

УДК 541.64:539.374

ХРУПКО-ВЯЗКИЙ ПЕРЕХОД В ЛИНЕЙНЫХ ГОМОПОЛИМЕРАХ

Козлов Г. В., Шетов Р. А., Микитаев А. К.

Рассмотрен механизм хрупко-вязкого перехода в ПВХ и ПММА в условиях ударного нагружения. Температура перехода контролируется соотношением напряжений вынужденной эластичности и крейзования. Температура перехода соответствует в ПВХ β -переходу, а в ПММА — стеклованию. Это различие объяснено наличием в ПММА объемных боковых групп.

Представление о переходе от хрупкого к вязкому разрушению — важный вопрос при обсуждении прочности полимеров в условиях ударного нагружения. Изменение механизма разрушения с хрупкого на вязкий резко увеличивает энергию, поглощаемую изделием при ударных воздействиях до разрушения, что положительно сказывается на его ударной вязкости [1]. Этим обусловлено интенсивное изучение как самого явления хрупко-вязкого перехода, так и причин, его вызывающих.

Наиболее ранние трактовки хрупко-вязкого перехода в полимерах были основаны на гипотезе Давиденкова — Людника. Эта гипотеза разработана для металлов и предполагает, что хрупкое разрушение и пластическое течение — независимые процессы. Согласно этой гипотезе, хрупко-вязкий переход рассматривается как точка равенства напряжений текучести и хрупкого разрушения. Однако эта концепция не учитывает таких микроструктурных особенностей, характерных для полимеров, как крейзование и образование полос сдвига [2].

Большое количество работ [3—8] посвящено установлению корреляции хрупко-вязкого перехода и релаксационных переходов в полимерах. По этому вопросу в настоящее время нет общего мнения. Авторы работ [3—6, 8] считают, что хрупко-вязкий переход обусловлен увеличением молекулярной подвижности, вызываемой релаксационными переходами, и связывают температуру хрупко-вязкого перехода с температурами релаксационных переходов. Однако в работе [2] показано, что приложение гидростатического давления к образцам испытуемым на растяжение, способствует смещению на температурной шкале точек хрупко-вязкого перехода и релаксационных переходов в противоположных направлениях. Они выдвинули предположение, что хрупко-вязкий переход вызван взаимодействием механизмов пластической деформации, характерных для полимеров (крейзованием и образованием полос сдвига), и что положение хрупко-вязкого перехода на температурной шкале определяется соотношением напряжений зарождения крейзов и полос сдвига. Положение хрупко-вязкого перехода на температурной шкале определяется рядом факторов (старением, радиусом надреза, толщиной образца и т. д.), которые трудно непосредственно связать с изменением положения на температурной шкале релаксационных переходов [9, 10]. Так, в работе [10] было показано, что при старении ПК хрупко-вязкий переход сдвигается в сторону более высоких температур на ~ 150 К, тогда как при этом температуры релаксационных переходов сколько-нибудь заметно не изменяются.

И, наконец, Хольцмюллер [11] предположил, что хрупко-вязкий переход в полимерах определяется точкой перехода от атермического к кинетическому разрушению.

Резюмируя, можно сказать, что в настоящее время существует ряд недостаточно экспериментально подтвержденных концепций относительно причин хрупко-вязкого перехода в полимерах. Цель настоящей работы — изучение хрупко-вязкого перехода в линейных гомополимерах на примере ПММА и ПВХ в условиях ударного нагружения как функции температуры и выяснение факторов, вызывающих хрупко-вязкий переход.

В настоящей работе использовали линейные полимеры промышленного производства — ПММА марки СО-95 (ГОСТ 15809-70) и непластифицированный ПВХ марки ВН (ГОСТ 9639-71) в виде листов номинальной толщины 6 и 7 мм соответственно. Из листов вырезали образцы для ударных испытаний по методике Шарпи с толщиной D , равной толщине листа, шириной B 6 мм и длиной 50 мм для ПММА и 35 мм для ПВХ. Пластичность полимеров в процессе ударных испытаний характеризовали величиной критической скорости освобождения энергии деформации G_c . Эта величина обусловлена неупругой работой при образовании трещины [12]; ее определяли по известной методике, описанной в работе [13]. Эта методика предусматривает испытания серий образцов с надрезами различной длины a . Надрезы наносили на образцы строганием со скоростью резания 0,085 м/с резцами из инструментальной стали. С целью увеличения точности профиля надреза режущая часть резцов обработана на оптико-шлифовальном станке.

Величины предела вынужденной эластичности σ_v , соответствующие температурам и скоростям деформации в ударных испытаниях, приняты по данным работы [14]. Напряжение крейзования σ_k рассчитывали по методике, предложенной нами ранее [15]. Термостатирование образцов проводили по методике, аналогичной описанной в работах [3, 16, 17]. Экспериментальные результаты представляют собой усреднение по крайней мере пяти испытаний.

