

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ КРАЕВЫХ НАДРЕЗОВ НА ПРОЧНОСТЬ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

© 2002 г. В. И. Алешин, Л. А. Лайус, В. Е. Смирнова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.01.2002 г.

Принята в печать 11.04.2002 г.

Исследовано влияние краевых надрезов на прочностные характеристики изотропных и одноосно ориентированных пленок полиимида на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и диаминодифенилового эфира. Показано, что краевые дефекты на пленочных образцах приводят к локализации процесса разрушения, проявляющейся в резком падении относительных удлинений образца в момент разрыва. Степень локализации в значительной степени зависит от надмолекулярной структуры. Одноосная вытяжка понижает опасность дефекта при любой взаимной ориентации дефекта и оси ориентации макромолекул. Опасность дефекта определяется его относительной длиной. Термовытяжка образца с дефектом при температурах, близких к температуре стеклования, приводит к уменьшению концентрации напряжений в вершине дефекта, его "залечиванию".

Пленки полиимида на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и диаминодифенилового эфира (ПМ) используют в промышленности как электроизоляционный обмоточный материал для электродвигателей и генераторов, для изготовления пассиков и транспортерных лент копировальных аппаратов и во многих других отраслях техники. Во всех случаях к прочностным характеристикам этих пленок предъявляют высокие требования.

В лабораторной практике при измерении прочностных свойств образцов наблюдается значительный разброс, причиной которого могут быть как посторонние микроскопические включения и технологические дефекты, так и краевые дефекты, возникающие при изготовлении образцов-полосок, отрезаемых от листа пленки.

В настоящей работе исследовано влияние размера краевого надреза на прочностные характеристики пленок и оценена возможность снижения опасности дефекта с помощью тепловой и механической обработки образца с дефектом перед испытаниями.

E-mail: aleshin@imc.macro.ru (Алешин Владимир Иванович).

Объектами исследования служили промышленные пленки ПМ – изотропные и одноосно вытянутые на 50%. Толщина пленок 42–43 мкм. Обращаем внимание на то, что ориентированная пленка представляет собой самостоятельное изделие, а не получена из исследованной изотропной пленки путем дополнительной обработки. Это обстоятельство не позволяет производить сопоставление абсолютных значений прочностных характеристик, и ограничивает наше обсуждение лишь сравнением относительных величин. Как показано ниже, анизотропия свойств ориентированной пленки невелика, что, очевидно, связано с деталями технологического процесса. Прочностные характеристики образцов, ориентированных вдоль и поперек оси вытяжки, имеют значения $\sigma_p = 175$ и 133 МПа, $\varepsilon_p = 50$ и 100%.

Размеры образцов варьировали в пределах (2–15) × 75 мм². Образцы ориентированного полимера вырезали вдоль и поперек оси вытяжки. На начальной стадии исследования в качестве дефекта пробовали использовать отверстие, образующееся при проколе иглой образца, лежащего на подложке. Было обнаружено, что прочность

образцов с проколами практически не отличается от прочности исходных "бездефектных" образцов. Краевые надрезы наносили бритвой, вдавливаемой с помощью микрометрического винта в пленку слегка растянутую в зажимах. Размер надреза измеряли с помощью микроскопа с точностью ± 5 мкм. Наблюдение образца в скрещенных николях поляризационного микроскопа показало наличие светящегося креста в устье надреза. Это свидетельствует о том, что использованный нами способ нанесения надреза приводит к возникновению пластически деформированной, напряженной зоны в его вершине. Для снятия внутренних напряжений образцы прогревали при температурах 350–400°C, близких к температуре стекловидования полиимида ПМ, $T_c = 370^\circ\text{C}$ [1], в течение 5 мин, что было достаточно для почти полного исчезновения поляризационно-оптической картины. Увеличение длительности отжига практически не сказывалось на прочностных характеристиках образца. Диаграммы растяжения образцов получали с помощью испытательной машины "Instron" при скоростях растяжения 100%/мин.

