

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОЧНОСТЬ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2001 г. Г. М. Бартенев\*, Д. Шерматов\*\*, А. Г. Бартенева\*\*\*

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

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

\*\*\*Научно-исследовательский институт специальных полимеров и коррозии  
125190 Москва, ул. Балтийская, 14

Поступила в редакцию 13.04.2000 г.

Принята к печати 27.02.2001 г.

Максимумы механических потерь при релаксационных переходах в стабилизированном ПММА ( $T_g = 75^\circ\text{C}$ ), обнаруживаемые в температурной области  $-200\dots+300^\circ\text{C}$  методом динамической механической спектроскопии, соответствуют при эквивалентной частоте  $\nu_{\text{экв}}$  максимумам прочности, регистрируемым при испытаниях на разрывной машине со скоростью нагружения  $\omega$ . Это находится в согласии с концепцией о влиянии механических (гистерезисных) потерь на прочность полимеров. При переходе от хрупкого к квазихрупкому состоянию, которому соответствует релаксационный  $\gamma_s$ -переход, связанный с подвижностью боковой эфирной группы, при температуре хрупкости  $T_{xp}$  происходит скачкообразное снижение прочности от 150 до 30 МПа. Коэффициент концентрации напряжения в вершине микротрещины уменьшается при этом в 3 раза. Главной причиной снижения прочности является переход от группового к индивидуальному акту разрыва цепей в вершине микротрещины. Ниже температуры динамического стеклования  $T_\alpha$ , совпадающей с  $\alpha$ -максимумом прочности, наблюдается область квазихрупкого состояния, ограниченная температурами хрупкости  $T_{xp}$  и квазихрупкости  $T_{kxp}$ . Выше  $T_\alpha$  в области высокогигантской прочности максимумы прочности совпадают с высокотемпературными релаксационными  $\lambda$ -переходами, связанными с распадом молекулярной сетки, а разрушение определяется преодолением межмолекулярных сил, а не разрывом химических связей в цепях, поэтому основную роль в разрушении выше  $T_\alpha$  играют релаксационные процессы и механические потери. Главный  $\alpha$ -максимум прочности связан не с механическими потерями, а с процессом молекулярной ориентации – вытяжкой до 250% и переходом полимера в высокопрочное ориентированное состояние. Влияние пластификатора на прочность и релаксационные свойства ПММА ограничивается тремя релаксационными переходами  $\gamma_s$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ , которым соответствуют максимумы прочности при температурах хрупкости  $T_{xp}$ , квазихрупкости  $T_{kxp}$  и при температуре динамического стеклования  $T_\alpha$ , зависящей от частоты деформации.

Разрушение при растяжении происходит при росте наиболее опасной микротрещины, разрезающей материал на две части. В идеально упругом материале при нагружении работа внешних сил идет на накопление упругой энергии, которая при разрыве образца расходуется на процесс разрушения.

При медленном нагружении, с которым мы будем иметь дело в этой работе, механическими потерями, вызванными переходом части упругой энергии в кинетическую энергию раздвижения стенок растущей трещины, можно пренебречь. В этом случае упругая энергия идет только на образование свободной поверхности и на рассеяние

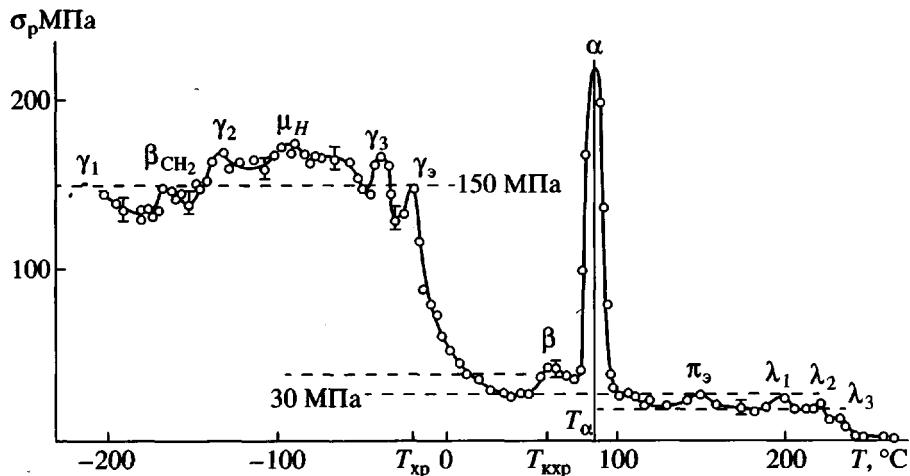


Рис. 1. Температурная зависимость истинного разрывного напряжения пластифицированного ПММА при скорости нагружения  $w = 2.9 \text{ МПа/с}$ .

в поверхностном слое образующихся при росте трещины новых поверхностей [1, с. 90].

Для вязкоупругого материала в процессе разрыва упругая энергия идет и на релаксационные потери. К ним относятся потери при вязкоупругих деформациях, особенно сильно выраженных в местах перенапряжений, которые находятся в локальных областях материала в вершинах микротрещин.

При этом разрыв межатомных связей, химических связей C—C, C—O или других в полимерных цепях, происходит по термофлуктуационному механизму в соответствии с кинетической концепцией прочности [2, 3].

Чем больше механические потери, связанные с релаксационными процессами, тем меньшая часть работы внешних сил идет на накопление упругой энергии, требуемой для разрыва межатомных (химических связей) и роста микротрещин в процессе разрушения. В результате сопротивление разрушению материала возрастает. Вместе с тем увеличиваются разрывное напряжение  $\sigma_p$  и разрывная деформация  $\epsilon_p$ .

