

УДК 541.64:539.3

ДИСКРЕТНЫЕ УРОВНИ ПРОЧНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Бартенев Г. М., Каримов С. Н., Цой Б.

В пленках аморфного ПММА наблюдаются шесть дискретных уровней прочности и долговечности. Их величина зависит от механизма разрушения, реализуемого в различных температурных областях. В области хрупкого разрушения ($<-20^\circ$) и в области стеклования (90°) уровни высоки. В области квазихрупкого разрушения они значительно ниже. Уровни долговечности пленок практически не зависят от растягивающего напряжения в исследуемом интервале напряжений, но с увеличением разрушающей нагрузки средняя долговечность, подчиняющаяся уравнению долговечности Журкова, уменьшается вследствие перераспределения образцов по отдельным уровням так, что в основном заполняются низшие уровни. Это же происходит и при переходе от тонких (20 мкм) к толстым (200 мкм) пленкам, причем последние характеризуются одним низшим уровнем прочности.

Относительно низкая прочность реальных материалов объясняется присутствием в них различного рода дефектов, в том числе макро- и микротрещин. В низкопрочных материалах многие дефекты (микро- и субмикротрещины) не проявляются, поскольку маскируются более опасными дефектами типа макротрещин, присутствующими во всех образцах данной серии. Чем ближе материал к высокопрочному состоянию, тем меньшую роль играют грубые дефекты, так как они встречаются все реже или отсутствуют совсем. Поэтому весь спектр дефектов и соответствующих им уровней прочности можно выявить на высокопрочных материалах, к которым относятся полимерные пленки и волокна. В таких материалах при испытании большой серии образцов последние распределяются по уровням прочности, характерным для данного материала. Для материала, у которого все дефекты отсутствуют, прочность становится предельной σ_u [1]. Все образцы будут иметь наивысший уровень прочности и распределения образцов по уровням прочности не будет. Подобная ситуация имеет место у бездефектных стеклянных волокон [2] и у сверхориентированных полимеров [3–5].

Дискретный спектр уровней прочности и долговечности наблюдался на стеклянных волокнах [2, 6], на капроновом волокне [7] и пленках ПЭТФ [8, 9]. Если капроновое волокно представляет собой кристаллический одноосно-ориентированный полимер, а пленка ПЭТФ – аморфно-кристаллический двухосно-ориентированный полимер, то исследуемый в настоящей работе ПММА представляет собой некристаллический полимер (полимерное стекло).

ПММА марки СО-95 с температурой стеклования $T_c=90^\circ$, изучали в виде пленок толщиной от 20 до 200 мкм. Метод приготовления пленок на плоской подложке практически обеспечивал неориентированное состояние.

Образцы в виде полосок длиной 22 и шириной 1,9 мм вырезали специальным ножом из пленок. Основные измерения проводили с пленками толщиной 20 мкм. На разрывной микромашине определяли и истинное разрывное напряжение при скорости нагружения 2,9 МПа/с, а на «улитке» Журкова измеряли долговечность. Исследовали серии образцов с числом N не менее 100, а затем строили дифференциальные и интегральные кривые распределения по методикам [6–9].

Для ПММА [1] характерны три температурные области, соответствующие хрупкому, квазихрупкому и пластическому состояниям [10]. Темпе-

Рис. 1. Температурная зависимость среднего разрывного напряжения ПММА в серии образцов σ_p . Скорость растяжения 1,3 мм/мин

Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения разрывного напряжения пленок ПММА толщиной 20 мкм при 0 (1), 20 (2) и 50° (3)

