

УДК 541.64:539.3

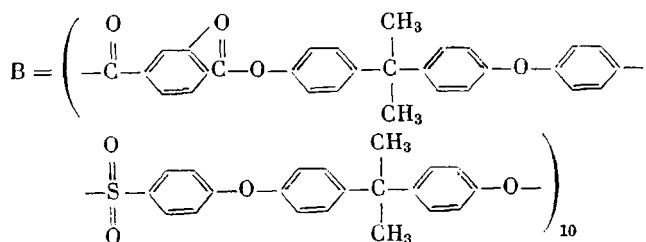
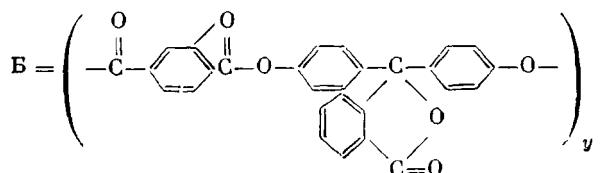
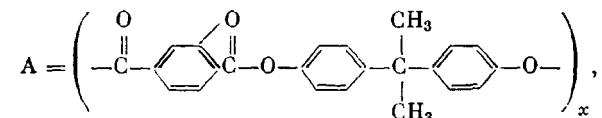
**САМОЗАТУПЛЕНИЕ НАДРЕЗОВ В ПЛЕНОЧНЫХ  
ОБРАЗЦАХ СМЕСЕЙ  
ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИАРИЛАТИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДНЫЙ  
БЛОК-СОПОЛИМЕР**

Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Газаев М. А., Микитаев А. К.

При растяжении пленочных образцов с острым надрезом смесей поликарбонат-полиарилатариленсульфоноксидный блок-сополимер определенных составов обнаружено увеличение напряжения разрушения с возрастанием длины надреза. Это явление объяснено с использованием модели самозатупления трещины пластической деформацией. Степень самозатупления надреза возрастает с увеличением напряжения вынужденной эластичности.

В твердых полимерах, особенно в пленочных образцах, деформирующихся в условиях плоскоизнапряженного состояния, большую роль играют процессы пластической (или вынужденно-эластической) деформации [1]. На величину энергии, необходимой для распространения трещины разрушения, могут влиять (особенно в образцах с надрезом) объем пластически деформированного материала, параметры надреза и т. д. В настоящей работе рассматриваются механизмы пластической деформации, приводящие к эффекту самозатупления надреза (стационарной трещины) в пленочных образцах полиарилатариленсульфоноксидного блок-сополимера (ПААСО) [2] и смесей различных составов на основе этого полимера с ПК на основе бисфенола А.

ПААСО представляет собой полиблочный сополимер поликонденсационного типа химического строения  $\{[A]_n-[B]_m-[B]_k\}_z$ , где



$(n, m, k=1-10$  (характеризуют статистическое распределение блоков в цепи);  $x, y=1-100$ ;  $z=5-20$ ).

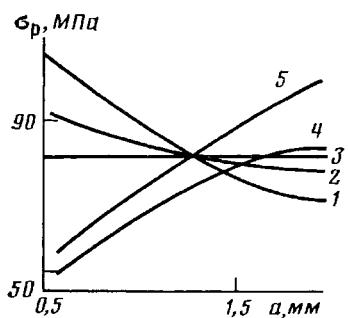


Рис. 1

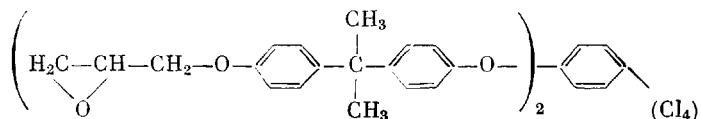


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость напряжения разрушения  $\sigma_p$  от длины надреза  $a$  для ПААСО (1) и смесей ПК : ПААСО = 10 : 90 (2), 20 : 80 (3), 50 : 50 (4) и 80 : 20 (5)

