

УДК 541.64:539.199

## СПЕКТРЫ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 1998 г. Д. Шерматов\*, Г. М. Бартенев\*\*

\* Таджикский государственный медицинский университет  
734003 Душанбе, ул. Рудаки, 139

\*\* Институт физической химии Российской академии наук  
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 07.10.97 г.

Принята в печать 25.11.97 г.

Тонкие пленки ПЭТФ характеризуются полимодальными кривыми распределения долговечности, что соответствует дискретным спектрам долговечности. Уровни долговечности соответствуют дискретным спектрам прочности и дискретному набору микротрещин различной длины в микронеоднородной структуре пленок ПЭТФ. На спектры долговечности влияют три фактора: величина приложенного напряжения, масштабный фактор и температура. При увеличении постоянного приложенного напряжения растяжения, температуры и масштабного фактора происходит переход полимодального спектра долговечности к унимодальному с наименьшим уровнем долговечности, характерным для массивных пленок.

В работе [1] показано, что тонкие пленки и волокна ПЭТФ характеризуются дискретными спектрами прочности, соответствующими дискретным длинам микротрещин, возникающим в результате внутренних повреждений под действием нагрузок далеких от разрывного напряжения [2, 3]. Структурными методами показано, что под нагрузкой возникают микроразрывы на слабых местах структуры периодически повторяющихся вдоль микрофибрилл.

Как в пленках, так и в волокнах ПЭТФ наблюдаются полимодальные спектры прочности с максимумами, соответствующими дискретным уровням прочности  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i$  и дискретным длинам микротрещин  $l_1, l_2, \dots, l_i$ . Отличие заключается лишь в том, что в волокнах отсутствуют уровни прочности  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , тогда как в образцах-пленках наблюдаются все уровни включая и низкопрочные  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  (табл. 1). Обусловлено это тем, что в пленочных образцах имеются два типа микротрещин – краевые и внутренние.

Первый тип микротрещин  $l_1$  и  $l_2$ , соответствующих уровням  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , возникает в результате механических повреждений краев образцов-полосок при разрезании пленок лезвием. При этом в пленках большой толщины (150 мкм) наносятся более грубые краевые повреждения с  $l_1 = 1.8$  мкм, а в пленках малой толщины (16–20 мкм) менее

грубые повреждения с  $l_2 = 0.68$  мкм. Соответствующие уровни разрывного напряжения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  относятся к тем фракциям образцов из серии образцов ( $N = 300$ ), которые имеют краевые микротрещины  $l_1$  и  $l_2$ . Можно сделать вывод, что различие между  $l_1$  и  $l_2$  связано с влиянием на прочность масштабного фактора.

Второй тип микротрещин  $l_3, l_4, \dots, l_i$  относится к внутренним микротрещинам, размеры которых определяются не масштабным фактором (толщина пленки задана), а упорядоченной микроструктурой пленок и волокон (чертежущиеся аморфные, слабые микрообласти и кристаллические, прочные микрообласти микрофибрилл). Образующиеся микротрещины на слабых аморфных областях вначале при нагружении образцов будут стабилизированы до достижения разрывной нагрузки в образцах и блокированы прочными кристаллическими микрообластями с предельной прочностью  $\sigma_n$  (согласно работе [1],  $\sigma_n = 3.75$  ГПа для пленок и волокон ПЭТФ при 20°C).

Стабильное состояние каждой фракции серии образцов будет сохраняться до тех пор, пока не будет достигнуто разрывное напряжение  $\sigma_i$ , соответствующее наиболее опасной длине микротрещины  $l_i$ , характерной для данной фракции образцов. Разрыв образца происходит в результате того, что при  $\sigma_i$  в вершине микротрещины, согласно