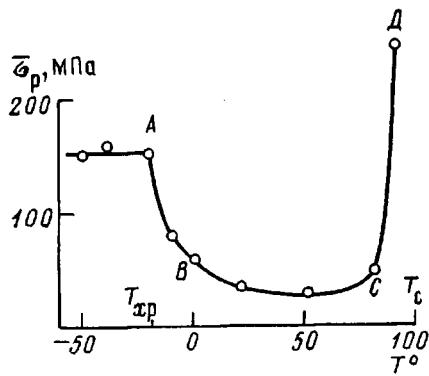


Рис. 1

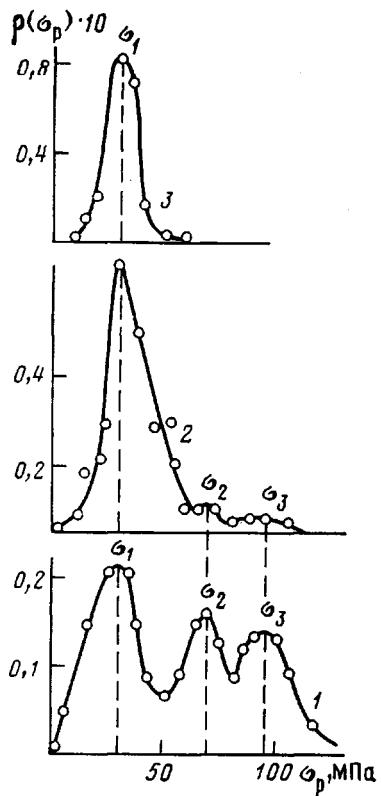


Рис. 2

ратурная зависимость разрывного напряжения $\bar{\sigma}_p$ (каждая точка — среднее значение из десяти испытаний) в интервале $(-50 - +90^{\circ})$ представлена на рис. 1. Температура хрупкости $T_{xp} = -20^{\circ}$ (по данным работ [11, 12] $T_{xp} = -29^{\circ}$). В исследуемом материале хрупкое состояние наблюдается ниже T_{xp} , квазихрупкое — в интервале $0 - 80^{\circ}$ и пластическое вблизи T_c . В соответствии с этим исследовали прочность и долговечность пленок во всех трех состояниях.

На рис. 2 представлены дифференциальные кривые распределения прочности для трех температур в квазихрупкой области прочности, где $\rho(\sigma)$ — функция распределения. Многократное повторение испытаний (три — четыре серии образцов) приводит к аналогичным кривым и к тем же уровням прочности (табл. 1). Воспроизводимость дискретных уровней прочности свойственна и пленкам ПЭТФ [13]. Как видно из рис. 2, в квазихрупком состоянии отдельные уровни прочности σ_i в пределах разброса данных практически не зависят от температуры, но среднее значение прочности несколько зависит от температуры (рис. 1). Так, для 0° — средняя прочность выше и наблюдаются три уровня прочности: σ_1 , σ_2 и σ_3 . При 50° средняя прочность ниже, и реализуется лишь низший уровень прочности σ_1 , т. е. все образцы данной серии размещаются на

Таблица 1

Уровни прочности и долговечности ПММА

Уровень прочности	Напряжение (МПа)			Уровни долговечности	τ_t при 20° , с
	0—50°	-50°	90°		
σ_1	30	70	100	τ_1	1,26
σ_2	70	95	134	τ_2	4,0
σ_3	95	130	186	τ_3	$1 \cdot 10^2$
σ_4	—	185	230	τ_4	$1,6 \cdot 10^4$
σ_5	—	235	416	τ_5	$1 \cdot 10^5$
σ_6	—	275	—	τ_6	$1 \cdot 10^6$

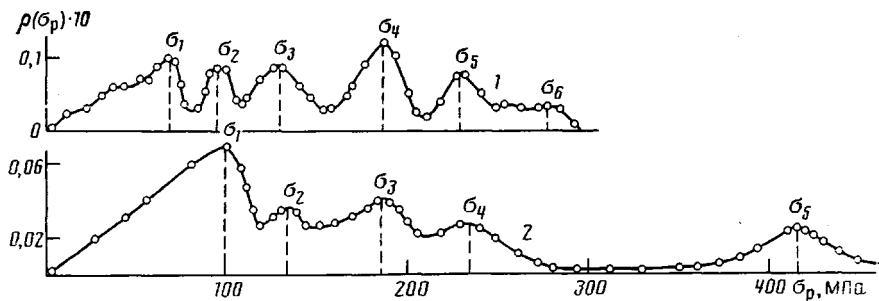


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения разрывного напряжения пленок ПММА толщиной 20 мкм при -50° (1) и 90° (2)

самом низшем уровне прочности. Таким образом, средняя прочность $\bar{\sigma}_p$ изменяется главным образом вследствие перераспределения образцов по различным уровням прочности.