Рис. 2. Фотография зоны надреза образца ПК : ПААСО = 10 : 90 ( $a=0,5$  мм) в поляризованном проходящем свете: 1 — надрез, 2 — зона локальной пластичной деформации. Направление растяжения указано стрелкой.  $\times 70$

В качестве модификатора в блок-сополимер вводили 0,3–2,0 вес.% соединения, структурная формула которого имеет вид



Смеси ПК : ПААСО получали смешением растворов ПК и ПААСО в хлороформе и высаждением смеси полимеров изопропиловым спиртом. Использовали смеси с содержанием ПК 10, 20, 50 и 80 вес.% (обозначения смесей ПК : ПААСО = 10 : 90, ПК : ПААСО = 20 : 80, ПК : ПААСО = 50 : 50 и ПК : ПААСО = 80 : 20 соответственно). Пленки получены методом полива 5%-ных растворов полимеров в хлороформе на горизонтальную целлофановую подложку. Для удаления влаги и растворителя их сушили в вакууме при  $\sim 400$  К в течение 2 сут. Приведенная вязкость 0,5%-ных растворов ПК в хлороформе при 298 К составляла 0,06, а ПААСО — 0,12 м<sup>3</sup>/кг. Для механических испытаний использовали пленочные образцы без надрезов и с двусторонними острыми надрезами. Толщина образцов 120–150 мкм, ширина образцов без надреза 10 мм. Ширина образцов с двусторонними надрезами варьировали в зависимости от длины надреза таким образом, чтобы рабочее сечение образца имело постоянную ширину 10 мм. Использованы острые надрезы 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мм.

Диаграммы напряжение – деформация получены на машине для растяжения MPRC 500 [3] при скорости деформации 0,015 с<sup>-1</sup> и 300 К. Величины модуля упругости  $E$ , предела вынужденной эластичности  $\sigma_b$  и деформации  $\varepsilon_b$ , соответствующей  $\sigma_b$ , получены из диаграмм напряжение – деформация образцов без надреза. Результаты получены усреднением как минимум пяти экспериментальных точек. Некоторые образцы с надрезами деформировали почти до точки разрушения, а затем зону надреза фотографировали в оптическом микроскопе в проходящем поляризованном свете, что позволило экспериментально оценить размеры зон пластичной деформации и степень самозатупления трещины.

Согласно уравнению Гриффита, напряжение разрушения образцов  $\sigma_p$  связано с длиной надреза  $a$  следующим образом [4]:

$$\sigma_p^2 = 1,12 \frac{EG_c}{\pi a}, \quad (1)$$

где  $G_c$  — критическая скорость освобождения энергии деформации, а коэффициент 1,12 учитывает различие в распределении напряжений в бесконечной и полубесконечной пластинах. Из уравнения (1) следует, что для постоянных величин  $E$  и  $G_c$  напряжение  $\sigma_p$  должно уменьшаться по мере увеличения длины надреза  $a$ . Однако для исследованных полимеров это правило выполняется не всегда. На рис. 1 приведена зависимость  $\sigma_p$  от  $a$  для ПААСО и смесей ПК : ПААСО четырех различных составов. Видно, что зависимость, предсказываемая уравнением (1), качественно выполняется только для ПААСО и смеси ПК : ПААСО = 10 : 90, для смеси ПК : ПААСО = 20 : 80 величина  $\sigma_p$  не зависит от  $a$  и остается постоянной,

а для смесей ПК : ПААСО = 50 : 50 и 80 : 20 величина  $\sigma_p$  возрастает по мере увеличения длины надреза.

На рис. 2 представлена фотография пленочного образца смеси ПК : ПААСО = 10 : 90 с надрезом длиной  $a=0,5$  мм, подвергнутого деформации почти до точки разрушения. Фотография зоны надреза выполнена в поляризованном проходящем свете с увеличением в ~70 раз. Хорошо видны зона локальной пластической деформации и уширение острого надреза, приводящее к его затуплению перед распространением трещины разрушения. Это наблюдение позволяет использовать для объяснения вышеуказанных явлений механизм самозатупления трещины пластической деформацией, недавно предложенный в работах [5–7].