Наиболее удобным и точным способом определения точки хрупко-вязкого перехода в условиях ударного нагружения является наблюдение осцилограмм нагрузка — время. На рис. 1 представлена температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ для ПВХ и ряд фотографий осцилограмм нагрузка — время, соответствующих разным температурам. Из рис. 1 следует, что на температурной шкале хрупко-вязкий переход совпадает для ПВХ с β -переходом (с учетом температурно-временной суперпозиции). Заметим, что для ПММА хрупко-вязкий переход соответствует α -переходу.

На рис. 2 показана зависимость G_c от температуры. Увеличение пластичности, оцениваемой величиной G_c , наблюдается для ПВХ и для ПММА, однако относительное увеличение G_c значительно больше для ПВХ (в ~2,5 раза), чем для ПММА (в ~1,5 раза). Как известно, величина G_c характеризует работу пластической деформации в вершине распространяющейся трещины и обусловлена в основном двумя механизмами — крейзованием и деформацией сдвига [12]. Для определения вкладов этих механизмов в увеличение пластичности полимеров использовали методику, описанную в работе [18]. Пересчет вкладов этих механизмов в величину A_p , определенную по работе [18], проведен по уравнениям [12, 13]

$$U = G_c B D \Phi \quad (1)$$

$$A_p = \frac{U}{B(D-a)}, \quad (2)$$

где Φ — калибровочный коэффициент.

Зависимость вкладов указанных механизмов (крейзования и деформации сдвига) в пластичность показана на рис. 3. Заметим, что в ПВХ за точкой хрупко-вязкого перехода разделение механизмов не имеет смысла, поскольку в этом случае вся величина G_c обусловлена только деформацией сдвига. Кроме того, использованная методика [18] основана на концепциях линейной упругой механики разрушения и применение ее к вязкому разрушению ПВХ за точкой хрупко-вязкого перехода некорректно. Поэтому эту методику применяли к образцам ПВХ и ПММА с острым надрезом длиной 0,3 мм. Из представленных данных следует, что с β -переходом в обоих полимерах связано увеличение вкладов как крейзования, так и деформации сдвига. Наибольшее относительное увеличение имеет вклад деформации сдвига в G_c для ПВХ.

Увеличение вклада крейзования в пластичность полимера приводит

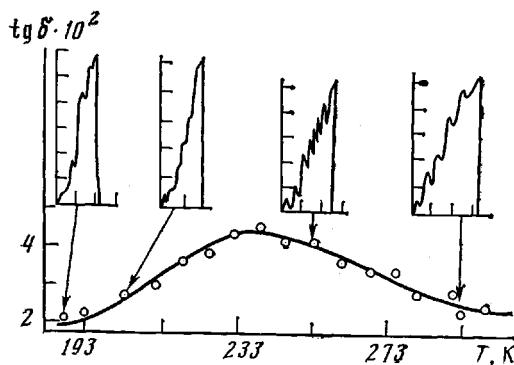


Рис. 1

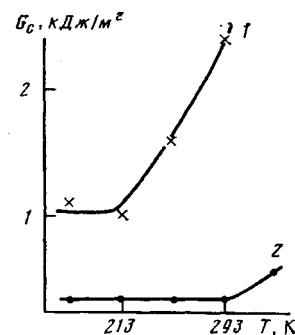


Рис. 2

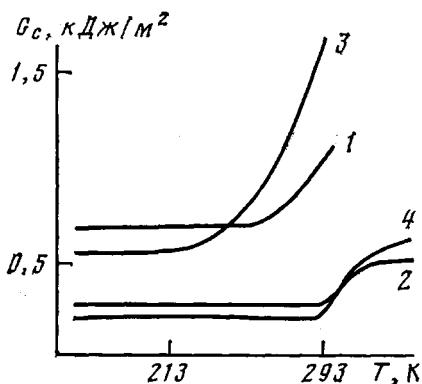


Рис. 3

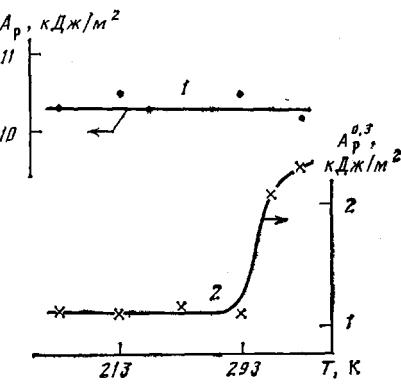


Рис. 4

Рис. 1. Зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для ПВХ. В верхней части рисунка показан вид осциллографа нагрузка – время

Рис. 2. Зависимость G_c от температуры для ПВХ (1) и ПММА (2)

