупкого разрушения оценивается как $U_0=760\pm 50$ кДж/моль. Как следует из рис. 1, в низкотемпературной области наблюдаются несколько слабых максимумов, связанных, вероятно, с релаксационными переходами и небольшими колебаниями в значении U_0 в пределах ± 50 кДж/моль. Из уравнения (2) следует также, что σ_p при каждом переходе должно несколько увеличиваться из-за уменьшения коэффициента β при переходах. Это увеличение было бы заметно сильнее, если бы повышение температуры не приводило бы к плавному уменьшению σ_p в соответствии с уравнением (2).

При переходе из хрупкого в некрупкое состояние (в нашем случае при $T_{xp}=-20^\circ$), согласно работе [15], энергия активации U_0 изменяется от 760 до 130 кДж/моль (из экспериментальных данных [14]).

Согласно работам [9, 13], температура хрупкости связана с проявлением сегментальной подвижности (α -релаксацией) в микрообластях в вершинах микротрецин. При этом сегментальная подвижность вынуждена (стимулирована) действием больших локальных перенапряжений $\sigma_*=\beta\sigma$, где β — коэффициент концентрации напряжения, а σ — приложенное растягивающее напряжение. При T_{xp} перенапряжение σ_* равно так называемому пределу вынужденной высокой эластичности σ_v , а при $T>T_{xp}$ перенапряжение $\sigma_*>\sigma_v$, так как σ_v уменьшается с увеличением температуры и обращается в нуль при температуре стеклования. Поэтому при $T\geq T_{xp}$ в вершинах микротрецин полимер находится в особом состоянии, обеспечивающем развитие высокоэластической деформации и, следовательно, снижение коэффициента концентрации напряжения по сравнению с хрупким состоянием.

Согласно уравнению (2), уменьшение коэффициента β должно приводить к увеличению, а не к снижению σ_p (рис. 1). Снижение σ_p при переходе через T_{xp} объясняется более сильным влиянием энергии активации, которая снижается почти в 6 раз. Это объясняется, по нашему предположе-

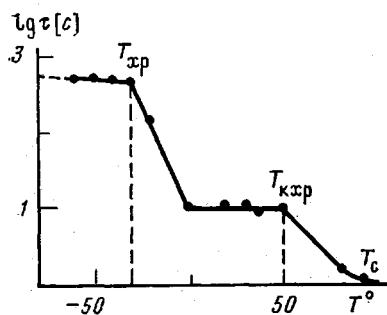


Рис. 2

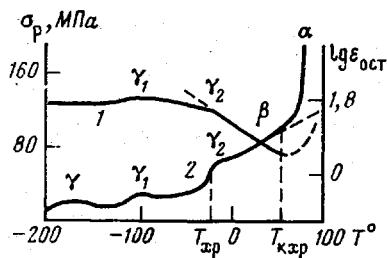


Рис. 4

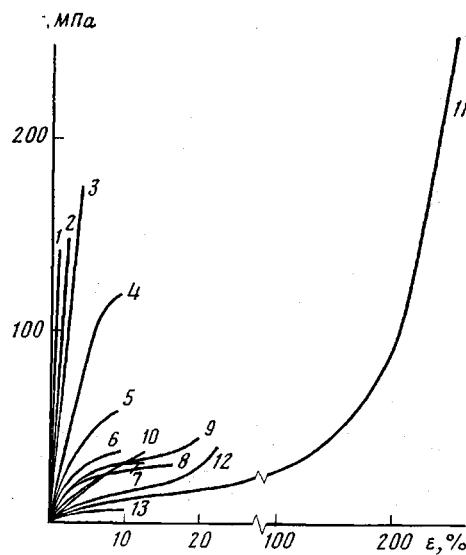


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость долговечности τ пленки ПММА при растягивающем напряжении 60 МПа

Рис. 3. Диаграммы растяжения пленки ПММА толщиной 40 мкм при скорости нагружения $w=2,9$ МПа/с для -196 (1), -150 (2), -100 (3), -20 (4), 0 (5), 20 (6), 40 (7), 50 (8), 60 (9), 70 (10), 90 (11), 150 (12), 240° (13)

Рис. 4. Температурные зависимости предела прочности σ_p ПММА при заданной долговечности $t=10$ с (1) и остаточной деформации после разрыва (2), по данным Песчанской и Степанова [14]

нию [9, 13], переходом от группового разрыва связей при элементарном акте разрыва в хрупком состоянии к индивидуальному, когда полимерные цепи в микрообластях в вершинах микротрецин под действием перенапряжения приобретают возможность квазинезависимых движений. При этом в каждом элементарном акте разрыва, в соответствии с опытами Журкова с сотр., работавшими с полимерами выше T_{xp} и ниже T_c , рвется одна полимерная цепь. Переход от группового к индивидуальному разрыву цепей будет, кроме того, сопровождаться некоторым уменьшением флюктуационного объема U_A , что должно приводить к повышению σ_p . В итоге для ПММА при переходе через температуру хрупкости эффект снижения энергии активации превалирует и прочность уменьшается (рис. 1, а).