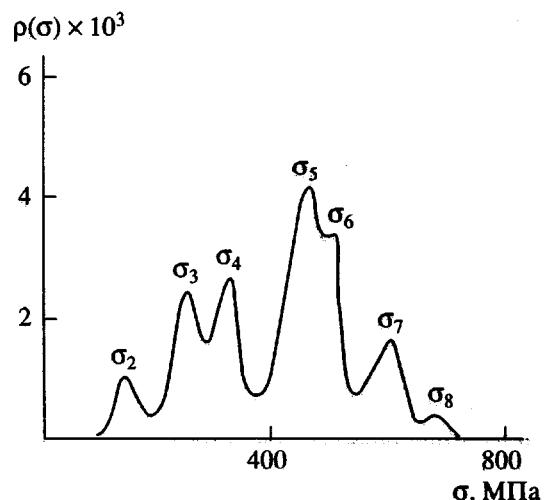
**Таблица 1.** Дискретные уровни прочности  $\sigma_i$  по данным спектров прочности, полученных при испытании пленок ПЭТФ ( $d = 20$  мкм) на разрывной машине при скорости нагружения  $w = 2.9$  МПа/с и температуре 20°C

Тип микротрещин	Уровни прочности $\sigma_i$	$\sigma_i$ , МПа	Коэффициент концентрации напряжения $\beta$	Длина микротрещины разрушения $l$ , мкм	Коэффициент $\gamma \times 10^{19}$ , $\text{мм}^3$	Эквивалентная долговечность $t$ , с
<b>Краевые</b>						
			Т о л ю ч и н а п л е н к и 150 мкм			
	$\sigma_1$	97	39	1.8	22.0	0.6
<b>Т о л ю ч и н а п л е н к и 20 мкм</b>						
	$\sigma_2$	155	24	0.68	13.7	1.0
<b>Внутренние</b>						
			Т о л ю ч и н а п л е н к и 20 мкм			
	$\sigma_3$	255	14.7	0.60	8.3	1.6
	$\sigma_4$	330	11.4	0.34	6.5	2.1
	$\sigma_5$	455	8.25	0.166	4.65	2.9
	$\sigma_6$	500	7.5	0.133	4.26	3.2
	$\sigma_7$	600	6.25	0.087	3.6	3.8
	$\sigma_8$	740	5.0	0.050	2.9	4.6

механике разрушения, достигается предельное напряжение  $\sigma_n$ , приводящее к росту микротрещины через прочные микрообласти вплоть до разделения образца на части. Отношение  $\sigma_n/\sigma_i = \beta$ , где  $\beta$  – коэффициент концентрации напряжения, зависящий от длины микротрещины.

В табл. 1 приведены данные [1] для дискретных уровней прочности пленок ПЭТФ толщиной  $d = 150$  мкм ( $\sigma_1$ ) и 20 мкм ( $\sigma_2, \dots, \sigma_8$ ) при температуре 20°C и скорости нагружения  $w = 2.9$  МПа/с, а также для коэффициента  $\beta$  для всех уровней прочности и для длин микротрещин разрушения, рассчитанных по формулам механики разрушения [1, 4]. В качестве примера на рис. 1 представлен спектр прочности для пленок ПЭТФ ( $d = 18$  мкм) при 20°C. Спектр состоит из семи максимумов (дискретных уровней прочности), где уровень  $\sigma_2$  относится к фракции образцов с краевой микротрещиной  $l_2 = 0.68$  мкм, а остальные уровни прочности относятся к фракциям с внутренними микротрещинами. Для пленок толщиной 18 мкм микротрещина  $l_1 = 1.8$  мкм отсутствует, поэтому уровень прочности  $\sigma_1$  на спектре (рис. 1) не реализуется. В работе [5] приведены результаты исследования крейзообразования в пленках ПЭТФ толщиной 110 мкм. Наблюдали полимодальные кривые распределения по скоростям роста крейзов, являющихся предшественниками трещин разрушения. Скорости роста возникших крейзов постоянны при всех режимах деформации (под постоянной нагрузкой, по-

стоянной скорости растяжения) во всем диапазоне деформации. Показано, что функции распределения крейзов по скоростям бимодальны, что свидетельствует о двух типах крейзов, возникающих как на дефектах предыстории образца, так и на дефектах, образующихся в результате



**Рис. 1.** Спектр прочности, полученный из испытаний серии образцов пленок ПЭТФ ( $N = 300$ ) толщиной 18 мкм на разрывной машине при скорости нагружения  $w = 2.9$  МПа/с (20°C);  $\rho(\sigma)$  – функция распределения разрывного напряжения  $\sigma$ , состоящая из семи максимумов.