Обратимся к схеме надреза, которую авторы работы [5] используют при расчете параметров своей модели. В настоящее время в качестве критерия разрушения часто применяют критерий критического раскрытия трещины  $\delta_{kp}$  [4]. Под раскрытием трещины  $\delta_t$  подразумевается параметр, который характеризует ширину пластической зоны, возникающей у вершины трещины. Смысл этого критерия заключается в том, что трещина разрушения распространяется тогда, когда величина  $\delta_t$  достигает некоторого критического значения  $\delta_{kp}$ , постоянного для данного материала и условий испытаний. Известно [4], что величину  $\delta_t$  можно определить из выражения

$$\delta_t = \frac{K_I^2}{E\sigma_b}, \quad (2)$$

где  $K_I$  — коэффициент интенсивности напряжений.

Затупление надреза вызывает изменение в распределении напряжений в области вокруг его вершины. Это приводит к тому, что в расчетах нужно использовать два вида коэффициента интенсивности напряжений —  $K_{Ib}$  для тупого надреза и  $K_{Ic}$  для острого надреза. По мере затупления величина  $K_{Ib}$ , необходимая для начала роста трещины, возрастает по сравнению с величиной  $K_{Ic}$ , необходимой для ее распространения. Значения  $K_{Ib}$  можно оценить, используя экспериментальные данные, из уравнения [4]

$$K_{Ib} = \sigma_p \sqrt{\pi a} \quad (3)$$

Далее в модели предполагается наличие следующего соотношения:

$$\rho = n\delta_t, \quad (4)$$

из которого можно судить о величине радиуса  $\rho$  у вершины надреза. Коэффициент пропорциональности  $n$  может принимать значения в интервале 0,5–2,0 [5, 6]. Как показали расчеты, вариация значений  $n$  в вышеуказанных пределах не вносит существенных изменений в физическую сущность модели. Поэтому в дальнейшем используется величина  $n$ , равная 1. В этом случае уравнение (4) приобретает упрощенный вид

$$\rho = \delta_t \quad (5)$$

На рис. 3 приведена корреляция между величинами  $K_{Ib}$  и  $\rho$ , которая носит линейный характер для каждого из исследуемых полимеров. Смысл

Параметры модели самозатупления надрезов для ПААСО и смесей ПК : ПААСО

Материал	$K_{IC}$ , $MN \cdot m^{-3/2}$	$\sigma_c$ , MPa	$K_{IB}/K_{IC}$ ( $a=2$ мм)	$\sigma_b$ , MPa
ПААСО	2,4	564,7	2,3	111
ПК : ПААСО				
10 : 90	2,4	601,5	2,5	113
20 : 80	2,4	654,8	2,7	112
50 : 50	2,0	782,5	3,2	131
80 : 20	2,0	870,7	4,0	151

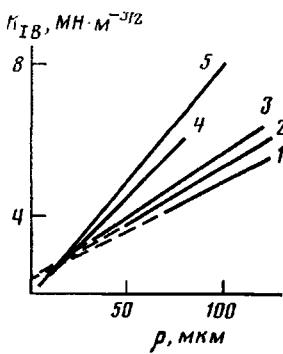


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициента интенсивности напряжений  $K_{IB}$  от радиуса затупления надреза  $\rho$  для ПААСО (1) и смесей ПК:ПААСО = 10 : 90 (2), 20 : 80 (3), 50 : 50 (4) и 80 : 20 (5)

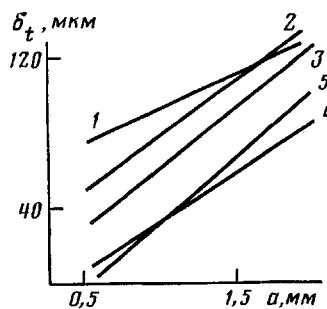


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость критического раскрытия трещины  $\delta_{t,kr}$  от длины надреза  $a$  для ПААСО (1) и смесей ПК:ПААСО = 10 : 90 (2), 20 : 80 (3), 50 : 50 (4) и 80 : 20 (5)

этого графика заключается в следующем. Практически очень трудно определить значения  $K_{Ic}$ , так как любой надрез подвергается затуплению в той или иной степени перед разрушением. Поэтому можно лишь теоретически оценить значения данного параметра.