С дальнейшим повышением температуры, начиная с температуры квазихрупкости T_{kxp} , постепенно размежевывается сегментальная подвижность в объеме полимера, и последний подвергается вытяжке. При этом действует четвертый эффект — упрочнение материала при ориентации. Одновременно в этой области наблюдается α -процесс релаксации, который сопровождается резким максимумом механических потерь. Эти эффекты приводят к сильному увеличению разрывного напряжения (α -максимум). При температуре $T_\alpha=90^\circ$ разрывная деформация (рис. 1, б) достигает необычно больших значений (255%), что видно из диаграмм растяжения (рис. 3). Выше T_α полимер переходит в высокоэластическое состояние с достаточно большой разрывной деформацией (25%), но все же на порядок меньшей, чем при T_α . Прочность σ_p в высокоэластическом состоянии (20–25 МПа) сохраняется стабильной до 220° , а затем снижается до нуля при температуре текучести (270°).

При испытании ПММА на долговечность (в опытах с «улиткой» Журкова) разрушение происходит в процессе ползучести полимера при действии постоянного истинного напряжения σ . Остаточная деформация при

Релаксационные переходы в ПММА

Релаксационные переходы	Температуры переходов T_i , определенные по температурной зависимости				
	скорости звука [2] (структурная релаксация)	механических потерь при частоте		прочности (наши данные)	
		10 ² Гц [2]	1—0,01 Гц [12]		
γ	—	-107	-173 (1 Гц)	-170—180 **	
γ_1	-75	-35	—	-80—90 **	
γ_2 *	—	18	-20 (0,01 Гц)	-20 **	
γ_3	4	—	—	0—5	
γ_4	72	97	—	40	
β	95	—	—	60	
α	117	—	—	88	

* В работе [12] этот переход был обозначен как β -переход.

** При частоте 0,02 Гц, остальные данные в этой колонке относятся к частоте 0,1 Гц.

разрыве характеризует скорость ползучести материала, которая зависит от скорости релаксационных процессов. На рис. 4 приведены данные работы [14] по температурной зависимости разрушающего напряжения ПММА при долговечности $t=10$ с и по температурной зависимости остаточной деформации $\varepsilon_{ост}$ после разрыва образца. Несмотря на редко расположенные точки, на кривых наблюдаются ряд максимумов и изломов. Из сравнения с данными рис. 1 видны γ -, γ_1 - и γ_2 -максимумы на кривой $\varepsilon_{ост}$, причем последнему соответствует практически та же температура хрупкости $T_{хр}=-24^\circ$. Температура квазихрупкости, по нашим данным, $T_{хр}=60^\circ$ (рис. 1, а), и мы отождествляем ее с температурой β -релаксации, являющейся, согласно работе [16], предвестником α -процесса релаксации. По данным рис. 4, $T_{хр}=56^\circ$.

Рассмотрим теперь природу отдельных слабых максимумов в хрупком и нехрупком состоянии ниже T_α . Сопоставим температуры максимумов с релаксационными переходами в ПММА, наблюдавшимися другими исследователями [2, 12, 17]. В таблице приведены температуры релаксационных переходов по этим данным и температуры максимумов прочности на температурной зависимости (рис. 1, а). В группу γ -процессов (в нашем обозначении) релаксации, связанную с движением боковых привесков CH_3 и COOCH_3 , или групп атомов в самих боковых привесках, входят пять релаксационных процессов. Учитывая, что время до разрыва ниже $T_{хр}$ в наших опытах составляет $t_p=50$ с, а выше $t_p=10$ с, можно считать, что эквивалентная частота $v=1/t_p$ равна 0,02 и 0,1 Гц соответственно.

Учитывая частотную зависимость, максимумы, отмеченные буквами на рис. 1, можно отнести последовательно к группе γ -переходов (таблица). При этом, учитывая литературные данные, за γ -переход следует считать ответственным вращение боковых метильных CH_3 -групп, присоединенных к боковым эфирным привескам, за γ_1 -переход — вращение CH_3 -групп, непосредственно присоединенных к основной цепи, за γ_2 -переход — вращение групп OCH_3 , за γ_3 -переход — вращение боковых эфирных групп COOCH_3 как целого вокруг оси группы и за γ_4 -переход — вращение этих же эфирных групп вокруг оси вдоль полимерной цепи.

Максимум прочности при 60° , предшествующий α -максимуму, обычно обозначают как β -переход и связывают с изгибо-крутильными движениями малых элементов основной цепи (меньших сегментов). Наконец α -переход, связанный с сегментальным движением и переходом в высокоэластическое состояние, наблюдается при $T_\alpha=88^\circ$. С увеличением скорости нагружения или эквивалентной частоты T_α смешается к высоким температурам. Температура структурного стеклования T_c определяется в отсутствие механических воздействий и зависит только от скорости нагревания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
2. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
3. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
4. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
5. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1236.
6. Журков С. Н. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1967, т. 3, № 12, с. 1767.
7. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 441.
8. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
9. Бартенев Г. М. Прочность и механизмы разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 300 с.
10. Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1660.
11. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 68.
12. Johnson F. A., Radon J. C. Engng Fracture Mech., 1972, v. 4, № 3, p. 555.
13. Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2341.
14. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 10, с. 2962.
15. Карапашов Э. М., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 904.
16. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. Механика композиц. материалов, 1981, № 1, с. 9.
17. Gall W. G., MacCrum N. G. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 3, с. 489.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
19.IV.1984

RELAXATIONAL TRANSITIONS AND STRENGTH OF POLYMETHYL METHACRYLATE

Bartenev G. M., Tsot B.

Summary

On the temperature dependence of the tensile strength of PMMA in the -200-+270° range many maxima are observed related with the influence of relaxational transitions on the fracture process, while the process of PMMA degradation depends on the rupture of chemical C-C bonds stimulated by local stresses. The physical relaxation processes affecting the rate of degradation and strength of PMMA include the group of γ -transitions and α - and β -transitions related with small-scale and segmental motions.