

УДК 541.64:539.3

МАСШТАБНЫЙ ЭФФЕКТ В УСЛОВИЯХ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Козлов Г. В. Микитаев А. К.

На примере ПММА установлено, что по мере увеличения толщины образцов в условиях ударных испытаний ударная вязкость существенно возрастает. Поскольку одновременно увеличивается напряжение разрушения и уменьшается модуль упругости образцов, увеличение ударной вязкости может быть формально описано в рамках концепций линейной упругой механики разрушения. Основная причина обнаруженных явлений — ангармонизм межмолекулярных связей.

В настоящее время обычно полагают, что увеличение размера образцов для механических испытаний (например, испытаний на растяжение) приводит к уменьшению прочности материала. Такое явление называется «масштабным эффектом» и в основном объясняется двумя концепциями. Статистическая трактовка масштабного эффекта объясняет различие в прочности больших и малых образцов разной вероятностью появления опасных дефектов [1]. Другая трактовка в рамках линейной упругой механики разрушения объясняет масштабный эффект наличием в образцах достаточно большого размера двух зон деформации [2]. На поверхностях образца существуют зоны плосконапряженного состояния, ассоциируемые с локальной деформацией сдвига, а в середине образца — зона плоскодеформированного состояния, связываемая с образованием крейзов. Согласно этой трактовке, увеличение размеров образца приводит к росту относительного вклада менее энергоемкого процесса (образованию крейзов), что снижает прочность образца.

В настоящей работе исследован масштабный эффект в условиях ударного нагружения на примере ПММА, а полученные результаты обсуждены с привлечением данных, относящихся к другим полимерам.

Использовали промышленный ПММА марки СОЛ (ГОСТ 15809-70) в виде листов номинальной толщины 4 мм. Из этих листов вырезали образцы с постоянной шириной B , равной толщине листа, и толщиной D , варьируемой в пределах 3–10 мм. Длина образцов 40 мм.

Ударные испытания выполнены на маятниковом копре UT 1/4, снабженном пьезоэлектрическим датчиком нагрузки с непосредственным выводом сигнала на запоминающий осциллограф модели С8-13. Такая установка позволила получить диаграммы нагрузка — время ($P-t$) и по ним рассчитать все необходимые для трактовки масштабного эффекта параметры. Поскольку все образцы разрушались хрупко (диаграммы $P-t$ имели вид треугольника), то все расчеты были выполнены методами линейной теории следующим образом. Величину модуля упругости E определяли по наклону диаграммы $P-t$ [3], согласно уравнению [4]

$$E = \frac{P_{\max} L^3}{4\Delta B D^3}, \quad (1)$$

где P_{\max} — максимальная нагрузка; L — расстояние между опорами прибора (пролет), равное 30 мм; Δ — прогиб образца в середине, соответствующий P_{\max} . Величина Δ оценена так [5]:

$$\Delta = V t_p, \quad (2)$$

где V — скорость ударника в момент контакта с образцом; t_p — время до разрушения, определяемое по диаграмме $P-t$.

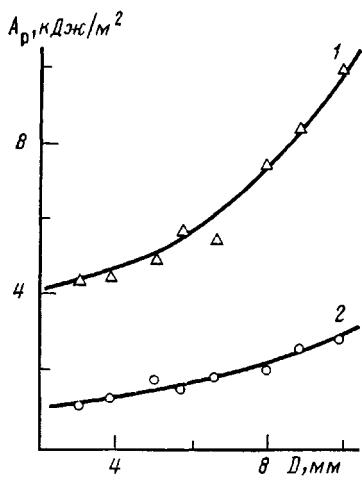


Рис. 1

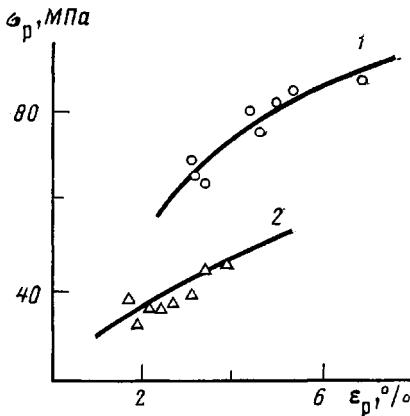


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости ударной вязкости A_p образцов без надреза (1) и с острым надрезом (2) от толщины образца D

