

УДК 541.64:539.2

## РАЗМЕР И ФОРМА КРИТИЧЕСКОГО СТРУКТУРНОГО ДЕФЕКТА В ПОЛИСТИРОЛЕ И ПОЛИМЕРАХ, УПРОЧНЕННЫХ КАУЧУКОМ

Микитаев А. К., Мильман Л. Д., Козлов Г. В.

Рассмотрено влияние критического структурного дефекта на прочность полимеров в условиях ударного нагружения. На основании ранее предложенной методики на примере ПС, ударопрочного ПС и АБС-пластика определены размеры и форма критического структурного дефекта. Его размеры связаны с надмолекулярной структурой полимеров. Сделан вывод о повышенной чувствительности полимеров с радиусным критическим структурным дефектом к поверхностным искусственным дефектам.

Как правило, прочность твердых тел, в том числе и полимеров, существенно ниже теоретического значения [1], что определяется наличием структурных дефектов, служащих концентраторами напряжения. В работе [2] приведена методика экспериментального определения структурного дефекта (т. е. структурного дефекта, который инициирует магистральную трещину). Эта методика предполагает определение не только размеров острого критического структурного дефекта (КСД), но и определение его формы (т. е. оценку того, является ли КСД острым или радиусным). Применение этой методики к ПС и его каучуксодержащим производным представляет интерес по ряду причин. Во-первых, полимеры, модифицированные каучуком, широко применяют в технике, что в свою очередь стимулирует их интенсивное исследование. Обобщающей работой, относящейся к полимерам этого класса, является монография [1]. Во-вторых, в настоящее время предполагается связь КСД с надмолекулярной структурой полимеров [2, 3]. Совершенно очевидно, что введение частиц каучука в матрицу хрупкого ПС или сополимера акрилонитрила со стиролом вызывает кардинальное изменение надмолекулярной структуры матричного полимера. Поэтому представляется интересным, изменятся ли в этом случае размеры и форма КСД и как это влияет на ударную прочность модифицированного полимера. В-третьих, представляет интерес сравнение размеров КСД, полученных по предлагаемой методике и методом расчета по модифицированному уравнению Гриффита [1] и уравнению Браупа [4]. Цель настоящей работы состоит в рассмотрении этих вопросов.

В эксперименте использовали полимеры промышленного производства: ПС марки ПСМ (ГОСТ 20282-74), ударопрочный ПС вторичный УПМ (ОСТ 6-05-406-80) и АБС-пластик АБС-20206 (ТУ 6-05-587-79) в виде гранул. Образцы из гранул этих полимеров прессовали под давлением 5,5 МПа при 443 К для ПС, УПМ-463 и АБС-473 К. Размеры образцов: толщина  $D=4$ , ширина  $B=6$  и длина  $l=50$  мм.

Ударные испытания проводили по методике Шарпи на маятниковом копре ИТ-1/4 со шкалой 4,0 Дж, снабженном датчиком силы с выводом сигнала на запоминающий осциллограф. Это позволяет по значениям силы  $P$  с осциллографа рассчитывать напряжение  $\sigma$ .

Для нанесения надрезов малой глубины (порядка нескольких десятков микрон) использованы следующие методики: острые надрезы наносили от руки остро заточенным скальпелем, а радиусные — с помощью нагретой никромовой проволоки разных диаметров. Глубину малых надрезов  $a$  определяли с помощью оптического микроскопа с попрерменной наводкой на дно надреза и поверхность образца. Абсолютные величины  $a$  определялись с точностью  $\pm 1$  мкм.

На рис. 1 представлены зависимости ударной вязкости  $A_v$  от глубины острого и радиусного надрезов для ПС, УПМ и АБС, построенные согласно методике [2]. Из рис. 1,  $a$  следует, что КСД в ПС является острым и