Линейные полимеры в твердом стеклообразном состоянии являются вязкоупругими со многими релаксационными процессами [4].

Для полимерных стекол наиболее обстоятельные данные по температурной зависимости прочности при растяжении получены на примере ПММА в работе [5]. Исследуемый материал — пластифицированный ПММА, содержащий ~15% дибутилфталата с температурой стеклования  $T_g = 75^\circ\text{C}$ . Испытания образцов в виде полосок с рабочей длиной 10 мм, шириной 1.9 мм и толщиной

40 мкм проводили на разрывной машине при скорости нагружения  $w = 2.9 \text{ МПа/с}$ . Данные для температурного интервала  $-200\dots+300^\circ\text{C}$  представлены на рис. 1. Здесь на оси ординат отложено истинное разрывное напряжение  $\sigma_p$ , а каждая точка представляет собой среднее значение, полученное из не менее 10 испытаний.

Согласно работе [6] истинная прочность  $\sigma_p$  при растяжении равна

$$\sigma_p = \sigma_p^{(0)} (1 + \epsilon_p)^{2\mu},$$

где  $\sigma_p^{(0)}$  и  $\sigma_p$  — разрывные нагрузки, рассчитанные на соответственно начальное поперечное сечение и поперечное сечение образца в месте разрыва;  $\epsilon_p$  — разрывная деформация при растяжении;  $\mu$  — коэффициент Пуассона (для ПММА  $\mu = 0.36$ ).

Измеренная в работе [5] разрывная деформация  $\epsilon_p$  в хрупком состоянии, от  $-200^\circ\text{C}$  до  $T_{xp} = -20^\circ\text{C}$ , составляла малую величину 0.02–0.05. Для максимального значения  $\epsilon_p = 0.05$  расчет приводит к  $\sigma_p = 1.03 \sigma_p^{(0)}$ . Этот результат означает, что  $\sigma_p \sim \sigma_p^{(0)}$  в пределах ошибок измерений. В интервале  $0\dots80^\circ\text{C}$   $\epsilon_p \sim 0.12\dots0.15$ , что соответствует  $\sigma_p \sim 1.10 \sigma_p^{(0)}$ . В интервале выше  $T_\alpha$  ( $100\dots220^\circ\text{C}$ ) на высокоэластичном плато  $\epsilon_p \sim 0.28$  и, следовательно,  $\sigma_p \sim 1.28 \sigma_p^{(0)}$ . Скорость нагружения  $w = d\sigma/dt$  приближенно рассчитывалась как  $w \sim \sigma_p/t_p$ , где  $t_p$  — измеренное время до разрыва образца.

Следует учесть также, что согласно теории [1, с. 187],  $\sigma_p = C_0 + C_1 \lg w$  ( $C_0$  и  $C_1$  — материальные константы теории долговечности полимеров). Из

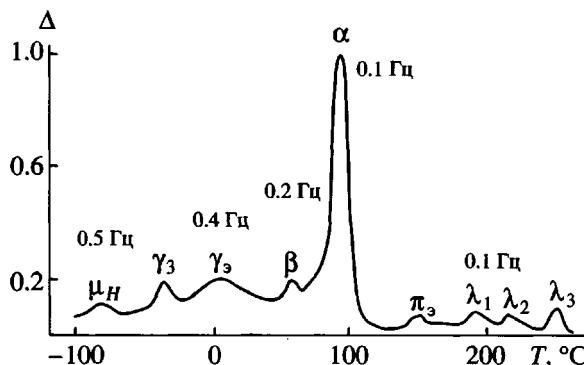


Рис. 2. Спектр внутреннего трения пластифицированного ПММА, полученный методом свободных затухающих крутильных колебаний при частотах 0.1–0.5 Гц.  $\Delta$  – логарифмический декремент затухания.

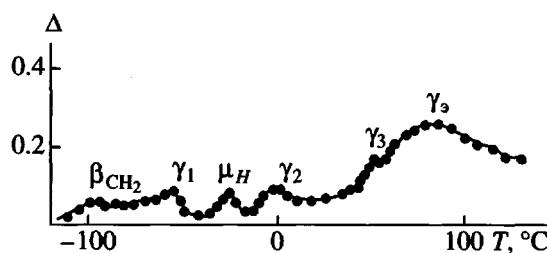


Рис. 3. Спектр внутреннего трения ПММА, полученный методом резонансных крутильных колебаний при частоте  $v = 5 \times 10^2$  Гц.

формулы видно, что неточности в определении  $w$ , стоящей под логарифмом, слабо влияют на  $\sigma_p$ .

Среднее квадратичное отклонение от истинного значения прочности при испытании  $n$  образцов равно  $\delta_A = \sigma / \sqrt{n}$  и для данных рис. 1 ( $n = 10$ ) составляет  $\delta_A = \delta / 3.16$ , где  $\delta$  – среднее квадратичное отклонение для отдельного измерения (отдельного образца).