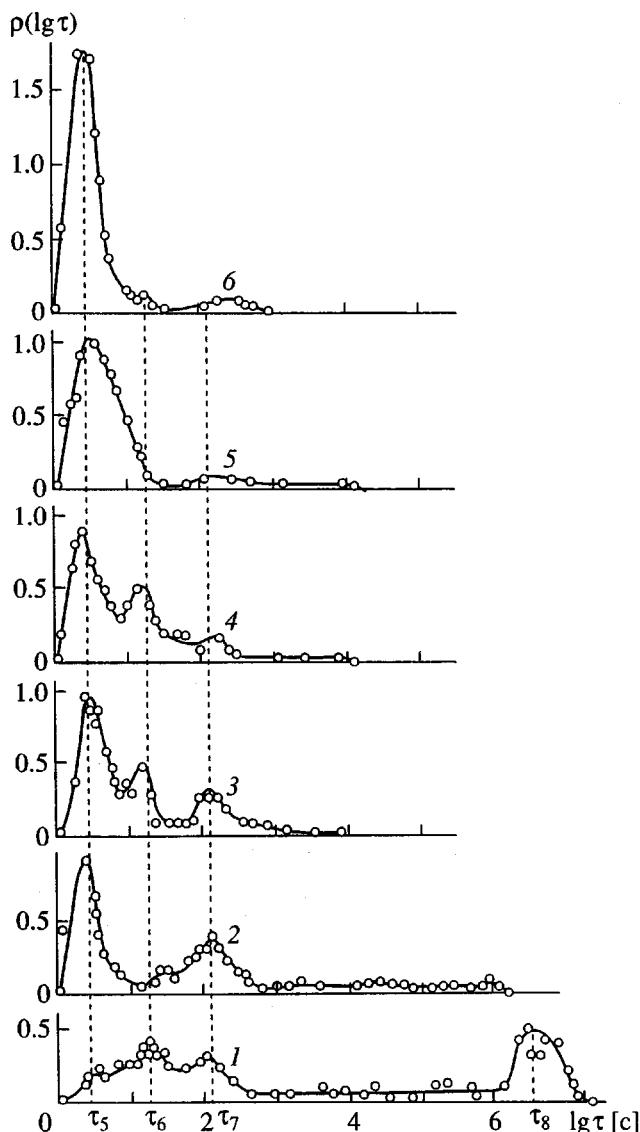


Рис. 2. Спектры, полученные из испытаний на долговечность серии образцов пленок ПЭТФ толщиной 16 мкм (20°C) при  $\sigma = 352$  (1), 386 (2), 405 (3), 415 (4), 436 (5) и 456 МПа (6),  $\rho(\lg \tau)$  – функция распределения  $\lg \tau$ .

внутренних микроповреждений под нагрузкой. По-видимому, можно говорить об аналогии с нашими данными, когда возникают два типа микроповреждений в виде краевых и внутренних микротрещин. Первые образуются в результате краевых механических повреждений, а вторые в результате внутренних микроповреждений под действием нагрузки.