Рис. 2. Зависимости напряжения разрушения σ_p от деформации разрушения ε_p для образцов без надреза (1) и с острым надрезом (2)

Напряжение разрушения σ_p определено из соотношения [6]

$$\sigma_p = \frac{3P_{\max}L}{2BD^2} \quad (3)$$

Деформация разрушения оценена согласно уравнению [7]

$$\varepsilon_p = \frac{6Vt_pD}{L^2} \quad (4)$$

И, наконец, критическая скорость освобождения энергии деформации G_{Ic} , характеризующая пластичность образцов, определена для образцов с надрезом следующим образом [8]:

$$G_{Ic} = \frac{\pi a \sigma_p^2}{E}, \quad (5)$$

где a – длина надреза.

Испытаны две серии образцов: образцы без надреза и образцы с острым надрезом длиной ~20 мкм. Надрезы наносили лезвием острозаточенной бритвы, их длина измерена с помощью оптического микроскопа непосредственно на поверхности разрушения. Все испытания выполнены при 295 К. Каждый экспериментальный результат представляет собой усреднение десяти испытаний.

На рис. 1 показана зависимость ударной вязкости A_p от толщины образцов D для обеих испытанных серий (с надрезом и без надреза). Эти зависимости являются основным результатом, полученным в настоящей работе. Как видно, по мере увеличения размеров образца величина A_p не уменьшается, а напротив, существенно возрастает. Увеличение A_p для образцов с надрезом показывает, что масштабный эффект в условиях ударного нагружения не связан с вероятностью появления опасного дефекта. Этот вывод вытекает из очевидного факта подавления острым надрезом в исследуемых образцах влияния структурного дефекта, о чём говорит существенное уменьшение A_p по сравнению с аналогичными образцами без надреза, и похожих зависимостей $A_p=f(D)$ для образцов с надрезом и образцов без надреза.

На рис. 2 показаны зависимости напряжения разрушения σ_p , а на рис. 3 – зависимости модуля упругости E от деформации разрушения ε_p для образцов ПММА с надрезом и без надреза. Отметим антибатный ход этих зависимостей – рост σ_p при одновременном уменьшении E . Существующие теории разрушения (например, модифицированная теория Гриффита [6], теория Журкова [9]) предполагают прямо пропорциональную зависимость между σ_p и E , поэтому показанные на рис. 2 и 3 графики требуют дополнительного разъяснения.

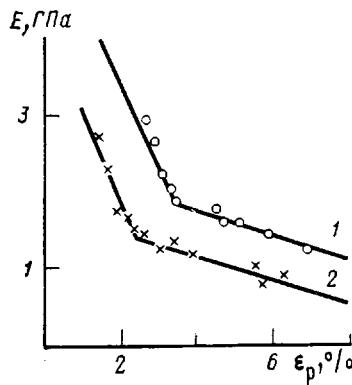


Рис. 3

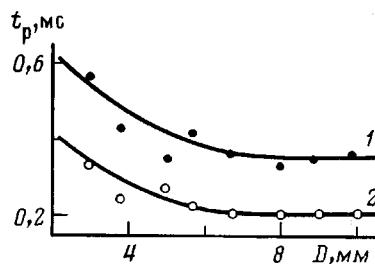


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости модуля упругости E образцов без надреза (1) и с острым надрезом (2) от деформации разрушения ϵ_p

Рис. 4. Зависимости времени до разрушения t_p образцов без надреза (1) и с острым надрезом (2) от толщины образца D

Ударная вязкость A_p в рамках концепций линейной механики определяется следующим выражением [6]:

$$A_p = \frac{\sigma_p^2 L}{18E} \quad (6)$$

Однако эти концепции не дают объяснения роста σ_p и уменьшения E по мере изменения размеров образца, хотя, как следует из рис. 2 и 3, увеличение A_p по мере роста D формально объясняется уравнением (6).

Как следует из рис. 3, зависимости $E=f(\epsilon_p)$ для обеих серий образцов линейны и состоят из двух участков. Такое поведение полностью аналогично зависимостям модуля упругости от деформации, приведенным в работах [10, 11]. Эта аналогия позволяет объяснить уменьшение E по мере роста ϵ_p ангармонизмом межмолекулярных связей, поскольку величина E определяется именно межмолекулярным взаимодействием [11], и это особенно наглядно проявляется в ударных испытаниях [12].