При хрупком состоянии ПММА в интервале  $-200\ldots-20^\circ\text{C}$  по нашим данным  $\delta = 12\ldots15\%$ . Для  $\delta = 15\%$  имеем  $\delta_A = 4.8\%$ . Абсолютная величина  $\delta_A$  в указанном интервале, при уровне прочности  $\sigma_p = 150$  МПа (рис. 1), составляет 7.2 МПа, что не превышает максимумы прочности. В области  $0\ldots-75^\circ\text{C}$   $\delta = 20\%$  и  $\delta_A = 6.3\%$ . При уровне прочности в этом интервале  $\sigma \sim 40$  МПа. Это соответствует  $\delta_A = 2.5$  МПа, что в несколько раз меньше, чем  $\beta$ -максимум. Выше температуры  $\alpha$ -максимума ( $100\ldots250^\circ\text{C}$ )  $\delta = 25\%$ ,  $\delta_A = 7.9\%$  и уровень прочности  $\sigma_p \sim 20$  МПа. Следовательно,  $\delta_A$  составляет 1.6 МПа, что отвечает размерам точек на рис. 1.

Для исследуемого ПММА динамическая температура стеклования  $T_\alpha$ , найденная при  $w =$

= 2.9 МПа/с, составляет  $82^\circ\text{C}$ , что близко к температуре  $T_\alpha = 87^\circ\text{C}$ , соответствующей  $\alpha$ -максимуму на рис. 1. Это значит, что  $\alpha$ -максимум прочности находится в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Температура хрупкости непластифицированного ПММА, по данным [7], при медленных испытаниях составляет  $T_{xp} = -29^\circ\text{C}$  (при долговечности  $\tau_D = 10^2$  с), а, по данным [5],  $T_{xp} = -20^\circ\text{C}$  ( $\tau_D = 10$  с), и  $T_{xp} = -30^\circ\text{C}$  при  $\tau_D = 3 \times 10^2$  с или при  $w = 0.05$  МПа/с. Увеличение  $w$  до 2.9 МПа/с сместит  $T_{xp}$  к более высокой температуре, но, с другой стороны, пластификация понижает  $T_{xp}$ . На рис. 1 принято, что  $T_{xp} = -20^\circ\text{C}$ . Это же значение получено для ПММА при  $w = 3$  МПа/с [8].

На примере ПММА в работе [1] рассмотрены хрупкое и квазихрупкое состояния. При низких температурах в месте перенапряжения (микрообласть в вершине микротрещины) материал находится в стеклообразном состоянии. Перенапряжение достигает высокого значения  $\sigma^* = k\sigma$ , где  $k$  – коэффициент концентрации напряжения ( $k > 10$ ),  $\sigma$  – напряжение, рассчитанное на попечное сечение образца, в момент разрыва.

При температуре хрупкости  $T_{xp}$  достигается такое состояние материала в вершине микротрещины, которое приводит к вынужденной высокоэластической деформации, снижающей коэффициент концентрации напряжения  $k$  и величину  $\sigma^*$ . Это значит, что при  $T_{xp}$  происходит переход от хрупкого к квазихрупкому разрушению, которое для ПММА наблюдается вплоть до температуры квазихрупкости  $T_{kxp} = 50^\circ\text{C}$  [1]. Выше этой температуры до температуры динамического стеклования полимера  $T_\alpha$  большую роль в механизме разрушения начинают играть процессы образования трещин "серебра" – крейзов и процессы расслоения материала на микротяжи. На рис. 1 температура  $T_{kxp} = 60^\circ\text{C}$  близка к  $T_{kxp} = 50^\circ\text{C}$ , приведенной в работе [1].

Рассмотрим теперь природу максимумов прочности (рис. 1) и их связь с релаксационными процессами.

Для непластифицированного и пластифицированного ПММА (15% дибутилфталата) в широком температурном интервале ( $-150\ldots+350^\circ\text{C}$ ) получены спектры внутреннего трения при периодических деформациях с различными частотами [9]. Для пластифицированного ПММА спектр при низких частотах 0.1–0.5 Гц приведен на рис. 2, а спектр при высокой частоте  $v = 5 \times 10^2$  Гц – на рис. 3. Частотно-температурная диаграмма релаксационных переходов показана на рис. 4 в со-

ответствии с уравнением релаксационной спектрометрии

$$\lg v = \lg v_0 - U_i / 2.3kT \quad (1)$$

Каждая из зависимостей на рис. 4 относится к тому или иному из 12 релаксационных процессов, представленных на спектрах внутреннего трения и имеющих свои значения частоты активации  $v_0$  и энергии  $U_i$  (таблица). Природа каждого из наблюдавшихся процессов релаксации в ПММА выяснена в работе [9]. Заметим также, что различные релаксационные переходы с увеличением частоты с разной скоростью смещаются к высоким температурам, иногда обгоняя друг друга. Это видно из сравнения данных на рис. 2, 3 и 4.

В повторяющееся звено ПММА входит подвижная группа  $\text{CH}_2$  в главной цепи. Ее вращательная подвижность вокруг оси цепи является причиной появления релаксационного перехода  $\beta_{\text{CH}_2}$ , наблюдаемого для многих карбоцепных полимеров, содержащих метиленовые группы [10]. Эти группы проявляют индивидуальные релаксационные свойства независимо от строения полимерной цепи и характеризуется для гибкоцепных полимеров инвариантными значениями констант  $v_0$  и  $U_i = 30 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ , а также предэкспоненциального коэффициента  $B_i = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$ , входя-