Согласно термофлуктуационной теории прочности полимеров [2, 4], долговечность  $\tau$  при заданном растягивающем напряжении  $\sigma = \text{const}$ , отнесенном к предразрывному поперечному

сечению образца (истинное напряжение), может быть представлена уравнением

$$\lg \tau = \left[ \lg A + \frac{U_0}{2.3kT} \right] - \frac{\gamma}{2.3kT}\sigma, \quad (1)$$

где, согласно работам [2, 4, 6], для ПЭТФ  $A \sim 10^{-13}$  с, энергия активации  $U_0 = 200$  кДж/моль; коэффициент  $\gamma = V_A\beta$ , где  $V_A$  – флюктуационный объем (по данным [1]  $V_A$  для ПЭТФ равен  $5.66 \times 10^{-20}$  мм<sup>3</sup>),  $\beta$  – коэффициент концентрации напряжения,  $T$  – температура,  $2.3k = 19.1$  Дж/(моль К). Обозначим  $\lg \tau^{(0)} = [\lg A + \frac{U_0}{2.3kT}]$ . При  $T = 293$  К,  $\lg \tau^{(0)} = 22.6$ . Рассчитанные значения коэффициента  $\gamma = v_A\beta$  приведены в табл. 1.

Временной режим при испытании на разрывной машине со скоростью нагружения  $w = d\sigma/dt$ , как показано в работе [7], эквивалентен некоторой долговечности  $\tau$  при испытании на долговечность. Согласно работе [7],  $\tau = kT/\gamma w$ . Расчет по этой формуле дает значения  $\tau$ , приведенные в табл. 1. Видно, что для пленки  $d = 20$  мкм эквивалентная долговечность  $\tau$  при 20°C для всех уровней  $\sigma$ , находится в узком интервале от 1 до 4.6 с.

Причина существования дискретного спектра прочности детально рассмотрена в работе [1]. Кратко можно сказать, что дискретные уровни прочности являются следствием дискретного набора длин микротрещин в пленках и волокнах – длин, кратных поперечному размеру микрофибрилл.

Цель настоящей работы – обобщить данные для спектров долговечности пленочного ПЭТФ: выяснить влияние на дискретные спектры долговечности напряжения растяжения, температуры и масштабного фактора, установить взаимосвязь уровней прочности и долговечности.

Исследуемый ПЭТФ характеризуется степенью кристалличности 40–45%, температурой плавления  $T_{\text{пл}} = 250$  °C, температурой стеклования  $T_c = 65$  °C, температурами хрупкости  $T_{\text{хр}} = -5$  °C и квазихрупкости  $T_{\text{кхр}} \sim 100$  °C. Согласно работам [2, 3, 8], пленки аморфно-кристаллических полимеров имеют первичную надмолекулярную структуру в виде микрофибрилл с периодическим чередованием аморфных и кристаллических микрообластей и с поперечными размерами порядка 20 Å. Группы микрофибрилл образуют фибриллы с поперечными размерами 100–200 Å. Для пленок ПЭТФ такое строение подтверждено в работе [9].

Из рис. 2, где приведены спектры долговечности пленок ПЭТФ толщиной 16 мкм (при 20°C) для различных напряжений растяжения  $\sigma = \text{const}$  от 352 до 456 МПа, можно видеть влияние напряжения на спектры. Исследования долговечности

приводят к аналогичным дискретным спектрам. На рис. 2 представлены данные, полученные в интервале времен  $1-10^7$  с. В этом интервале наблюдаются четыре дискретных уровня долговечности, обозначенные  $\tau_5$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$  и  $\tau_8$ . Смысл таких обозначений будет ясен из дальнейшего. При сравнении спектра прочности (рис. 1) и спектров долговечности (рис. 2) видно, что на первом имеется семь уровней прочности и соответственно семь дискретных длин микротрецнин, а на вторых имеется лишь четыре уровня долговечности, что соответствует четырем дискретным микротрецнинам. Какие из этих уровней прочности соответствуют уровням долговечности, будет ясно из последующего. Но общую причину отсутствия трех уровней долговечности на спектрах (рис. 2) можно указать сразу. На оси  $\lg \tau$  кратковременные  $\tau_i$  должны располагаться в области  $\tau < 1$  с или  $\lg \tau$  от 0 до  $-\infty$ . Этот интервал в наших измерениях не был исследован.