В хрупком состоянии прочность высока и при -50° на кривой распределения (рис. 3) реализуется шесть максимумов, соответствующих шести дискретным уровням прочности. В данном случае высокая прочность реализуется за счет уменьшения максимумов σ_1 , σ_2 и σ_3 и соответственно числа образцов N_1 , N_2 и N_3 в серии, а также из-за появления новых максимумов σ_4 , σ_5 и σ_6 . Высокая прочность в хрупком состоянии обеспечивается как перераспределением образцов серии с низких на высокие уровни прочности, так и возрастанием значений самих уровней прочности. Это объясняется тем, что в области T_{xp} происходит переход от индивидуального к групповому разрыву полимерных цепей при элементарном акте разрыва [1, 12], в результате чего средняя прочность и все уровни прочности должны возрасти.

Близи температуры стеклования в пластическом состоянии при нагружении происходит молекулярная ориентация, и следовательно, упрочнение. Поэтому все уровни прочности смещаются к большим значениям (рис. 3). Достоверность существования уровней прочности в хрупком и пластическом состояниях подтверждается интегральными кривыми распределения.

Дискретным уровням прочности должны соответствовать дискретные уровни долговечности. Характер распределения долговечности серии образцов (рис. 4) при различных растягивающих напряжениях (20°) свидетельствует о реальном существовании дискретных уровней долговечности.

Эти уровни (табл. 1) при заданной температуре не зависят от величины напряжения. Аналогичные результаты ранее были получены и для кристаллического ПЭТФ в работах [8, 9], где было показано, что уровни σ_i и τ_i не зависят от толщины пленки, но по мере ее увеличения высокопрочные уровни исчезают. Такой же результат получен нами для ПММА (рис. 5), при этом сами уровни долговечности не зависят от толщины пленки, но число образцов, группирующихся у нижних уровней долговечности, возрастает с увеличением толщины.

Таким образом, в аморфных пленках ПММА, как и в пленках и волокнах кристаллических полимеров, наблюдаются дискретные уровни прочности и долговечности, которые зависят от природы и структуры полимера, но в пределах одного прочностного состояния практически не зависят от приложенного напряжения и масштабного фактора. От этих параметров зависит характер распределения образцов по отдельным уровням, что приводит к зависимостям средней прочности и средней долговечности от указанных факторов. Причина данного явления для тонких пленок аморфного полимера еще не совсем ясна и выяснение ее требует более глубоких структурных исследований. Однако следует отметить, что средняя долговечность пленок подчиняется уравнению Журкова.

На уровни прочности ПММА влияют и другие факторы. Так, пленка толщиной 20 мкм подвергалась различной обработке: химическому трав-

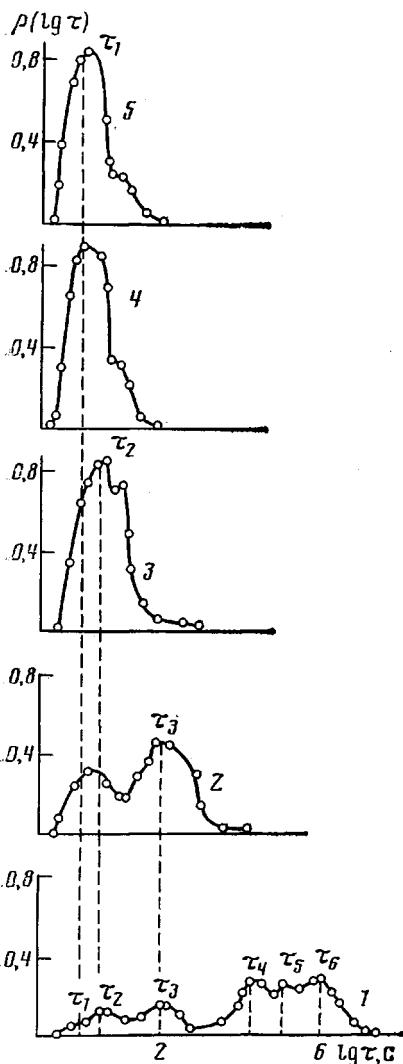


Рис. 4

Рис. 4. Кривые распределения логарифма долговечности пленки ПММА толщиной 20 мкм при 20° и заданных истинных напряжениях 30 (1), 40 (2), 60 (3), 75 (4) и 90 МПа (5)