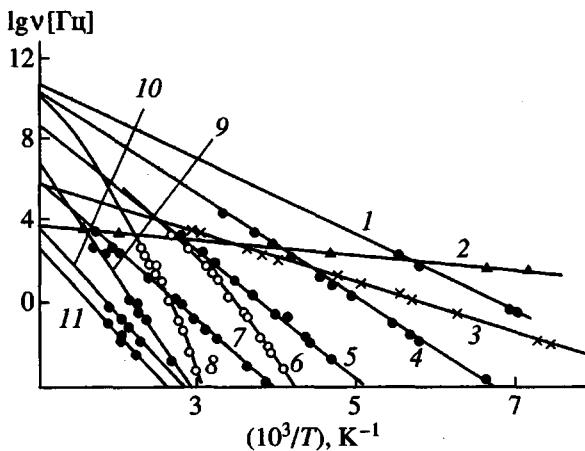


Рис. 4. Частотно-температурная диаграмма релаксационных переходов в пластифицированном ПММА (~15 мас. % дибутилфталата). 1 –  $\beta_{\text{CH}_2}$ , 2 –  $\gamma_1$ , 3 –  $\gamma_2$ , 4 –  $\mu_{\text{H}}$ , 5 –  $\gamma_3$ , 6 –  $\gamma_3$ , 7 –  $\beta$ , 8 –  $\alpha$ , 9 –  $\pi_3$ , 10 –  $\lambda_1$ , 11 –  $\lambda_3$  (переход  $\lambda_2$  на диаграмме не указан).

щего в уравнение Больцмана–Аррениуса для времени релаксации  $\tau_i = B_i \exp[U_i/kT]$ .

В повторяющееся звено ПММА входит и сложная группа  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOC}\text{H}_3)$ , включающая атом углерода в главной цепи и две связанные с ним боковые группы – метильную  $\text{CH}_3$  и эфирную

Temperatury maksimumov prichnosti  $T_{\max}$  i kharakteristiki sootvetstvuyushchih im rелаксационnykh perexodov v plastiifirovannom PMMA ( $T_g = 75^\circ\text{C}$ )

Переходы	$v_0$ , Гц	$B_i$ , с	$U_i$ , кДж/моль	$T_i$ , °C	$T_{\max}$ , °C
$\gamma_1$	$2.8 \times 10^4$	$5.7 \times 10^{-6}$		-216	-210
$\beta_{\text{CH}_2}$	$1 \times 10^{12}$	$1.6 \times 10^{-13}$	30	-160	-165
$\gamma_2$	$1.26 \times 10^7$	$1.26 \times 10^{-8}$	22	-145	-135
$\mu_{\text{H}}$	$8.8 \times 10^{12}$	$1.8 \times 10^{-14}$	48	-105	-95
$\gamma_3$	$5 \times 10^{11}$	$3.2 \times 10^{-13}$	57	-54	-40
$\gamma_3$	$6.4 \times 10^8$	$2.5 \times 10^{-10}$	48 ( $v = 1$ Гц)	-18	-20
$\beta$	$2 \times 10^9$	$8 \times 10^{-11}$	64	50	60
$\alpha$	$3 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{-12}$	82 ( $v = 1$ Гц)	87	87
$\pi_3$	$3.2 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{-14}$	110	147	150
$\lambda_1$	$1 \times 10^8$	$1.6 \times 10^{-8}$	80	180	200
$\lambda_2$	$2.6 \times 10^7$	$6.1 \times 10^{-8}$	80	210	220
$\lambda_3$	$8 \times 10^6$	$2 \times 10^{-7}$	80	240	240

\* При  $v_{\text{экв}} = 1 \times 10^{-2}$  Гц для переходов  $\gamma_1$ ,  $\beta_{\text{CH}_2}$ ,  $\gamma_2$ ,  $\mu_{\text{H}}$ ,  $\gamma_3$  и  $\gamma_3$ ;  $v_{\text{экв}} = 5 \times 10^{-2}$  Гц для остальных переходов.

\*\* При  $w = 2.9$  МПа/с.

$\text{COOCCH}_3$ . Подвижность этой сложной группы является причиной появления на спектре внутреннего трения  $\beta$ -перехода. В отличие от  $\beta_{\text{CH}_2}$ -перехода,  $\beta$ -переход зависит от присутствия пластификатора, который сильно снижает температуру этого перехода  $T_\beta$ .

Переходы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  связаны с подвижностью метильных групп  $\text{CH}_3$  и соответственно относятся к боковой эфирной группе ( $\beta-\text{CH}_3$ ) или к главной цепи ( $\alpha-\text{CH}_3$ ). На эти мелкомасштабные переходы пластификатор не оказывает влияния. Далее  $\gamma_3$ -переход обусловлен подвижностью группы  $\text{OCH}_3$  в боковой эфирной группе  $\text{COOCCH}_3$ . Этот переход также не зависит от присутствия пластификатора.

Интенсивный  $\gamma_3$ -переход связан с вращательной подвижностью эфирной группы целиком. Этот релаксационный процесс обладает двумя особенностями. Во-первых, он зависит от наличия пластификатора, который снижает температуру перехода  $T_{\gamma_3}$ . Во-вторых, в отличие от других мелкомасштабных релаксационных переходов, он характеризуется нелинейной зависимостью на частотно-температурной диаграмме (рис. 4, кривая 6), т.е. его энергия активации зависит от температуры, как это имеет место для  $\alpha$ -релаксации.