Из спектров на рис. 2 следует, что при заданной толщине пленки с увеличением приложенного напряжения спектр вырождается в унимодальную кривую распределения с одним низшим уровнем прочности, т.е. наблюдается такая же тенденция, как и при переходе от тонких пленок к толстым. Можно предположить, что при больших напряжениях в образцах имеют место сильные внутренние повреждения, а, следовательно, и микротрецнини больших размеров. Поэтому возникает большая вероятность, что во всех образцах серии будут формироваться наиболее опасные микротрецнини, что соответствует низшему уровню прочности в данном интервале времен проведения опытов.

Из спектров долговечности (рис. 2) следует, что сами уровни долговечности не зависят от напряжения  $\sigma$  (рис. 3), а определяются размерами микротрецнин, зависящими от структуры материала. Средняя долговечность  $\langle \lg \tau \rangle$  серий образцов,

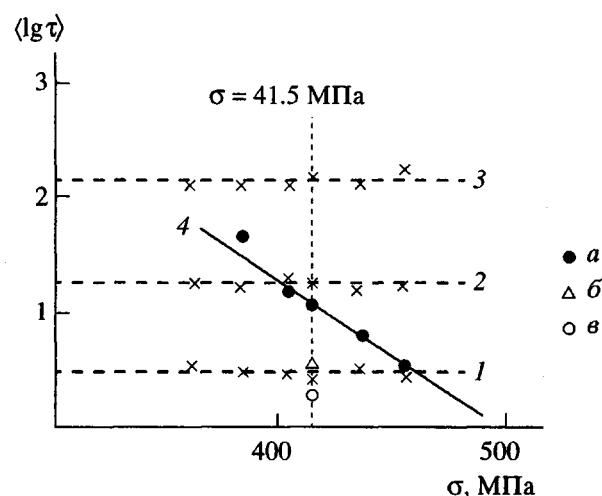


Рис. 3. Влияние напряжения  $\sigma$  на  $\langle \lg \tau \rangle$  – среднюю долговечность серии образцов ПЭТФ при  $20^\circ\text{C}$  для пленки  $d = 16$  мкм (прямая 4). Логарифмы уровней долговечности: 1 –  $\lg \tau_5$ , 2 –  $\lg \tau_6$  и 3 –  $\lg \tau_7$ . Средние долговечности  $\langle \lg \tau \rangle$  при  $\sigma = 415$  МПа.  $d = 16$  (а), 50 (б) и 70 мкм (в).

напротив, зависит от  $\sigma$  (рис. 3). Отсюда следует, что средняя долговечность  $\langle \lg \tau \rangle$  при увеличении  $\sigma$  зависит не от сдвига уровней долговечности, а от перераспределения под действием напряжения образцов по дискретным уровням.

Кроме того, на рис. 3 приведены  $\langle \lg \tau \rangle$  для разной толщины при  $\sigma = 415$  МПа. Отчетливо видно, что с увеличением толщины пленки  $\langle \lg \tau \rangle$  понижается, иллюстрируя роль масштабного фактора.

Данные табл. 1 и 2 позволяют установить соответствие между уровнями прочности и долговечности в пленках ПЭТФ.

Таблица 2. Дискретные уровни долговечности  $\tau_i$  по данным спектров долговечности, полученным при испытании пленок ПЭТФ ( $d = 16$  мкм) на долговечность при  $\sigma = \text{const}$  ( $\sigma$  – истинное напряжение растяжения) в интервале  $\sigma$  от 352 до 456 МПа при  $20^\circ\text{C}$

Дискретные уровни долговечности	$\lg \tau_i$ , с	$\tau_i$ , с	Коэффициент $\gamma \times 10^{19}$ , $\text{мм}^3$	Коэффициент концентрации напряжения $\beta$	Длина микротрецнин разрушения $l$ , мкм
$\tau_5$	0.45	2.8	4.9	8.7	0.186
$\tau_6$	1.25	$1.8 \times 10^1$	4.65	8.2	0.160
$\tau_7$	2.2	$1.6 \times 10^2$	4.50	8.0	0.150
$\tau_8$	6.5	$3 \times 10^6$	3.6	6.4	0.090