Рис. 5. Кривые распределения логарифма долговечности пленок ПММА при 20°. Растигивающее напряжение 40 МПа при толщинах пленок 60 (1) и 200 мкм (2)

Рис. 6. Кривые распределения разрывного напряжения пленок ПММА толщиной 20 мкм (при 20°), подвергнутых химическому травлению краев образцов (1); термообработке при 80° в течение 1 сут (2); предварительной вытяжке на 50% (3) и γ-облучению (4)

лению краев, термообработке при 80° (ниже T_c) в течение 1 сут, вытяжке до $\lambda=1,5$ и γ -облучению. Данные приведены на рис. 6, которые следует сравнивать с данными рис. 2 (кривая 2), полученными при 20°.

Как видно, после термообработки кривая распределения прочности мало изменилась, если ее сравнивать с кривой 2 (рис. 2), полученной так-

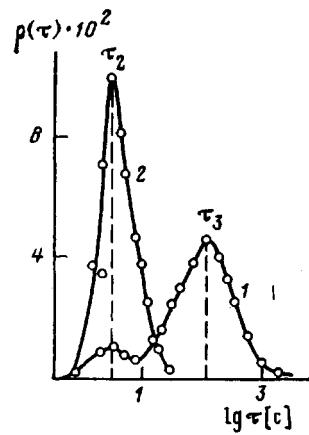


Рис. 5

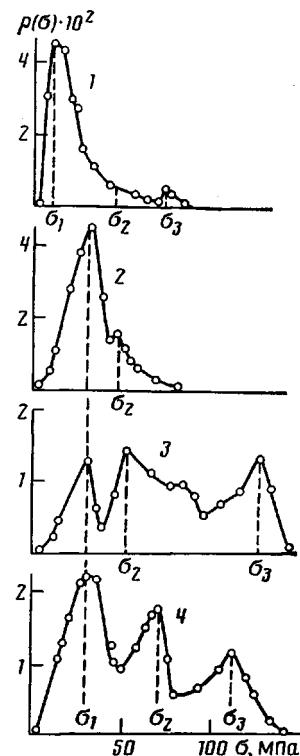


Рис. 6

же при 20°. Уровень σ_1 остался неизменным, но уровень σ_3 исчез. Средняя прочность снизилась от 37 до 26 МПа. После γ -облучения уровень σ_1 также остался неизменным, но отчетливо проявились уровни σ_2 и σ_3 . Средняя прочность возросла от 37 до 58 МПа, материал упрочнился. После предварительной вытяжки уровень σ_1 остался неизменным, но появились два более высоких уровня. Средняя прочность увеличилась от 37 до 75 МПа вследствие молекулярной ориентации при вытяжке образца. После химического травления краев образцов уровень прочности σ_1 снизился¹ от 30 до 10 МПа, но уровень σ_2 остался неизменным. Из этого следует, что уровень σ_1 связан с краевыми дефектами, наносимыми при разрезании пленки в процессе изготовления образцов.

Для выяснения природы существования дискретных уровней прочности следует обратиться к дискретности (микронеоднородности) структуры полимера и дискретности дефектов в виде микротрещин, как это сделано для капронового волокна [7]. Спектру дискретных уровней прочности и долговечности должен соответствовать дискретный спектр дефектов в полимере. Если под дефектами, определяющими прочность, понимать, согласно механике разрушения, микротрещины, это значит, что в полимере должен существовать дискретный спектр микротрещин соответствующий дискретному спектру прочности.