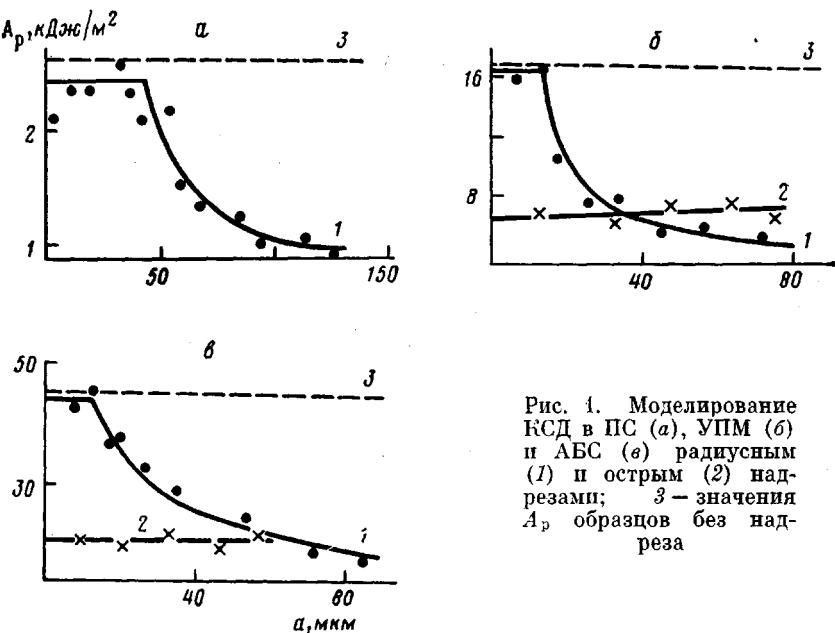


Рис. 1. Моделирование КСД в ПС (а), УПМ (б) и АБС (в) радиусным (1) и острым (2) надрезами; 3 — значения  $A_p$  образцов без надреза

имеет длину  $\approx 33$  мкм. Берри [5] определил размер КСД в ПС, используя уравнение Гриффита, и получил значения до 1000 мкм в условиях квазистатических испытаний на растяжение. Значение  $a_{kp}$  рассчитали для условий ударного нагружения по уравнению Гриффита, модифицированному Орованом и Ирвином [1]

$$a_{kp} = \frac{K_{Ic}^2}{\pi \sigma_c^2}, \quad (1)$$

где  $K_{Ic}$  — критический коэффициент интенсивности напряжения для образцов с надрезом:  $K_{Ic} = \sigma_p \sqrt{\mu a}$ , где  $\sigma_p$  — напряжение разрушения (при применении уравнения (1)  $\sigma_p$  берется по образцу без надреза).

Величины для образцов без надреза и с надрезом получены по значению силы  $P$ , соответствующей точке разрушения, из осциллограммы нагрузка — время и последующим расчетом по уравнению для упругой балки [1]. Расчет по уравнению (1) дал значения  $a_{kp} \approx 500$  мкм. Таким образом, теоретическая величина  $a_{kp}$  на порядок выше экспериментальной.

Для объяснения столь значительного расхождения исследовали фрактографию излома образцов ПС, пример которой приведен на рис. 2. В верхней части излома хорошо видна гладкая часть поверхности разрушения, представляющая собой поверхность крейзы [3, 6]. Определенная таким образом длина крейзы  $r_p$  также  $\sim 500$  мкм. В условиях квазистатического сжатия в пересечении полос сдвига в ПС обнаружены крейзы с  $r_p \approx 900$  мкм [7]. Таким образом, уравнение (1) определяет не размер КСД сам по себе, а длину крейзы у его основания. С физической точки зрения это вполне оправдано, поскольку крейза является инициатором магистральной трещины, и, следовательно, дефектом, порождающим разрушение.

Однако такая трактовка КСД имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, крейзы образуются в местах концентрации напряжения в объеме полимера [8], и определить параметры таких концентраторов напряжения из уравнения (1) не представляется возможным. Во-вторых, трудно предположить, что такой значительный размер дефекта (500—1000 мкм) можно связать с размером элементов надмолекулярной структуры ПС. В-третьих, при изменении условий эксперимента (температуры, скорости деформации) размер крейзы будет меняться (например, согласно модели Дагдейла [1]). В то же время очевидно, что изменять

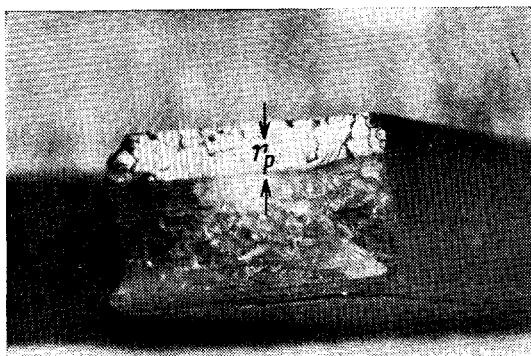


Рис. 2. Поверхность разрушения образцов ПС

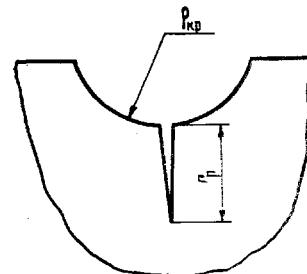


Рис. 3. Схема радиусного дефекта с крейзой у основания [10]

надмолекулярную структуру полимера эти факторы не будут. Таким образом, не может быть однозначной корреляции между размером крейзы и размерами характерных элементов надмолекулярной структуры, а это в свою очередь означает, что крейза не может характеризовать степень ее дефектности.