Рис. 3. Температурные зависимости критического значения G_c (1, 2) и вклада механизма, связанного со сдвиговыми деформациями (3, 4), для ПВХ (1, 3) и ПММА (2, 4)

Рис. 4. Зависимости ударной вязкости A_p от температуры для образцов ПММА без надреза (1) и с глубиной острого надреза 0,3 мм (2)

к двум противоположным эффектам, что обусловлено двойственной природой крейзов. С одной стороны, крейзование является процессом пластической деформации и увеличение крейзов вызывает увеличение поглощения энергии пластической деформации, что положительно сказывается на значении G_c , а следовательно, и на A_p . С другой стороны, крейз является дефектом, инициирующим магистральную трещину, и увеличение крейза вызывает уменьшение величины A_p . Это обстоятельство иллюстрируется рис. 4. В образцах с надрезом длиной 0,3 мм наблюдается значительное (в ~2 раза) увеличение A_p , связанное с β -переходом. Это обусловлено тем, что пластичность образцов G_c увеличивается благодаря увеличению вкладов крейзования и деформации сдвига (рис. 3), тогда как дефектом, инициирующим разрушение, является надрез, длина которого a постоянна. Количественное соотношение между G_c и a дает уравнение Брауна для малых надрезов [19]

$$A_p = \frac{G_c L}{72a}, \quad (3)$$

где L – расстояние между опорами маятника Шарпи.

Из уравнения (3) следует, что увеличение G_c при постоянном a должно привести к увеличению A_p , что и наблюдается экспериментально (рис. 4). Для образцов без надреза увеличение вклада крейзования равносильно увеличению длины крейза (дефекта, инициирующего разрушение)

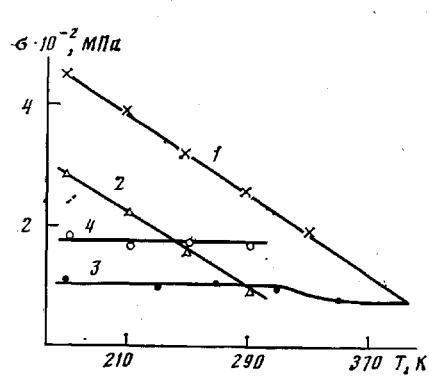


Рис. 5.

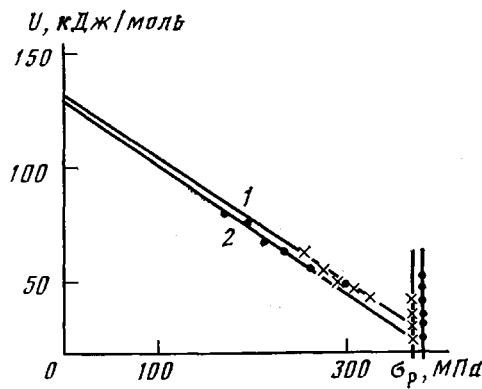


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости напряжения вынужденной эластичности σ_r (1, 3) и крейзования (2, 4) для ПММА (1, 2) и ПВХ (3, 4)

Рис. 6. Зависимости энергии активации процесса разрушения U от напряжения σ_p для ПВХ (1) и ПММА (2)

и одновременное увеличение G_c и a взаимно компенсируется, так что A_p остается постоянным.

В работе [2] в качестве критерия хрупко-вязкого перехода предлагается равенство напряжений зарождения крейзов и полос сдвига. Поскольку этот вывод основан на испытаниях образцов в условиях квазистатического растяжения, представляет интерес проверка этого положения в испытаниях другого вида — в условиях высокоскоростного трехточечного изгиба. Рисунок 5 показывает температурную зависимость напряжений σ_r и σ_y для ударных испытаний по Шарпи, что соответствует скоростям деформации 65 с^{-1} для ПММА и 157 с^{-1} для ПВХ, а также подтверждает предположение авторов работы [2], и для обоих исследуемых полимеров хрупко-вязкий переход соответствует точке равенства σ_r и σ_y . Характерно, что эта точка соответствует β -переходу в ПВХ и α -переходу в ПММА. Это объясняется различием химического строения ПВХ и ПМАА, а именно наличием в ПММА объемных боковых групп, которых нет в ПВХ. Хейбайер [20] показал, что между пиками ударной прочности и пиками вторичных переходов существует корреляция только в том случае, если последние вызваны подвижностью фрагментов основной цепи. Как известно, в ПММА β -переход обусловлен главным образом движением боковых групп [21], тогда как в ПВХ — движениями фрагментов основной цепи.

Таким образом, для начала значительных деформаций сдвига, определяющих вязкое разрушение в линейных гомополимерах, необходима крупномасштабная молекулярная подвижность кинетических единиц основной цепи независимо от того, какой из переходов в стеклообразном состоянии связывается с началом такой подвижности.