Примеры диаграмм растяжения изотропных образцов, исходных и с надрезами, приведены на рис. 1. Видно, что начальные участки диаграмм растяжения практически совпадают. Разрушение образцов происходит без образования шейки. Таким образом, по виду диаграммы этот полимер может быть классифицирован как упругопластическое, упрочняющееся тело. Предел текучести явно не выражен и может быть оценен лишь как напряжение, соответствующее точке пересечения касательных к начальному и конечному участкам диаграммы. Он достигается при деформациях около 15%. В целом введение надреза приводит к сокращению зоны ориентационного упрочнения из-за локализации зоны разрушения с соответствующим падением прочности образца. По диаграммам рассчитывали прочность σ_p (на номинальное сечение образца) и удлинение при разрыве ϵ_p .

Полученные результаты попробовали обработать с позиций линейной механики разрушения твердых тел. Были рассчитаны критические значения коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} для краевой трещины нормального отрыва

$$K_{Ic} = Y(l_n/l_0)\sigma\sqrt{\pi l_n},$$

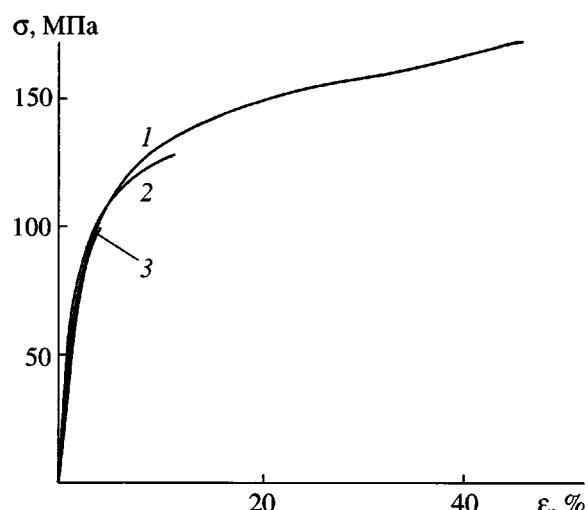


Рис. 1. Диаграммы растяжения изотропных пленок ПМ: 1 – исходная пленка, 2, 3 – пленка с надрезом 30 (2) и 80 мкм (3) соответственно.

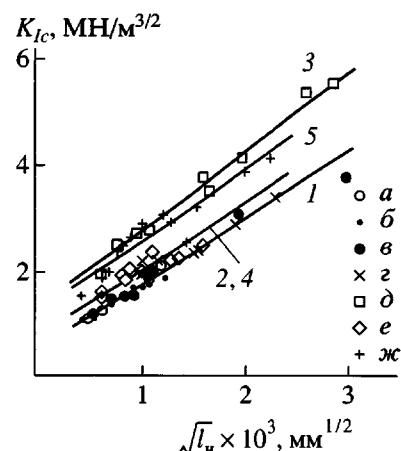


Рис. 2. Зависимость критических значений коэффициента интенсивности напряжений для краевых надрезов K_{Ic} от длины надреза; а–е – изотропные пленки шириной 2, 10, 15 мм; г, д – пленки, ориентированные поперек и вдоль оси ориентации; е – образцы с дефектами, подвергнутые термообработке; ж – образцы с дефектами подвергнутые термовытяжке. Прямая 1 – изотропные пленки различных размеров; 2 – ориентированная пленка, надрез вдоль оси ориентации; 3 – ориентированная пленка, надрез перпендикулярен оси ориентации; 4 – изотропная пленка после термообработки; 5 – изотропная пленка после термовытяжки.

где l_n – длина надреза, l_0 – ширина образца, σ – разрывное напряжение, а $Y(l_n/l_0)$ – формфактор [2]. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Видно, что K_{Ic} возрастает практически пропорционально квадратному корню из длины трещины.