Из механики разрушения известно [1, 14, 15], что для тонкой полоски в хрупком состоянии при растяжении коэффициент концентрации напряжения в вершине микротрещины равен

$$\beta = 1 + c \sqrt{l_0 / \lambda_*}, \quad (1)$$

где для краевой трещины $c=0,79$, а для внутренней $c=0,5$.

Здесь l_0 — длина микротрещины, λ_* — характерный линейный размер микроструктуры материала (для полимеров, например, межмолекулярное расстояние равное 0,42 нм).

Для расчета l_0 надо знать коэффициент концентрации напряжения β для каждого дискретного уровня прочности σ_i . Предельная прочность σ_n полимера есть прочность материала с коэффициентом концентрации напряжения $\beta=1$. Отсюда для каждого уровня прочности коэффициент концентрации напряжения равен $\beta_i=\sigma_n/\sigma_i$.

Согласно теории [1],

$$\sigma_n = \frac{U_0}{v_A} - \frac{2,3kT}{v_A} \lg(\tau/A_0), \quad (2)$$

где U_0 — энергия активации процесса разрушения и A_0 — предэкспонента известного уравнения долговечности Журкова

$$\tau = A_0 \exp[(U_0 - \gamma\sigma)/kT], \quad (3)$$

где τ — долговечность полимера, γ — структурный коэффициент, равный $v_A \beta$ (v_A — флуктуационный объем элементарного акта разрыва, β — коэффициент концентрации напряжений), T — температура испытания.

Расчет σ_n , β и l_0 проводили для хрупкого разрушения ПММА при 227 К. Чтобы найти σ_n по формуле (2), необходимо знать U_0 , v_A , A_0 и долговечность τ , соответствующую условиям испытаний на разрывной машине. Согласно данным работы [1], для ПММА ниже $T_{rp}=-20^\circ$ $U_0=-750$ кДж/моль, $\gamma=9,1 \cdot 10^{-21}$ см³ и $\beta=63$. Отсюда $v_A=\gamma/\beta=1,44 \cdot 10^{-22}$ см³. Эти данные для γ , β и v_A относятся к усредненным значениям (без учета дискретности долговечности) так как долговечность τ при каждом измерении определяли как среднюю величину в результате испытания группы образцов. По данным работы [11] для ПММА $A_0=2,5 \cdot 10^{-12}$ с. Расчет σ_n проведен по методике, примененной в работе [7], где рассчитывали величину τ по формуле Журкова и Томашевского

$$\tau = 1/\alpha W, \quad (4)$$

¹ Снижение прочности можно объяснить ускоренным травлением на границах между доменами структуры ПММА и образованием глубоких краевых микротрещин.

Таблица 2

Коэффициенты концентрации напряжений β и линейные размеры внутренних микротрещин l_0 , соответствующих различным уровням прочности ПММА в хрупком состоянии (при -50°)

Уровни прочности	σ_p , МПа	β	l_0 , мкм	Уровни прочности	σ_p , МПа	β	l_0 , мкм
σ_1	70	116	26 *	σ_4	185	44	9,3
σ_2	95	85	35,6	σ_5	235	34	5,5
σ_3	130	62	18,7	σ_6	275	29	3,9

* Краевая микротрещина.

где $\alpha = \gamma/kT$ (в нашем случае $\alpha = v_A/kT$) и $W = 2,9$ МПа/с (скорость нагружения при испытании на разрывной машине).

Расчет дает $\alpha = 2,9$ МПа $^{-1}$. Отсюда получим $\tau = 0,12$ с. Подстановка данных в уравнение (2) приводит к $\sigma_n = 8,1$ ГПа (при -50°). Соответствующие значения коэффициентов концентрации напряжений β для каждого уровня прочности представлены в табл. 2.

Каждому β , согласно формуле (1), соответствует свое значение длины микротрещины l_0 , рассчитываемое по уравнению

$$l_0 = (\lambda/c^2)(\beta - 1)^2 \quad (5)$$

Результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что среднее значение $\beta = 63$ соответствует значению β для уровня σ_3 . Таким образом, дискретность прочности и долговечности ПММА соответствует дискретному распределению микротрещин по длинам в этом материале.