Наконец, для проверки концепции Хольцмюллера [11] построили график зависимости энергии активации процесса разрушения U от напряжения σ_p (рис. 6) согласно обычному уравнению кинетической теории прочности [22].

Из рис. 6 следует, что переход от атермического разрушения к кинетическому для обоих исследуемых полимеров связан с β -переходом. Из этого и вышеприведенных фактов следует, что переход от атермического разрушения к кинетическому нельзя идентифицировать как хрупко-вязкий переход по крайней мере в условиях ударного разрушения. Вероятно, это обусловлено тем, что в общем случае речь идет о различных явлениях, вызванных различными факторами. Переход от атермического разрушения к кинетическому — это явление, связанное с прочностью основных цепей полимера, тогда как хрупко-вязкий переход в условиях ударного нагружения связан с резким увеличением диссипации энергии при разрушении. Кауш [23] так объяснил это различие: «Цепь не столь

сильно влияет на удельную ударную вязкость через величину напряжения Ψ_b , которую она может выдержать до момента своего разрыва или распутьивания, как через энергию, рассеиваемую до достижения данного значения Ψ_b . Это говорит о том, что корреляция между переходом от атермического разрушения к кинетическому и хрупко-вязким переходом в полимерах не является обязательной, что и наблюдается экспериментально: температуры этих переходов совпадают для ПВХ и не совпадают для ПММА.

Однако вопрос о связи хрупко-вязкого перехода с релаксационными переходами нельзя считать окончательно решенным, необходимы дальнейшие исследования влияния таких факторов, как старение, радиус надреза, размеры образца на хрупко-вязкий переход. В ПММА β -переход хотя и не вызывает хрупко-вязкого перехода, но тем не менее приводит к увеличению диссипации энергии удара механизма пластической деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mills N. J. J. Mater. Sci., 1976, v. 11, № 4, p. 365.
2. Matsushige K., Radcliffe S. V., Baer E. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 7, p. 1853.
3. Hartmann B., Lee G. F. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 12, p. 3639.
4. Ishikawa M., Ogawa H., Narisawa J. J. Macromol. Sci. Phys., 1981, v. B. 19, № 3, p. 421.
5. Boyer R. F. Polymer Engng Sci., 1968, v. 8, № 3, p. 161.
6. Ramsteiner F., Kanig G., Heckmann W., Gruber W. Polymer, 1983, v. 24, № 3, p. 365.
7. Dibenedetto A. T., Trachte K. L. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 11, № 8, p. 2249.
8. Ramsteiner F. Polymer, 1979, v. 20, № 6, p. 839.
9. Brown H. R. J. Mater. Sci., 1982, v. 17, № 4, p. 469.
10. Allen G., Morley D. C. W., Williams T. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 8, p. 1449.
11. Holzmüller W. Advances Polymer Sci., 1978, v. 26, p. 1.
12. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981. 328 с.
13. Marshall G. P., Williams J. G., Turner C. E. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 7, p. 949.
14. Синани А. Б., Степанов В. А. Механика композитных материалов, 1981, № 1, с. 109.
15. Козлов Г. В., Микитаев А. К. В кн.: Тез. докл. республ. конф. «Применение полимерных материалов в народном хозяйстве». Нальчик, 1983, с. 4.
16. Bucknall C. B., Street D. G. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 5, p. 1311.
17. Asar H. K., Rhodes M. B., Salovey R. In: Multiphase Polymer Symp. 17S th., Meet. Amer. Chem. Soc. Anaheim, 1978. Washington, D. C., 1979, p. 489.
18. Козлов Г. В., Белоусов В. Н., Микитаев А. К. В кн.: Тез. докл. республ. конф. «Применение полимерных материалов в народном хозяйстве». Нальчик, 1983, с. 4.
19. Brown H. R. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 7, p. 941.
20. Neijboer J. J. Polymer Sci. C, 1968, v. 16, № 7, p. 3755.
21. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975. 350 с.
22. Регель В. Р., Слуцкер А. И. В кн.: Физика сегодня и завтра. Л.: Наука, 1973, с. 90.
23. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981. 440 с.

Институт высокомолекулярных соединений при
Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
5.1.1985

BRITTLE-VISCOUS TRANSITION IN LINEAR HOMOPOLYMERS

Kozlov G. V., Shetov R. A., Mikitaev A. K.

Summary

The mechanism of the brittle-viscous transition in PVC and PMMA in conditions of impact loading has been studied. Temperature of the transition is controlled by the ratio of stresses of forced elasticity and crazes formation and corresponds to the temperature of β -transition in PVC and to glass transition in PMMA. This difference is explained by the presence of bulky side groups in PMMA.