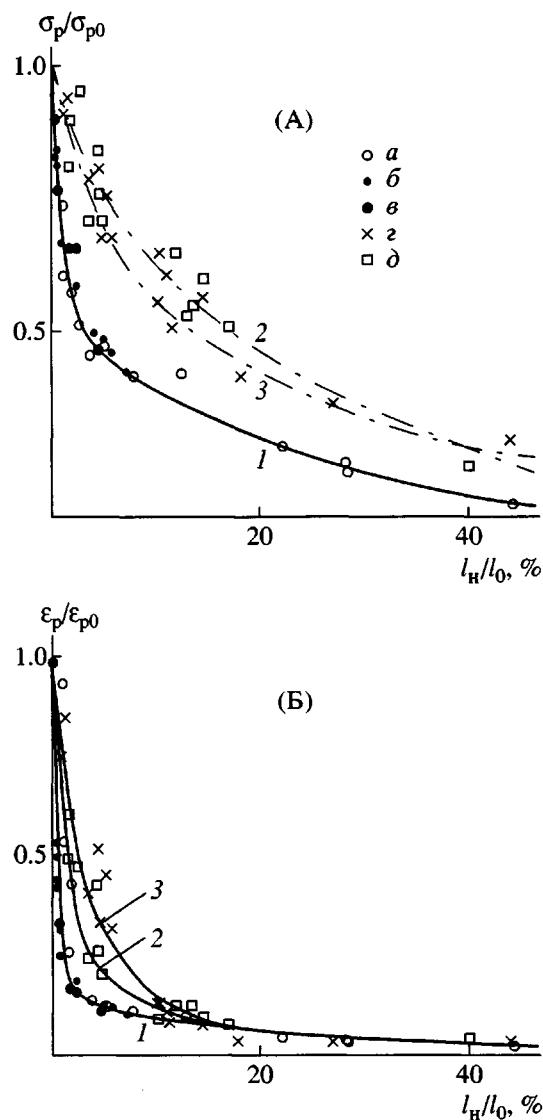


Рис. 3. Зависимости σ_p/σ_{p0} (А) и ϵ_p/ϵ_{p0} (Б) от l_h/l_0 : а–в – изотропные пленки шириной 2, 10, 15 мм; г, д – пленки, ориентированные поперек и вдоль оси ориентации. 1 – изотропные пленки различных размеров; 2 – ориентированная пленка, надрез перпендикулярен оси ориентации; 3 – ориентированная пленка, надрез вдоль оси ориентации.

Значения, инвариантного к изменению длины трещины и являющегося характеристикой материала, мерой его трещиностойкости, нет. Этот результат не представляется неожиданным. Исследуемый нами материал – упругопластичный, удлинение при разрыве для образцов без надреза – 40–70%.

Было бы удивительным, если бы представления, разработанные для трещины в хрупком твердом теле, адекватно описывали процесс разруше-

ния сравнительно пластичной полиимидной пленки. К такому же выводу приходят и другие авторы, исследовавшие поведение надрезов в пластичных полимерах (см. например, работу [3]). Не проходит и положение, справедливое для идеально пластичных тел, прочность которых определяется “живым” сечением образца. В нашем случае концентрация напряжений в вершине надреза ведет к не-пропорциональному снижению прочности при отнесении разрушающей нагрузки к “живому” сечению.

Представляется более вероятным, что результаты измерений следует рассматривать с точки зрения концентрации напряжений в вершине надреза. На рис. 3 и 4 представлены нормализованные зависимости разрушающих напряжений σ_p/σ_{p0} и деформаций ϵ_p/ϵ_{p0} от относительной длины надреза l_h/l_0 (σ_p и ϵ_p – разрывные напряжение и деформация для образца с надрезом, а σ_{p0} и ϵ_{p0} – то же для образца без искусственного надреза). Каждая точка на графиках является результатом усреднения десяти опытов. Нижняя кривая на этих графиках (кривая 1) характеризует падение прочностных характеристик для образцов разной ширины, вырезанных из изотропной пленки. Величины, полученные на образцах разной ширины, укладываются на единую кривую. Это означает, что опасность дефекта, имеющего относительно стандартное строение вершины, определяющееся способом формирования надреза, контролируется его относительным размером и не зависит от абсолютных размеров образца. Поэтому все измерения на ориентированной пленке и образцах, подвергавшихся дополнительной термомеханической обработке, производили в основном на образцах минимальной ширины $l_h = 2$ мм.