Мелкомасштабный  $\mu_{\text{H}}$ -процесс релаксации обязан присутствию в полимере растворенной воды и водородным связям  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ , которые являются узлами слабой молекулярной сетки. При температуре  $T_{\mu_{\text{H}}}$  они распадаются. По данным колебательной спектроскопии такая водородная связь имеет период колебаний при тепловом движении  $\theta_i = (1.1-1.4) \times 10^{-14}$  с, что согласуется с релаксационными данными. Для  $\mu_{\text{H}}$ -перехода из соотношения  $B_i = c_i/2\pi v_0$  (при  $c_i = 1$ ) получаем  $B_i = 1.8 \times 10^{-14}$  с. Таким образом,  $B_i = \theta_i$  как это и должно быть для простых релаксационных процессов [1].

Процесс  $\alpha$ -релаксации, связанный с сегментальной подвижностью, описывается нелинейной частотно-температурной зависимостью (рис. 4), что характерно для сегментальной динамики. Следовательно, его энергия активации зависит от температуры  $U_i = U_\alpha(T)$  как и в случае  $\gamma_3$ -релаксации.

Мелкомасштабный  $\pi_3$ -процесс релаксации обусловлен распадом диполь-дипольных связей между полярными эфирными группами соседних цепей. Эти связи играют роль физических узлов диполь-дипольной молекулярной сетки. На рис. 4

соответствующая линейная зависимость для  $\pi_3$  (прямая 9) располагается в области высоких температур (слева от кривой  $\alpha$ -процесса релаксации). Кроме того, в области высоких температур на высокоэластическом плато у ПММА наблюдаются три  $\lambda$ -перехода, связанные с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки. Это – сверхмедленные процессы релаксации, для которых коэффициент  $B_i$  намного больше, чем для  $\alpha$ -релаксации. Данный факт объясняется тем, что в  $\alpha$ -релаксации кинетической единицей является отдельный свободный сегмент, а в  $\lambda$ -релаксациях участвует коллектив связанных сегментов, входящих в микрообъемы повышенной плотности. Флуктуационные распад и образование таких микрообъемов очень длительные процессы.

Число релаксационных переходов в ПММА, близкое к нашим результатам, найдено в других работах [11-16] разными методами. Так, в работе [13] методом термостимулированного крипа ниже  $T_g$  обнаружено шесть релаксационных пиков. В работах [14-16] на спектрах скоростей микроползучести ПММА ниже  $T_g$  наблюдалось четыре–пять пиков, а выше  $T_g$  – три четко выраженных пика, которые нами относятся к трем  $\lambda$ -процессам релаксации.

Характеристики релаксационных переходов в пластифицированном ПММА, необходимые для сравнения с его прочностными свойствами, представлены в таблице. Здесь приведены температуры максимумов прочности  $T_{\max}$  при скорости нагружения  $w = 2.9 \text{ МПа/с}$  (рис. 1) и соответствующие им температуры релаксационных переходов  $T_i$  (температуры максимумов механических потерь) при частоте  $v_{\text{экв}}$ , эквивалентной скорости нагружения  $w$ .

Температуры переходов  $T_i$  могут быть рассчитаны по формуле

$$T_i = (U_i/2.3k)/\lg(v_0/v), \quad (2)$$

следующей из уравнения (1). Чтобы найти температуры максимумов механических потерь  $T_i$ , соответствующие максимумам прочности на рис. 1, надо определить частоту  $v_{\text{экв}}$ , эквивалентную временному режиму испытания на разрывной машине при  $w = 2.9 \text{ МПа/с}$ .

Для оценки можно принять, что время растяжения образца до разрыва  $t_p$  представляет собой полупериод одного колебания в виде цикла растяжение–сокращение образца. Иначе говоря,  $t_p = \theta/2$ , где  $\theta$  – период колебаний, равный  $v = 1/\theta$  ( $v = v_{\text{экв}}$  –

частота эквивалентная режиму испытания на разрывной машине при режиме  $w = \text{const}$ ).

Для оценки  $t_p = \sigma_p/w$  рассмотрим две температурные области на рис. 1. Одна область – низкотемпературная (ниже  $T_{xp}$ ) – характеризуется высокопрочным состоянием с усредненным значением разрывного напряжения  $\sigma = \sigma_p = 150$  МПа. В высокотемпературной области (выше  $T_{xp}$ ) имеет место низкопрочное состояние с усредненным значением  $\sigma_p = 30$  МПа. Подставляя эти значения  $\sigma_p$  в соотношение  $t_p = \sigma_p/w$ , получим  $t_p = 50$  с и  $t_p = 10$  с для низкотемпературной и высокотемпературной областей. Соответствующие значения эквивалентной частоты составляют  $1 \times 10^{-2}$  и  $5 \times 10^{-2}$  Гц. В таблице приведены рассчитанные по формуле (2) температуры максимумов механических потерь  $T_i$  при этих частотах. Величины  $T_i$  и температуры максимумов прочности  $T_{\max}$  сопоставлены на рис. 5. Видно, что каждому максимуму прочности соответствует вполне определенный релаксационный переход с максимумом механических потерь.

Как следует из рис. 1, переход из хрупкого состояния в квазихрупкое (при  $-20^\circ\text{C}$ ) практически совпадает по температуре с  $\gamma_1$ -релаксационным переходом, а переход из квазихрупкого состояния в пластическое (при  $60^\circ\text{C}$ ) –  $\beta$ -релаксационным переходом.