В этой связи представляют интерес зависимости времени до разрушения t_p от толщины образца D , показанные на рис. 4 для образцов обеих серий. Примерно до величины $D \sim 6$ мм величина t_p уменьшается (в $\sim 1,5$ раза), а затем практически не зависит от D , достигая асимптотических значений. Как следует из уравнения (4), это означает, что величина ϵ_p растет пропорционально D при постоянных V и L . В свою очередь зависимость E от деформации ϵ можно выразить следующим образом [11]:

$$E = E_0 - B\epsilon, \quad (7)$$

где E_0 и B – постоянные, причем B непосредственно связана с параметром Грюнайзена γ , характеризующим степень ангармонизма межмолекулярных связей. Следовательно, одна из причин увеличения A_p по мере роста D – уменьшение модуля упругости E вследствие ангармонизма межмолекулярных связей.

Как следует из уравнения (6), другим фактором, влияющим на увеличение ударной вязкости по мере роста D , является увеличение σ_p (рис. 2). На рис. 5 показана зависимость критической скорости освобождения энергии деформации G_{lc} от деформации разрушения ϵ_p . Вновь наблюдается линейная зависимость, однако величина G_{lc} в отличие от E увеличивается по мере роста ϵ_p . Это явление легко объяснить в рамках существующих в настоящее время концепций пластичности полимеров. Как известно [6], величина G_{lc} характеризует степень локальных неупругих деформаций у вершины трещины, а эти деформации реализуются тем легче, чем слабее межмолекулярное взаимодействие в полимерах

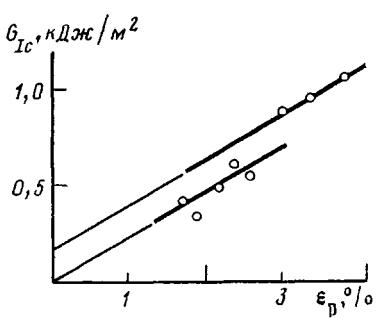


Рис. 5

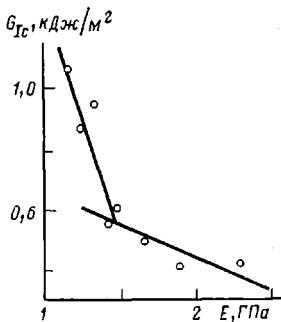


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость критической скорости освобождения энергии деформации G_{Ic} ПММА от деформации разрушения ϵ_p

Рис. 6. Зависимость критической скорости освобождения энергии деформации G_{Ic} образцов с острым надрезом от модуля упругости E . Доверительный интервал составляет $\pm 5\%$ номинальных значений

[13]. Поэтому ослабление межмолекулярного взаимодействия по мере увеличения ϵ_p (вследствие ангармонизма межмолекулярных связей) должно привести к усилению локальной неупругой деформации и, следовательно, к росту G_{Ic} . В свою очередь рост G_{Ic} определяет увеличение напряжения разрушения σ_p , как следует из критерия Орована – Ирвина [6].

Из приведенных выше аргументов вытекает, что между величинами E и G_{Ic} должна существовать корреляция, т. е. по мере роста E величина G_{Ic} должна уменьшаться, и наоборот. Показанная на рис. 6 зависимость G_{Ic} от E подтверждает этот вывод. Характерной особенностью зависимости $G_{Ic}=f(E)$ является медленное уменьшение значений G_{Ic} в области больших E (т. е. в области малых деформаций, согласно рис. 3) и быстрое увеличение значений G_{Ic} по мере уменьшения E в области малых E (т. е. в области больших деформаций, согласно рис. 3). Такой характер зависимости $G_{Ic}=f(E)$ довольно неожиданный. Как известно [11], по наклону зависимости $E=f(\epsilon)$ можно оценить величину параметра Грюнайзена согласно уравнению

$$\gamma \approx -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{B}{E_0} \frac{1}{1-2\gamma}, \quad (8)$$

где ν – коэффициент Пуассона, принимаемый для дальнейших расчетов равным 0,38 [14], а E_0 – начальное значение модуля упругости при малых деформациях.