Анализ полученных результатов позволил сделать следующие заключения. Нанесение дефекта на образец ведет к резкой локализации процесса разрушения. Об этом свидетельствует тот факт, что деформация в момент разрыва образцов изотропной пленки резко падает уже при малой длине надреза. Понижение разрывной деформации в 6 раз имеет место при относительной длине надреза около 3%. Дальнейшее уменьшение разрывной деформации с ростом длины надреза идет очень плавно (рис. 3Б и 4Б, кривые 1). Относительное падение прочности менее значительно и близко к пятикратному лишь при относительной длине надреза около 50%.

Подобный ход зависимостей можно объяснить изменением коэффициента концентрации напряжений в вершине надреза под действием растягивающих напряжений при вариации его начальной длины. Известно, что коэффициент концентрации напряжений определяется геометрической формой дефекта. Ключевым является отношение длины дефекта к радиусу закругления его вершины [4]. Исходный радиус закругления в вершине надреза определяется свойствами материала и условиями нанесения дефекта, которые в наших опытах не менялись. При малой длине надреза, близкой к радиусу его вершины, коэффициент концентрации напряжений очень чувствителен к его длине, а с увеличением длины зависимость ослабевает. Под нагрузкой надрез трансформируется. Для пластичных материалов большее значение имеет затупление вершины, подрастание надреза до момента разрушения относительно мало [3]. Это и обуславливает наблюдавшую гиперболическую зависимость прочности образца от начальной длины дефекта.

Предварительная одноосная ориентационная вытяжка материала способствует уменьшению опасности дефекта (рис. 3, кривые 2, 3) при любой ориентации надреза относительно оси вытяжки. Поскольку даже незначительная одноосная вытяжка полииамида ведет к явно выраженной ориентации макромолекул [5] и к анизотропии его механических свойств (см. выше), естественно было ожидать проявления анизотропии и при разрушении образцов с дефектами. Однако было обнаружено, что “упрочнение” практически не зависит от положения надреза по отношению к оси ориентации.

Видно (рис. 3А), что степень понижения опасности дефекта (меньшее снижение прочности образцов с надрезом) при малой длине надреза достигает 1.5–2.

Анизотропия сказывается лишь в том, что уменьшение разрывных деформаций для образцов с надрезом, ориентированным нормально к оси вытяжки и растягиваемых вдоль оси, при малой и средней длине надреза заметно меньше, чем для образцов, имеющих надрез вдоль оси ориентации (рис. 3Б, кривые 2, 3). При большей длине надреза влияние ориентации на разрывные удлинения образцов с надрезами отсутствует.

Более наглядно влияние ориентации на поведение образцов с надрезами представлено на рис. 5А.