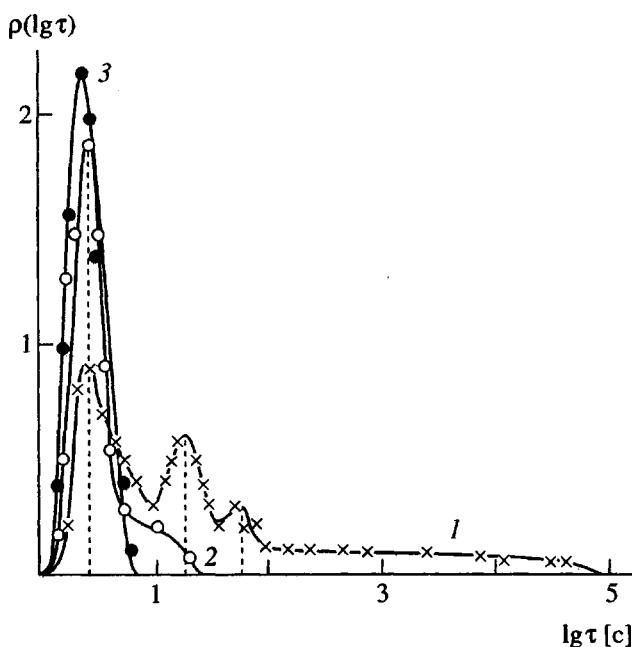


Рис. 4. Спектры долговечности при  $\sigma = 415$  МПа и  $20^\circ\text{C}$  для пленок ПЭТФ толщиной 16 (1), 50 (2) и 70 мкм (3). Образцы в виде полосок шириной 1.9 и рабочей длиной 22 мм.

В табл. 2 приведены значения коэффициента  $\gamma$  для четырех уровней долговечности, рассчитанные из соотношения, следующего из уравнения (1)

$$\gamma = 2.3kT[\lg \tau^{(0)} - \lg \tau_i]/\sigma, \quad (2)$$

где  $\lg \tau^{(0)} = 22.6$ ,  $T = 293$  К, а напряжение  $\sigma = 415$  МПа взято в качестве промежуточного значения напряжения в интервале между 352 и 456 МПа (рис. 2). Затем были рассчитаны коэффициенты концентрации напряжений  $\beta = \gamma/V_A$  и соответствующие длины микротрешины. Очевидно, что уровень долговечности  $\tau_i$  отвечает уровню прочности  $\sigma_i$ , если для них совпадает уровень долговечности  $\tau_i$  (табл. 2) с эквивалентной долговечностью  $\tau$  (табл. 1). Наилучшее совпадение достигается для уровня прочности  $\sigma_5$  ( $\tau = 2.9$  с) и для  $\tau_5$  ( $\tau_i = 2.8$  с) в обозначениях табл. 1 и 2. Для этих уровней  $\sigma_5$  и  $\tau_5$  очень близки и коэффициенты  $\gamma$  (4.65 и 4.9), а также длины трещины (0.166 и 0.186 мкм). Последующие уровни долговечности  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_8$  соответствуют последовательности уровней прочности  $\sigma_6$ ,  $\sigma_7$  и  $\sigma_8$ .

Влияние масштабного фактора на долговечность следует из данных (рис. 4) для спектров трех серий образцов—полосок с толщиной 16, 50 и 70 мкм (ширина 1.9, длина 22 мм), а также для других толщин [1, 5] и длин [10]. Согласно работе

[1], для пленок ПЭТФ длиной 22, шириной 2.0 мм и двух толщин 20 и 150 мкм спектры прочности сильно отличаются. В первом случае наблюдается полимодальный спектр, а во втором случае — унимодальный спектр с низшим уровнем прочности. Средние прочности  $\langle \sigma \rangle$  отличаются существенно:  $\langle \sigma \rangle = 426$  и 100 МПа ( $20^\circ\text{C}$ ).