Будем исходить из следующей схемы: при нагружении полимера в слабых местах надмолекулярной структуры образуется КСД, рост которого ограничен более прочными элементами надмолекулярной структуры. КСД (концентратор напряжения) совместно с температурой и скоростью деформации контролирует размер крейзы. Экспериментально полученное значение КСД ( $a_{kp} \approx 33$  мкм) имеет характерную величину элементов надмолекулярной структуры.

В настоящее время считается [9], что основными местами концентрации напряжения для инициирования крейзов служат дефекты поверхности (царапины, места контакта с агрессивной средой и т. д.). Однако замечено, что образцы с  $a < a_{kp}$  могут разрушаться либо по надрезу, либо в стороне от него, хотя надрезы глубиной даже 5–10 мкм хорошо видны невооруженным глазом. Сравнимых дефектов на поверхности образцов без надреза не наблюдается. Это говорит о том, что в указанном интервале величин  $a$  ( $a \leq a_{kp}$ ) зарождения разрушения могут происходить как на надрезе, так и на КСД. Следовательно, в образцах без надреза оно определяется не случайными дефектами поверхности, а размером КСД – величиной, которая контролируется надмолекулярной структурой.

Рис. 1, б, в показывают, что КСД в УПМ и АБС имеет радиусную форму. Поскольку коэффициент концентрации напряжения  $k$  радиусного дефекта определяется двумя параметрами – длиной  $a$  и радиусом у основания  $\rho$ , то очевидно, что из одного уравнения  $A_p = f(a)$  однозначно определить их не представляется возможным. Поэтому для расчета этих параметров использовали схему плоскости с одной щелью, исходящей из круглого отверстия (рис. 3), предложенную в работе [10]. Корректность применения такой схемы с заменой щели крейзой следует из модели Фрэзера и Уорда [11, 12]. Они предложили разный механизм разрушения у образцов с острым и радиусным надрезами. Разрушение образцов с радиусным надрезом инициируется в момент, когда напряжение у основания достигает величины напряжения крейзовования  $\sigma_c$ . К этому моменту накопленной упругой энергии в образце достаточно для распространения трещины, и разрушение контролируется стадией зарождения крейзы. Этот момент соответствует разрыву фибрillard крейзы, и крейза по сути дела представляет собой острую трещину (щель). Далее используем уравнение [10]

$$K_{Ic} = \sigma_p \sqrt{\pi} r_p F(r_p / \rho_{kp}) \quad (2)$$

Значение  $r_p$  в случае хрупкого разрушения можно определить из мо-

дели Дагдейла [1]

$$r_p = \frac{\pi}{8} \frac{EG_{Ic}}{\sigma_c^2} \quad (3)$$

В уравнении (3) значение модуля упругости  $E$  определяется по методике работы [13],  $\sigma_c$  — по работе [14] и критическая скорость освобождения энергии деформации — по работе [15]. Затем, определив  $F(r_p/\rho_{kp})$ , по таблице, приведенной в работе [10], найдем отношение  $r_p/\rho_{kp}$  и отсюда, зная  $r_p$ , вычислим  $\rho_{kp}$ , который оказался равным  $\sim 62$  мкм.

Коэффициент концентрации напряжения  $k$  радиусного надреза, соответствующего точке перегиба функции  $A_p=f(a)$  на рис. 1, б, в, должен быть равен величине  $k$  КСД в момент начала распространения трещины. Величина  $k$  определяется из уравнения Нойбера [1]

$$= 1 + 2 \sqrt{\frac{a_{kp}}{\rho_{kp}}} \quad (4)$$

или других аналогичных формул [16].

Для УПМ  $k=1.46$ , что позволяет определить величину  $a_{kp}$ , используя уравнение (3) и известные значения  $k$  и  $\rho_{kp}$ . (Заметим, что величина  $k$  для сферических частиц каучука в точке, где инициируются крейзы, т. е. у экватора частицы, в стеклообразной матрице не превышает 2 [17].) Полученное значение  $a_{kp} \approx 3.3$  мкм. Если учесть, что средний диаметр частиц каучука в ударопрочных ПС  $\sim 1-2$  мкм [1] и что они имеют определенное распределение по размерам, то полученные значения  $a_{kp}$  следует признать разумными. Величина  $\rho_{kp} \approx 62$  мкм означает, что в момент начала распространения трещины частица имеет форму эллипса. Электронно-микроскопические микрофотографии подтверждают это предположение и для ударопрочных УПМ [1, 18], и для АБС [19].