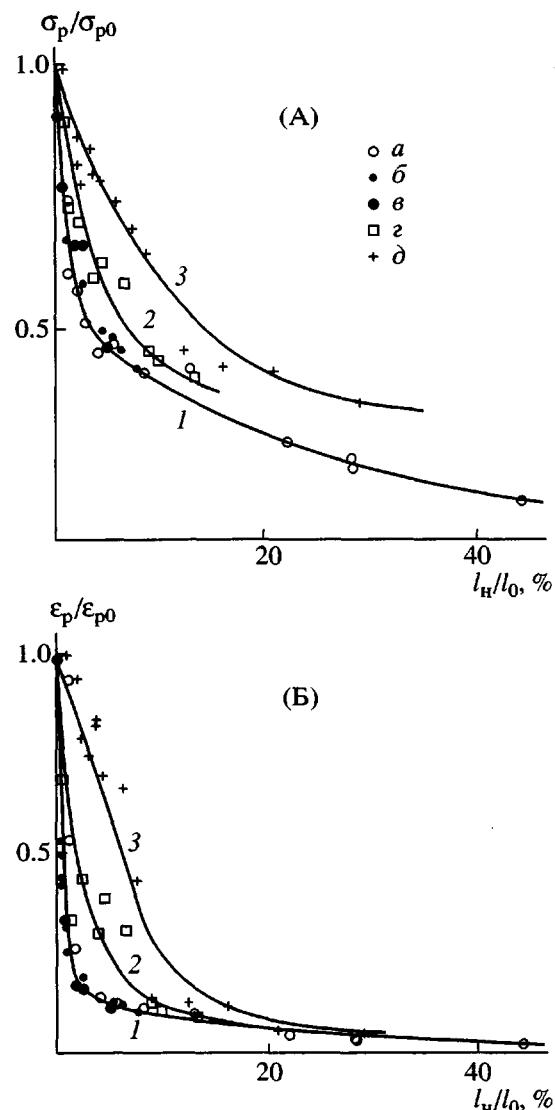


Рис. 4. Зависимости σ_p/σ_{p0} (А) и ϵ_p/ϵ_{p0} (Б) от l_h/l_0 : а–в – изотропные пленки шириной 2, 10, 15 мм; г, д – образцы после нанесения дефекта подвергались термообработке или термовытяжке. 1 – исходная пленка; 2 – пленка после термообработки; 3 – пленка после термовытяжки.

Здесь по оси ординат отложены “коэффициенты упрочнения” по σ и ϵ – K_σ , K_ϵ . Коэффициенты упрочнения показывают, насколько прочностные характеристики ориентированных образцов при прочих равных условиях превышают величины, измеренные для изотропных образцов. Эти коэффициенты рассчитывались как отношения ординат точек на рис. 3 к ординатам кривой 1 при том же значении отношения l_h/l_0 . При проведении кривых принимали во внимание тот факт, что для образца без искусственно нанесенного дефекта

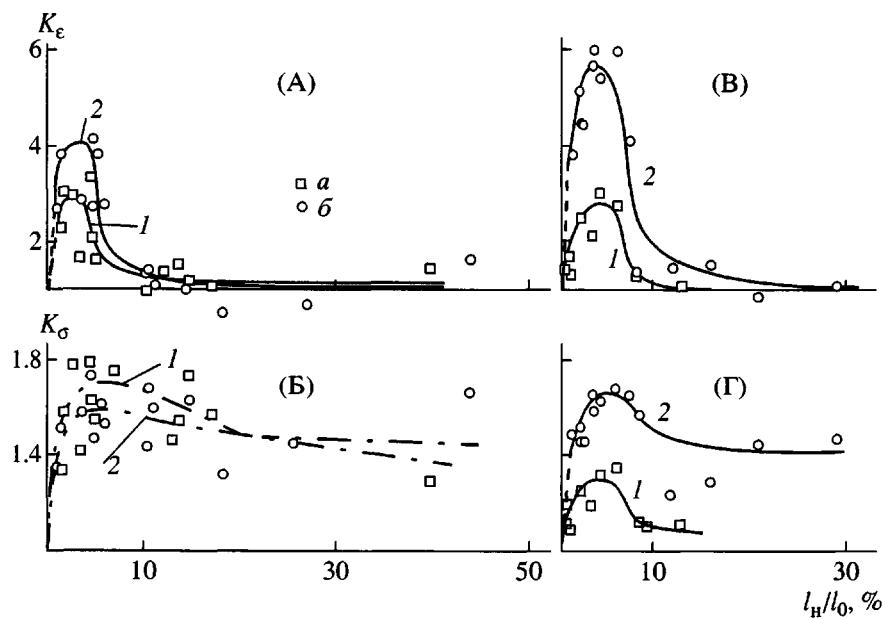


Рис. 5. Зависимости коэффициентов упрочнения K_e (А, В) и K_σ (Б, Г) от l_h/l_0 : А, Б – ориентированные пленки, надрез расположен поперек (кривые 1, точки а) или вдоль оси ориентации (кривые 2, точки б); В, Г – пленки после термообработки (кривые 1, точки а) или термовытяжки (кривые 2, точки б).

$K_e = K_\sigma = 1$. Именно это наталкивает на заключение, что кривые упрочнения проходят через максимум при $l_h/l_0 \sim 0.03$.