Одним из возможных вариантов оценки величины  $K_{Ic}$  является экстраполяция функции  $K_{IB} = f(\rho)$  к нулевому значению  $\rho$ , что и выполнено на рис. 3 (значения  $K_{Ic}$  для исследуемых полимеров приведены в таблице). Необходимо отметить, что введение такого рода допущения также не отражается на характере результатов.

Обратим внимание на существенную деталь, вытекающую из графика, представленного на рис. 4: все исследуемые материалы обнаружили увеличение  $\delta_t$  по мере возрастания  $a$ . Следовательно, с увеличением длины надреза сопротивление материала росту трещины должно усиливаться. Это, однако, противоречит общепринятому мнению, что по мере роста длины надреза происходит уменьшение прочности образца и, кроме того, свидетельствует о недопустимости в данном случае критерия критического раскрытия трещины.

В модели [5] предложен другой критерий разрушения, смысл которого можно выразить следующим образом: разрушение образца происходит тогда, когда критическое напряжение  $\sigma_c$  достигается на определенном расстоянии  $c$  впереди надреза. Обобщенное уравнение, включающее в себе основные параметры модели самозатупления, имеет вид [5]

$$\frac{K_{IB}}{K_{Ic}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\rho}{2c}} \quad (6)$$

По известным значениям  $K_{IB}$ ,  $K_{Ic}$  и  $\rho$  построен график зависимости  $K_{IB}/K_{Ic} = f(\rho^{-1})$  (рис. 5). По наклону прямых можно определить значения критического расстояния  $c$  для каждого из исследуемых полимеров.

На рис. 6 приведен график зависимости параметра  $c$  от состава смесей ПК:ПААСО. Видно, что по мере увеличения содержания ПК в смесях происходит снижение величины  $c$  и при значительных содержаниях ПК (>50 вес. %)  $c$  приближается к асимптотическому значению.

Используя полученные величины  $\rho$  и  $c$ , можно определить причину самозатупления надрезов. В работе [6] предположили, что при  $K_{IB}/K_{Ic} > 0,71$  наблюдается самозатупление надрезов без термических эффектов. Из рис. 5 видно, что для всех исследуемых полимеров выполняется данное условие, т. е. наблюдается самозатупление, обусловленное, по всей вероятности, высокой степенью стеснения пластиически деформируемого материала у

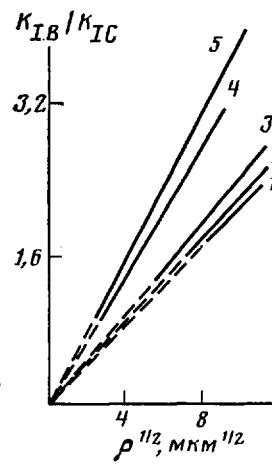


Рис. 5

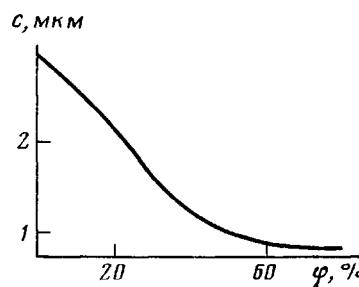


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость степени затупления  $K_{Ib}/K_{Ic}$  от величины  $\rho^{1/2}$  для ПААСО (1) и смесей ПК:ПААСО=10:90 (2), 20:80 (3), 50:50 (4) и 80:20 (5)

Рис. 6. Зависимость критического расстояния  $c$  от содержания  $\varphi$  ПК в смесях

вершины надреза, что приводит к увеличению  $K_{Ib}$  и, следовательно, к увеличению  $\sigma_c$ .