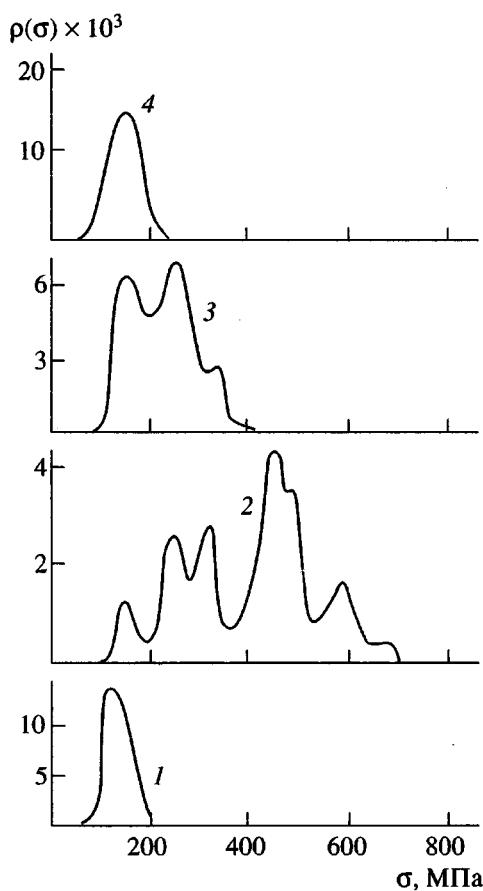
В работе [10] показано, что при переходе от тонких ( $d = 18$  мкм) к толстым ( $d = 150$  мкм) вместо пяти уровней прочности наблюдается один, характерный для массивных пленок. Та же тенденция проявляется для образцов пленки толщиной 18 мкм при различной длине образцов:  $L = 10$ , 22 и 60 мм (ширина 1.9 мм). Для образцов с  $L = 10$  мм наблюдается девять уровней прочности, для образцов с  $L = 22$  мм — семь и для образцов с  $L = 60$  мм — один-два уровня прочности.

Наивысший уровень прочности для  $L = 10$  мкм при  $20^\circ\text{C}$  равен  $\sigma_9 = 1170$  МПа. Этому уровню прочности соответствует  $\beta = 3.2$ ;  $\gamma = 1.8 \times 10^{-19}$  м $^3$  и длине микротрешины  $l = 76$  Å, что наиболее близко в наших опытах к поперечному размеру микрофибрилл ( $\sim 20$  Å).

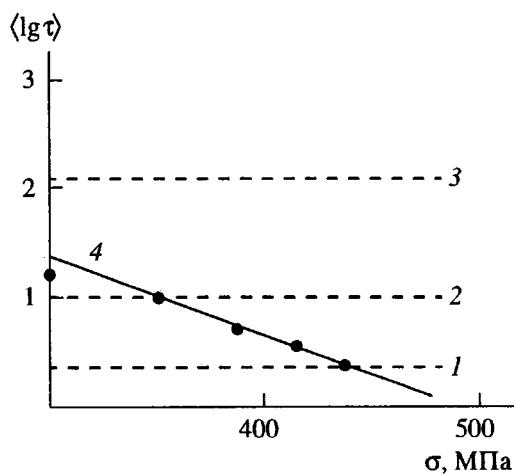
Аналогичная картина по влиянию масштабного фактора наблюдается и для спектров долговечности (рис. 4). При переходе от толщины пленок ПЭТФ  $d = 16$  мкм к  $d = 70$  мкм полимодальные спектры переходят в унимодальные. Таким образом, можно сделать общий вывод, что переход от полимодальных спектров долговечности, характерный для тонких пленок, к унимодальным, происходит как вследствие роста приложенного напряжения ( $\sigma = \text{const}$ ), так и за счет влияния масштабного фактора при увеличении толщины и длины образцов—пленок ПЭТФ.