Упрочнение ориентированных образцов с дефектами можно объяснить делокализацией процесса разрушения, вызванной ориентацией полимера. При растяжении вдоль направления ориентации прочность материала в продольном направлении растет, что связано с увеличением числа макромолекул в единице поперечного сечения образца, и падает в поперечном направлении. Это приводит к неустойчивости прямолинейной траектории трещины, ее развороту вдоль оси ориентации и эффективному уменьшению концентрации напряжений в ее вершине. При растяжении перпендикулярно к направлению ориентации материал проявляет большую пластичность, связанную с процессом переориентации макромолекул в зоне разрушения. Оба фактора препятствуют распространению трещины и должны приводить к меньшей локализации процесса разрушения по сравнению с изотропным полимером. Меньшая локализация процесса разрушения при относительной длине надреза $l_h/l_0 < 6\%$ подтверждается данными рис. 5А, которые свидетельствуют о повышенных значениях удлинения при разрыве в случае малой длины надреза. Если учесть, что возможностями материала по делокализации процесса разрушения

имеют свои пределы, то становится понятным, почему с ростом длины надреза величина K_e приближается к единице. Естественным следствием делокализации является рост относительной прочности ориентированных образцов (рис. 5Б).

Рассмотрим далее влияние термомеханической обработки на прочность образцов с краевыми дефектами. На рис. 4 приведены зависимости относительного уменьшения разрывных напряжений и деформаций от величины надреза на образцах изотропной пленки после термообработки (рис. 4, кривые 2) или термовытяжки на 16% (кривые 3). Полученные результаты четко демонстрируют, что малые надрезы (до 6% поперечного размера образца) хорошо залечиваются в ходе дополнительной обработки, особенно под воздействием механических напряжений. Более наглядно залечивание дефектов прослеживается на рис. 5Б–5Г, где по осям ординат отложены коэффициенты упрочнения по напряжениям и деформациям. Кривые проходят через максимум при относительной длине надреза $\sim 5\%$. При увеличении длины надреза K_e резко спадает, приближаясь к единице, т.е. разрывные деформации практически равны деформациям образцов, не подвергавшихся дополнительной обработке. K_σ сохраняется на более высоком уровне, как и в рассмотренном выше случае для ориентирован-

ных образцов. Механизм залечивания дефектов при термообработке связан с исчезновением напряженной зоны в вершине надреза, что отмечено в начале статьи. При термовытяжке имеет место не только трансформация напряженной зоны, но и увеличение радиуса вершины надреза. Оба фактора вызывают уменьшение концентрации напряжений и делокализацию процесса разрушения (рис. 5Б–5Г). Поскольку рост радиуса под действием механических напряжений ограничен некоторой предельной величиной, определяющейся пластичностью материала, понижение концентрации напряжений ограничено по величине некоторым значением, характерным для данного материала. Поэтому именно при малой длине надреза происходит наибольшее изменение отношения радиуса

вершины к длине надреза, что и проявляется в виде роста прочности (залечивания) уже при незначительной термовытяжке. С этим и связано наличие максимума на кривых упрочнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров/ Под ред. Бессонова М.И. Л.: Наука, 1983.
2. Хеллан К. Введение в механику разрушения. М.: Мир, 1988.
3. Bazhenov S. // J. of Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 797.
4. Бартенев Г.М. Прочность и механика разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
5. Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 328.

Effect of Edge Notches on the Strength of Polyimide Films from Pyromellitic Dianhydride and Diaminodiphenyl Ether

V. I. Aleshin, L. A. Laius, and V. E. Smirnova

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The effect of edge notches on the strength of isotropic and uniaxially oriented poly(pyromellitimide) films was investigated. It was shown that edge notches on film specimens lead to the localization of the rupture process, which is displayed as a dramatic decline in the elongation at break of the samples. The extent of localization strongly depends on the supermolecular structure. Uniaxial drawing reduces a hazard from an edge notch at any relative orientation of the notch with respect to the molecular orientation axis. The level of risk is determined by the relative notch length. Hot drawing of a notched specimen at a temperature close to the glass transition point of the polyimide leads to a decrease in the stress concentration at the notch tip, i.e., to the healing of the notch.