Оценка по уравнению (8) дает величины γ в области малых ϵ 41,2 и в области больших ϵ 8,7. Поскольку величина γ характеризует степень ослабления межмолекулярных связей вследствие их ангармонизма в процессе деформирования, то можно, следовательно, ожидать большего наклона зависимостей $G_{Ic}=f(E)$ в области больших E , тогда как экспериментальные зависимости (рис. 6) показали противоположное поведение. Вероятно, это расхождение обусловлено природой неупругой деформации на молекулярном уровне. Для реализации элементного акта неупругой деформации (т. е. перехода сегмента макромолекулы из одного квазиравновесного положения в другое) требуется не только преодоление потенциального барьера, обусловленного силами межмолекулярного взаимодействия, но и наличие свободного пространства (т. е. «дырок» свободного объема определенного размера). Поскольку коэффициент Пуассона ПММА при температуре испытаний не равен 0,5, очевидно, что образование «дырок» свободного объема требуемых размеров и требуемого количества должно происходить в процессе дилатации полимера при его деформировании. При более высоких деформациях следует ожидать образования большего количества «дырок» свободного объема, большего количества сегментов, перешедших из одного квазиравновесного состояния

в другое и, следовательно, более высоких затрат энергии, что отражается в более высоких величинах G_{Ic} . Отметим, что дискретное уменьшение γ при увеличении деформации тесно связано с увеличением свободного объема в процессе деформирования [15].

В заключение сделаем важный вывод, следующий из настоящей работы. По мере увеличения толщины образца следует ожидать ситуации, когда деформация разрушения ε_p превысит величину деформации макроскопической вынужденной эластичности ε_a , и тогда полимер (ПММА) не будет разрушаться хрупко, что в свою очередь приведет к существенному увеличению ударной вязкости A_p . Это предположение было проверено экспериментально. При 350 К вырезанные из одного и того же листа образцы ПММА с поперечным сечением $D \times B = 4 \times 4 \text{ мм}^2$ показали ударную вязкость 5,6 кДж/м² (хрупкое разрушение), а с поперечным сечением $15 \times 4 \text{ мм}^2 - 47,4 \text{ кДж/м}^2$ (вязкое разрушение) при фиксированной величине $L=30 \text{ мм}$.

Из приведенного выше обсуждения следует, что концепция не содержит каких-либо специфических для ПММА свойств и характеристик и поэтому справедлива для любого линейного полимера, который при ударных испытаниях разрушается хрупко. Этот принципиальный вывод проверен на десяти различных полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Я., Кулезнев В. И. Структуры и прочность полимеров. М., 1978. С. 17.
2. Plati E., Williams J. G. // Polymer. 1975. V. 16. № 12. P. 915.
3. Lubert W., Rink M., Pavan A. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 4. P. 1107.
4. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. С. 230.
5. Birch M. W., Williams J. G. // Int. J. Fracture. 1978. V. 14. № 1. P. 69.
6. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. С. 260, 228, 261.
7. Кауш Г. Разрушение полимеров. М., 1981. С. 270.
8. Williams J. G. // Polymer Engng Sci. 1977. V. 17. № 3. P. 144.
9. Журков С. Н. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3344.
10. Бессонов М. И., Рудаков А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 509.
11. Бессонов М. И. // Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 222.
12. Микитаев А. К., Козлов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 4.
13. Песчанская Н. И., Берштейн В. А., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
14. Su-Don Hong, Chung S. Y., Fedors R. E., Mogcanin J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 1647.
15. Шетов Р. А., Козлов Г. В. // Тез. докл. регион. науч.-техн. конф. «Полимеры в сельском хозяйстве». Нальчик, 1985. С. 84.

Научно-исследовательский институт
высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
17.VI.1986

SCALE EFFECT IN CONDITIONS OF IMPACT LOAD OF POLYMERS

Kozlov G. V., Mikitaev A. K.

S u m m a r y

It has been shown for PMMA that an increase of the thickness of samples in conditions of impact testing is accompanied by essential increase of impact strength. The simultaneous increase of the tensile stress and decrease of the modulus of elasticity permit to describe an increase of impact strength in the framework of concepts of linear elastic mechanics of fracture. The main reason of observed phenomena is shown to be the anharmonism of intermolecular bonds.