Переход из высокопрочного (низкотемпературного) состояния ПММА (рис. 1) в низкопрочное происходит в узком температурном интервале вблизи  $T_{xp}$ , где прочность снижается в 5 раз. Сходный результат был получен ранее в работе [8] для непластифицированного ПММА (рис. 6). Режим испытания для кривой 1 на рис. 6 соответствует долговечности  $\tau_D = 10$  с и характеризуется  $T_{xp} = -20^\circ\text{C}$ . Авторы работы [8] не раскрывают механизма релаксационного перехода, связанного с температурой  $T_{xp}$ , обозначая его как некий вторичный  $\beta$ -переход ниже температуры стеклования. Наши данные показывают, что этим релаксационным переходом является специфический для ПММА  $\gamma_1$ -переход. В работе [8], кроме того, обнаружен максимум прочности при  $-200^\circ\text{C}$ , обозначенный как  $\gamma$ -переход. Из таблицы видно, что этим переходом является  $\gamma_1$ -релаксационный переход.

В работе [17] рассматривалась проблема температурной зависимости прочности ниже  $T_{xp}$  для полиамида и ПЭ (ориентированные полимеры). Показано, что максимальные частоты молекулярных колебаний вносят вклад в температурную зависимость прочности при низких температурах. Ниже  $T_{xp}$  температурная зависимость прочности слабая, и кривая разрывного напряжения выхо-

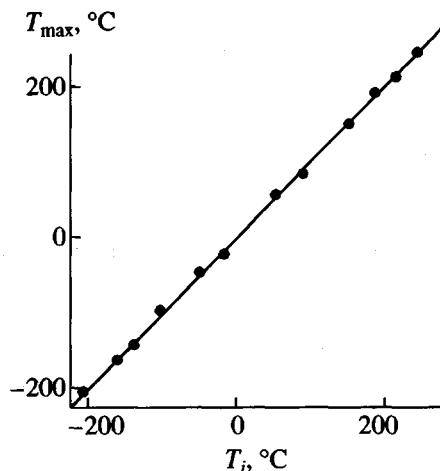


Рис. 5. Корреляция между температурами максимумов прочности (рис. 1) и температурами максимумов механических потерь при эквивалентной частоте  $v_{\text{экв}}$ . Прямая – биссектриса.

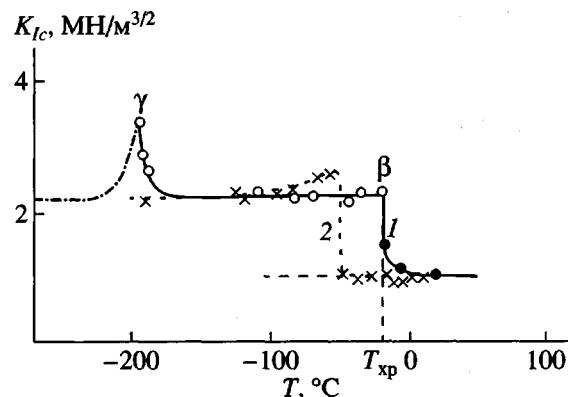


Рис. 6. Температурная зависимость показателя прочности – критического коэффициента интенсивности напряжений для ПММА при двух скоростях растяжения 0.21 (1) и  $2.1 \times 10^{-3}$  мм/с (2) по данным (8). Длина полосок-образцов ~20 см с краевым разрезом 1 см, имитирующим краевую трещину.

дит на участок, практически параллельной оси температур.

Как видно из рис. 1, ниже  $T_{xp}$  понижение температуры не приводит к росту прочности. Она устанавливается на уровне ~150 МПа, причем локальные отклонения от него вызваны влиянием отдельных релаксационных процессов. В некоторых работах [18] рассмотрено влияние квантовых флюктуаций на процесс разрушения полимеров при низких температурах.

Согласно работе [1], разрушение полимеров по хрупкому и квазихрупкому механизмам проис-

ходит в основном по термофлуктуационному механизму. Долговечность образцов  $\tau_D$ , находящихся в нагруженном состоянии под постоянным растягивающим напряжением  $\sigma$ , в соответствии с теорией равна

$$\tau_D = A \exp[(U_0 - v_a k \sigma)/kT], \quad (3)$$

где  $U_0$  – энергия активации процесса разрушения связей С–С или других химических связей под действием теплового движения при  $\sigma = 0$ ;  $v_a$  – флюктуационный объем, приходящийся на одну связь или группу связей;  $k$  – коэффициент концентрации напряжения в вершине наиболее опасной микротрещины ( $k = 10–100$ ) и  $A$  – величина, слабо зависящая от  $\sigma$ ;  $T$  и  $l_0$  – длины микротрещин до нагружения.

Уравнение (3) записано для разрушения при постоянном растягивающем напряжении  $\sigma$ . Данные рис. 1 получены при постоянной скорости нагружения  $w = d\sigma/dt = \text{const}$ . Этот режим относится к испытаниям на разрывной машине.

Согласно работе [19], из уравнения (3) следует температурно-скоростная зависимость разрывного напряжения  $\sigma_p$

$$\sigma_p = (1/v_a k)[U_0 - 2.3kT \lg(wkT/v_a kA)] \quad (4)$$

Эквивалентная  $\sigma_p$  долговечность  $\tau_D$  равна

$$\tau_D = 1/(\alpha w) = t_p/(\alpha \sigma_p) \quad (5)$$

$(\alpha = v_a k/kT).$

Хотя ведущим процессом разрушения полимеров в хрупком и квазихрупком состоянии является разрыв химических связей, различные процессы релаксации влияют на скорость разрушения и, следовательно, на долговечность  $\tau_D$  и прочность  $\sigma_p$ . Это следует из сравнения данных по температурной зависимости прочности и релаксационных переходов в ПММА.