Таким образом, приведенные выше расчеты подтверждают картину разрушения полимеров, модифицированных каучуком [18], а именно, что по мере протекания процесса частицы каучука деформируются до тех пор, пока одна из крейз становится достаточно большой для образования магистральной трещины. Этим объясняется и довольно большое значение  $r_p$  ( $\approx 49$  мкм). Это значение  $r_p$  хорошо согласуется с литературными данными ( $r_p \approx 50$  мкм [1]).

Провести аналогичный расчет параметров  $a_{kp}$  и  $\rho_{kp}$  для АБС невозможно, поскольку расчетная схема основана на концепциях линейной упругой механики разрушения, а АБС в отличие от УПМ и ПСМ разрушается пластиично. Тем не менее из рис. 1, в можно сделать вывод о том, что КСД в АБС имеет радиусную форму.

Заметим, что в АБС и УПМ моделирование КСД острым надрезом привело к тому, что величина  $A_p$  уменьшилась в  $\sim 2$  раза по сравнению с  $A_p$  образцов без надреза (рис. 1, б, в). Отсюда можно сделать вывод о том, что введение частиц каучука в матрицу стеклообразного полимера изменяет форму КСД и, следовательно, механизм деформации [11, 12], что оказывает значительное влияние на величину  $A_p$ .

Таким образом, возвращаясь к задачам, поставленным в начале работы, можно утверждать следующее. Полученные параметры КСД, согласно предложенной методике, хорошо согласуются с литературными данными. Как и следовало ожидать, введение сферических частиц каучука в стеклообразный полимер изменяет форму КСД. Различная трактовка сущности КСД в настоящей работе и работах Берри [5] приводит к расхождению в оценках размера КСД. И наконец, из рис. 1 следует важный практический вывод, что для ПС царапины глубиной до  $\approx 30$  мкм не будут сказываться на величине  $A_p$ , тогда как в случае УПМ и АБС царапины глубиной даже 5–10 мкм снижают  $A_p$  почти вдвое. Это говорит о том, что в условиях ударного нагружения полимеры с радиусным КСД гораздо более чувствительны к поверхностным дефектам, чем полимеры с острым КСД.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, с. 218.
2. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 5, с. 1120.
3. Каши Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, с. 355.
4. Brown H. R. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 7, p. 941.
5. Берри Д. В кн.: Разрушение твердых полимеров/Под ред. Роузен Б. М.: Мир, 1971, с. 155.
6. Casiraghi T. Polymer Engng Sci., 1978, v. 18, № 10, p. 833.
7. Camwell A. S., Salama M. M. Philosoph. Mag., 1977, v. 36, № 5, p. 1135.
8. Argon A. S., Salama M. M. Philosoph. Mag., 1977, v. 36, № 5, p. 1217.
9. Brown N., Metzger B. D. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, № 10, p. 4109.
10. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. М.: Наука, 1974, с. 244.
11. Fraser R. A. W., Ward J. M. J. Mater. Sci., 1974, v. 9, № 12, p. 1624.
12. Fraser R. A. W., Ward J. M. J. Mater. Sci., 1977, v. 12, № 5, p. 459.
13. Козлов Г. В., Микитаев А. К. В кн.: Тез. респ. конф. «Применение полимеров в народном хозяйстве». Нальчик, 1983, с. 6.
14. Козлов Г. В., Микитаев А. К. В кн.: Тез. респ. конф. «Применение полимеров в народном хозяйстве». Нальчик, 1983, с. 4.
15. Marshall G. P., Williams J. G., Turner C. E. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 7, p. 949.
16. Kateda V., Pae K. D. J. Mater. Sci., 1982, v. 17, № 4, p. 369.
17. Ricco T., Pavan A., Danusso F. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 367.
18. Haward R. N., Buchall C. B. Pure and Appl. Chem., 1976, v. 46, № 2, p. 227.
19. Dillon M., Bevis M. Plast. and Rubber Process and Appl., 1982, v. 2, № 3, p. 225.

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

Поступила в редакцию  
15.VII.1985

## SIZE AND SHAPE OF THE CRITICAL STRUCTURAL DEFECT IN POLYSTYRENE AND POLYMERS REINFORCED WITH RUBBER

Mikitaev A. K., Mil'man L. D., Kozlov G. V.

### Summary

The influence of the critical structural defect on the strength of polymers in conditions of impact loading is discussed. Basing on the technique proposed earlier the size and shape of the critical structural defect for PS, impact-resistant PS and ABC-plastics are determined. The size of critical structural defect is related with supermolecular structure of polymers. The conclusion about the elevated sensitivity of polymers having the radial critical structural defects to surface artificial defects is made.