На рис. 5 приведены спектры прочности, полученные для пленок ПЭТФ толщиной 18 мкм при 0–120°C. По нашим данным, при переходе к хрупкому состоянию ПЭТФ ( $T_{xp} \sim -5^\circ\text{C}$ ) полимодальный спектр прочности (кривая 2), наблюдаемый при  $20^\circ\text{C}$ , переходит в унимодальный (кривая 1), который соответствует уровню прочности  $\sigma_2$  (табл. 1) и краевой микротрещине, образованной при механическом повреждении, нанесенной в процессе резки пленки лезвием при  $20^\circ\text{C}$ . Поэтому испытание при низкой температуре ( $0^\circ\text{C}$ ) дает те же краевые дефекты, что и в процессе испытания при  $20^\circ\text{C}$  и других температурах. Мы полагаем, что в хрупком состоянии при нагружении образцов внутренние повреждения не возникают, так как деформации очень малы вплоть до разрыва. Разрыв образцов определяет только один тип дефекта — краевая микротрешина.

При повышении температуры от 20 до  $90^\circ\text{C}$  спектр прочности при  $90^\circ\text{C}$  формируется в основном из низкопрочных уровней (кривая 3, рис. 5).



**Рис. 5.** Спектры прочности пленок ПЭТФ толщиной 18 мкм (длиной 22 мм и шириной 1.9 мм) для 0 (1), 20 (2), 90 (3) и 120°C (4). Спектры получены при скорости нагружения  $w = 2.9$  МПа/с.



**Рис. 6.** Влияние напряжения  $\sigma$  на среднюю долговечность  $\langle \lg \tau \rangle$  серии образцов ПЭТФ при 50°C для пленки  $d = 16$  мкм (прямая 4). Логарифмы уровней долговечности: 1 –  $\lg \tau_5$ , 2 –  $\lg \tau_6$  и 3 –  $\lg \tau_7$ .

При высокой температуре возникшие под нагрузкой внутренние микротрешины успевают прорастить до больших размеров вследствие того, что скорость роста микротрешин увеличивается с повышением температуры. В результате доля низкопрочных образцов увеличивается и спектр прочности состоит из низкопрочных уровней. Повышение температуры до 120°C приводит к спектру, состоящему из одного низкопрочного уровня (рис. 5, кривая 4). Можно сделать вывод, что рост температуры, как и увеличение растягивающего напряжения, приводит к переходу от полимодальной кривой распределения к унимодальной. Это подтверждается сравнением спектров долговечности при разных температурах. Например, при переходе от 20 к 50°C трехмодульный спектр долговечности пленок ПЭТФ ( $d = 16$  мкм) и  $\sigma = 415$  МПа переходит в унимодальный. Средняя долговечность  $\langle \lg \tau \rangle$  серии образцов (рис. 6) уменьшается от 1.1 до 0.41 (от 12.5 до 2.6 с).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шерматов Д., Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 468.
2. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
3. Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зиннатне, 1978.
4. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
5. Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 451.
6. Bartenev G.M., Karimov S.N., Šermatov D. // Acta Polym. 1983. V. 34. № 1. S. 44.
7. Журков С.Н., Томашевский Э.Е. // Некоторые проблемы прочности твердого тела. Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 68.
8. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
9. Scherz D., Hinrichsen G. // Colloid and Polym. Sci. 1985. V. 263. № 12. P. 973.
10. Бартенев Г.М., Каримов С.Н., Шерматов Д., Цой Б. // Физико-химическая механика материалов. 1985. Т. 21. № 2. С. 101.

**Lifetime Spectra of Poly(ethylene terephthalate) Films****D. Shermatov\* and G. M. Bartenev\*\****\*Tadjik State Medical University,**ul. Rudaki 139, Dushanbe, 734003 Tadjikistan**\*\*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Moscow*

**Abstract**—Thin PET films are characterized by polymodal lifetime distribution curves, which correspond to the discrete lifetime spectra. The lifetime spectra correspond to the discrete strength spectra and to a discrete set of microcracks of different lengths in a microheterogeneous structure of PET films. The lifetime spectra are controlled by three factors: applied stress, scale factor, and temperature. With increasing applied stress, temperature, and scale factor, a polymodal lifetime spectrum is transformed into a unimodal spectrum with minimum lifetime level, which is typical of bulk films.