Известно, что аморфный ПММА имеет микронеоднородную структуру, состоящую из областей-доменов и ослабленных границ между ними, по которым при небольшом нагружении образуются микротрещины, приводящие при дальнейшем нагружении к разрушению образца. У ПММА по структурным данным [17–19] имеются домены с характерными размерами $L \sim 1$ и 10 мкм. Образованные на отдельных доменах микротрещины могут сливаться с микротрещинами соседних доменов, тогда они по длине удваиваются, утраиваются и т. д.

Анализируя данные (табл. 2) для внутренних трещин, можно выделить две группы микротрещин. Одна из них относится к высокопрочным σ_4 , σ_5 и σ_6 , а другая к низкопрочным σ_2 и σ_3 . Можно предположить, что первая группа связана с доменами размером порядка 1 мкм. Если взять за основу $L = 1,3$ мкм, отношение длин микротрещин l_0/L составит для этих уровней кратные значения 7, 4 и 3, иначе говоря, уровням прочности σ_4 , σ_5 и σ_6 соответствуют длины микротрещин, составляющие кратные значения по отношению к доменам с $L = 1,3$ мкм. Вторая группа, по-видимому, связана с крупными доменами с $L = 10$ мкм. Если взять за основу $L = 9,3$ мкм, микротрещины, соответствующие уровням σ_2 и σ_3 , имеют длины l_0 , кратные L (с кратностью 4 и 2). Таким образом, дискретность уровней прочности соответствует дискретности микроструктуры ПММА, изученной прямыми методами [17–19].

ЛИТЕРАТУРА

- Бартенев Г. М. Прочность и механизмы разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
- Бартенев Г. М., Иzmайлова Л. К. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 5. С. 1136.
- Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичева В. П., Фролова И. Л., Шмикк Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.
- Константинопольская М. Б., Чвалун С. Н., Селихова В. И., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
- Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Исмонкулов К., Сидорович А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 140.
- Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., 1974. 240 с.
- Бартенев Г. М., Кобляков А. И., Бартенева А. Г., Чалых А. Е. // Физико-химическая механика материалов. 1985. № 6. С. 70.

8. Бартенев Г. М., Каримов С. Н., Нарзуллаев Б. Н., Цой Б., Шерматов Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1981.
9. Бартенев Г. М., Каримов С. Н., Шерматов Д., Цой Б. // Физико-химическая механика материалов. 1985. № 2. С. 101.
10. Бартенев Г. М., Цой Б. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2422.
11. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 12. С. 2962.
12. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2341.
13. Бартенев Г. М., Цой Б. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1793.
14. Броек Д. Основы механики разрушения. М., 1980. 300 с.
15. Бартенев Г. М., Щербакова И. М., Тулинов Б. М. // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 3. С. 267.
16. Тулинова В. В., Тулинов Б. М., Бартенев Г. М., Щербакова И. М. // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 4. С. 421.
17. Новиков Н. П., Салуэнья С. С., Трибель М. М., Чернявский Ф. Н. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 3. С. 604.
18. Новиков Н. П., Салуэнья С. С. // Механика полимеров. 1971. № 2. С. 247.
19. Новиков Н. П. // Механика полимеров. 1977. № 3. С. 531.

Институт физической химии
АН СССР

Таджикский государственный
университет

Поступила в редакцию
9.VII.1986

DISCRETE LEVELS OF LONGEVITY AND STRENGTH OF POLYMETHYL METHACRYLATE

Bartenev G. M., Karimov S. N., Tsoi B.

Summary

Six discrete levels of strength and longevity are observed in amorphous PMMA films. The values of these levels depend on the fracture mechanism realized in various temperature regions. In the brittle fracture region ($<-20^\circ$) and in glass transition region (90°) these levels are high, while in the quasibrittle fracture region they are essentially lower. The longevity levels of films practically do not depend on stretching stress in the stress range under study, but an increase of breaking load results in decrease of the average longevity obeyed Zhurkov's equation because of redistribution of samples on levels with predominant occupation of lowest levels. The analogous redistribution proceeds during transition from thin (20 mcm) to thick (200 mcm) films, the last ones are characterized by single lowest strength level.