При переходе от хрупкого к квазихрупкому разрушению наблюдается скачок прочности от  $\sim 150$  к  $\sim 30$  МПа (рис. 1). Как показано в работе [20], это обусловлено следующими причинами. Во-первых, при указанном переходе коэффициент концентрации напряжения  $k$  изменяется от 63 до 22.5, что должно было бы, согласно уравнению (4), привести к повышению, а не к понижению прочности. Во-вторых, переход ПММА в квазихрупкое состояние связан с переходом от группового к индивидуальному механизму разрыва химических связей в вершине микротрещины.

Снижение коэффициента  $k$  почти в 3 раза при переходе через  $T_{xp}$  связано с пластической (вынужденной высокоэластичной деформацией) в

вершине микротрещин, снижающей концентрацию напряжения. В образце в целом после перехода через  $T_{xp}$  пластической деформации не наблюдается, что является основанием для названия области выше  $T_{xp}$  квазихрупкой. Измерения разрывной деформации  $\epsilon_p$  показывают, что при переходе через температуру  $T_{xp}$  величина  $\epsilon_p$  не испытывает скачка и равна  $\sim 5\%$ , что подтверждает сказанное выше.

Переходя теперь ко второму эффекту, имеющему место при переходе через  $T_{xp}$ , отметим, что, согласно работе [21], взвешенная оценка по экспериментальным данным [7] приводит к следующим значениям энергии активации:  $U_0 = 756(\pm 50)$  кДж/моль ниже  $T_{xp}$  и  $U_0 = 134$  кДж/моль выше  $T_{xp}$ . В соответствии с уравнением (4) такое уменьшение  $U_0$  при переходе к квазихрупкому состоянию приводит к более сильному снижению прочности, несмотря на то, что коэффициент  $k$  снижается почти в 3 раза, а произведение  $v_a k$ , входящее в уравнение (4), снижается еще сильнее (от  $9.1 \times 10^{-21}$  см<sup>3</sup> до  $1.08 \times 10^{-21}$  см<sup>3</sup>). Таким образом, переход от группового к индивидуальному разрыву полимерных цепей в области концентрации напряжения в вершине микротрещины, приводящий к уменьшению  $U_0$ , в итоге сильнее влияет на прочность, нежели изменения коэффициента  $k$  и активационного объема  $v_a$ .

Главный максимум прочности, находящийся в области  $\alpha$ -перехода, объясняется сильной вытяжкой образца до разрыва. В результате на прочность влияет дополнительный фактор – ориентация полимерных цепей вдоль направления вытяжки, что приводит к сильному упрочнению материала. В этом случае  $\alpha$ -процесс релаксации приводит к переходу материала из низкопрочного неориентированного (изотропного) состояния в высокопрочное ориентированное (анизотропное) состояние, а механические потери для исходного неориентированного состояния, наблюдавшиеся в области  $\alpha$ -релаксации при малых амплитудах деформации, при динамических испытаниях не реализуются.

Что касается максимумов прочности в высокоэластическом состоянии, то они обязаны высокотемпературным релаксационным переходам  $\pi_3$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , связанным с распадом молекулярных сеток, образованных диполь-дипольными связями и микрообъемными  $\lambda$ -узлами [4]. В этой температурной области процессы разрушения линейного полимера происходят главным образом в результате распада узлов молекулярных сеток и преодоления межмолекулярных взаимодействий,

а не в результате разрыва химических связей. Поэтому прочность ПММА выше  $T_\alpha$  зависит в основном от механических потерь при  $\gamma_3$  и  $\lambda$ -процессах релаксации [1, 4]. Соответственно механизм разрушения выше  $T_\alpha$  можно назвать вязкоупругим. В этом случае вместо трещин образуются надрывы и макротяжи [1] с коэффициентами концентрации напряжения  $K = 2-3$ . Это обстоятельство и низкая энергия активации  $\lambda$ -процессов релаксации приводят к невысокой прочности порядка 30 МПа (рис. 1). Механизм разрушения и роль гистерезисных потерь наиболее детально рассмотрены в работе [22] на примере эластомеров и резин.

При испытании на разрывной машине температурно-скоростная зависимость разрывного напряжения  $\sigma_p$  выражается уравнением, отличным от уравнения (4) для хрупкого и квазихрупкого состояния полимера [1, 4]

$$\sigma_p = C \exp(U/mkT),$$

где  $C$  – коэффициент, не зависящий от температуры, но зависящий от скорости растяжения и типа полимера;  $m$  – константа, зависящая только от типа полимера ( $m > 1$ );  $U$  – энергия активации процесса разрушения, равная энергии активации  $\lambda$ -процессов релаксации.

Для исследуемого ПММА деформации при разрыве  $\epsilon_p$  в хрупком и высокоэластическом состоянии отличались. В первом случае  $\epsilon_p$  составляла 2–5%, во втором – около 28%. В квазихрупком состоянии  $\epsilon_p$  возрастала до 15%. В области  $\alpha$ -релаксации вытяжка полимера до разрыва была необычайно высока (250%) и процесс разрушения происходил главным образом путем разрыва химических связей в цепях в высокоориентированном состоянии.

Непосредственное сравнение механических потерь при релаксационных переходах, наблюдавшихся при динамических испытаниях (периодические деформации), с максимумами прочности при испытаниях на разрывной машине корректно в областях хрупкого и квазихрупкого разрушения, где разрывные деформации малы и сравнимы с амплитудами деформации при динамических испытаниях. В этих областях ведущим процессом разрушения ПММА является термофлуктуационный разрыв химических связей, а процессы релаксации влияют на скорость процесса разрушения и на величину разрывного напряжения. Приведенные данные показывают, что максимумы механических потерь при релаксационных переходах соответствуют максимумам прочности на температурных зависимостях.