Критическое напряжение  $\sigma_c$  на расстоянии  $c$  у вершины надреза можно рассчитать из уравнения [5]

$$K_{Ic} = \delta_c \sqrt{2\pi c} \quad (7)$$

Значения  $\sigma_c$  достигают очень больших величин (до 900 МПа) (таблица). Такие величины  $\sigma_c$  объясняются отчасти тем, что в пленочных образцах деформация протекает в условиях плосконапряженного состояния. Даже для толстых образцов этих полимеров значения напряжения крейзования, полученные в условиях ударных испытаний по методике, описанной в работе [8], имели величину  $\sim 300$  МПа. Поскольку напряжение крейзования значительно меньше величин  $\sigma_c$ , можно предположить, что в исследуемых материалах образование крейзов не происходит. Вероятно, это обусловлено подавлением процесса крейзования интенсивной деформацией сдвига [9]. Характерно, что явление самозатупления ранее было обнаружено на эпоксидных полимерах — материалах, где крейзы либо отсутствуют, либо очень малы [10]. Это позволяет предположить, что одним из необходимых условий ярко выраженного процесса самозатупления является высокая степень деформации сдвига, подавляющей (тормозящей) зарождение и развитие крейзов.

В работе [5] для эпоксидных смол наблюдали корреляцию между  $K_{Ib}/K_{Ic}$  и  $\sigma_c$ , причем чем меньше была величина  $\sigma_c$ , тем больше отношение  $K_{Ib}/K_{Ic}$ .

Если попытаться провести подобную аналогию для исследованных полимеров, то обнаружим корреляцию, обратную приведенной в работе [5] (таблица). Это свидетельствует о том, что в различных материалах механизмы самозатупления надрезов могут различаться.

Таким образом, эффект самозатупления надрезов пластической деформацией в смесях ПК — ПААСО значительно увеличивает работу разрушения. Этот эффект наблюдался для стационарных трещин, т. е. самозатупление происходило не в процессе распространения трещины, а перед его началом. Однако, учитывая результаты работы [5], можно полагать, что подобный эффект может наблюдаться и в процессе распространения трещины разрушения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомова Л. К., Гринева Н. С., Басыкин И. Б., Берлин А.л. А.л., Маневич Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 400.
2. Микитаев А. К., Коршак В. В., Газаев М. А., Шустов Г. Б., Беев А. А., Керетфов А. А. А. с. 1002327 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1983, № 9, с. 81.
3. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 205.
4. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, с. 234.
5. Kinloch A. J., Williams J. G. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, № 8, p. 987.
6. Williams J. G., Hodgkinson J. M. Proc. Roy Soc. London A, 1981, v. 375, p. 231.
7. Chan M. K. V., Williams J. G. Polymer, 1983, v. 24, № 2, p. 234.
8. Козлов Г. В., Микитаев А. К. Тез. докл. респ. конф. «Применение полимерных материалов в народном хозяйстве». Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 1983, с. 4.
9. Kambour R. P. Polymer Commun., 1984, v. 25, № 5, p. 130.
10. Morgan R. J., Mones E. T., Steele W. J. Polymer, 1982, v. 23, № 2, p. 295.

Институт высокомолекулярных соединений  
при Кабардино-Балкарском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
16.IV.1985

## SELF-DULLING OF NICKS IN FILM SAMPLES OF POLYCARBONATE — POLYARYLATARYLENE SULFONOXIDE BLOCK COPOLYMER BLENDS

Shogenov V. N., Kozlov G. V., Gazaev M. A., Mikitaev A. K.

### Summary

Stretching of film samples of polycarbonate — polyarylatarylene sulfonoxide block copolymer of definite compositions having the sharp nick has been found to be accompanied by increase of the rupture stress with increasing of the nick length. This phenomenon is explained using the model of crack self-dulling by the plastic strain. The degree of nick self-dulling is increased with increasing of the forced elasticity stress.