Выше  $T_\alpha$ , в области высокоэластического пластика, сравнение данных динамических испытаний и испытаний на разрывной машине возможно, так как полимеры в высокоэластическом состоянии до растяжения 100% ведут себя как материалы с линейным вязкоупругими свойствами [23]. В этой области температур процесс разрушения определяется в основном механическими потерями.

В области  $\alpha$ -релаксации разрыв при испытаниях на разрывной машине происходит при больших вытяжках образца и в ином состоянии полимера (ориентированном), поэтому сравнение с данными динамических испытаний некорректно. В этом случае  $\alpha$ -процесс (сегментальная подвижность) непосредственно влияет на деформационные свойства, и ведущим процессом является вытяжка полимера.

Существенное влияние пластификатора на прочность и релаксационные свойства оказывают три релаксационных процесса:  $\gamma_3$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ . Процесс  $\gamma_3$ -релаксации соответствует температуре хрупкости  $T_{xp}$ , и введение пластификатора смешает температуру  $\gamma_3$ -релаксации и температуру хрупкости. То же относится и к  $\beta$ -релаксации и температуре квазихрупкости. Процесс  $\alpha$ -релаксации, как известно, зависит от присутствия пластификатора, который снижает температуру стеклования, а вместе с ней и температуру главного максимума прочности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барченев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
- Журков С.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 1767.
- Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
- Барченев Г.М., Барченева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
- Барченев Г.М., Цой Б. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2422.
- Bartenev G.M., Kobljakov A.I., Kosareva L.P., Barteneva A.G. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 10. S. 640.
- Песчанская Н.Н., Степанов В.А. // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 10. С. 2962.
- Johnson F.A., Radon J.C. // Eng. Fracture Mechanics. 1972. V. 4. P. 555.
- Барченев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карапанова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.

10. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 993.
11. Gall W.G., McGrum N.G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 4. P. 489.
12. Heijboer J., Baas J.M.A., van de Graaf B., Hoefnagel M.A. // Polymer. 1987. V. 28. № 3. P. 509.
13. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
14. Песчанская Н.Н., Степанов В.А. // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 10. С. 904.
15. Песчанская Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1181.
16. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Sinani A.B., Bernstein V.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 119. P. 79.
17. Веттегрен В.И., Бронников С.В., Ибрагимов И.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1331.
18. Салганик Р.Л., Слуцкер А.И., Айдаров Х. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362.
19. Журков С.Н., Томашевский Э.Е. // Некоторые проблемы прочности твердого тела. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 68.
20. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2341.
21. Карташов Э.М., Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 904.
22. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964.
23. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.

## The Effect of Relaxation Transitions on Strength of Plasticized Poly(methyl methacrylate)

G. M. Bartenev\*, D. Shermatov\*\*, and A. G. Barteneva\*\*\*

\* Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia

\*\* Tadjik State Medical University,  
pr. Rudaki 139, Dushanbe, 734003 Tadjikistan

\*\*\* Research Institute of Special Polymers and Corrosion,  
ul. Baltiiskaya 14, Moscow, 125190, Russia

**Abstract**—The relaxation transitions in the plasticized PMMA ( $T_g = 75^\circ\text{C}$ ) were studied by the method of mechanical spectroscopy in the temperature range from  $-200$  to  $+300^\circ\text{C}$ . At the equivalent frequency  $\nu_{eq}$ , the mechanical loss maxima correspond to the strength maxima which were estimated in tensile experiments performed on a tensile machine at the loading rate  $W$ . This fact agrees with the concepts concerning the effect of mechanical (hysteresis) losses on the strength of polymers. Upon transition from the brittle to quasibrittle state with the corresponding relaxation  $\gamma_e$ -transition related to the mobility of a side ester group, one may observe an abrupt decrease in strength from 150 to 30 MPa at the brittleness temperature  $T_{br}$ . In this case, the stress concentration coefficient at microcrack tip decreases by a factor of three. The main reason responsible for the strength decrease is provided by transition from the grouped to individual elementary event of chain rupture at the microcrack tip. At temperatures below the dynamic glass transition temperature  $T_\alpha$  coinciding with the strength  $\alpha$ -maximum, one may observe the region of the quasibrittle state confined by the brittleness temperature  $T_{br}$  and the quasibrittleness temperature  $T_{qbr}$ . At temperatures above  $T_\alpha$  in the region of high elasticity, the strength maxima coincide with the high-temperature relaxation  $\lambda$ -transitions related to the breakdown of a molecular network, and fracture is provided by overcoming the intermolecular forces rather than by the rupture of chemical bonds in chains. Hence, in the fracture at temperatures above  $T_\alpha$ , a key role belongs to the relaxation processes and mechanical losses. The principal strength  $\alpha$ -maximum is related not to mechanical losses but to molecular orientation, that is, the tensile drawing to 250% and a transition of the polymer to a high-strength oriented state. The effect of plasticizing agent on the strength and relaxation properties of PMMA is limited by three relaxation transitions, namely,  $\gamma_e$ ,  $\beta$ , and  $\alpha$  which correspond to the strength maxima at the brittleness temperature  $T_{br}$ , the quasibrittleness temperature  $T_{qbr}$ , and the dynamic glass transition temperature  $T_\alpha$  which depends on the loading frequency.