

2000-127

На правах рукописи

Аслонова Хосият Махкамовна

**Механизмы разрушения,
долговечности и прочности тонких
полимерных пленок**

(02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Душанбе – 2000

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела и научно-исследовательской лаборатории физики прочности полимеров Таджикского государственного национального университета.

Научные руководители: член-корреспондент АН Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор **КАРИМОВ С.Н.**
доктор химических наук, профессор **НОРМАТОВ И.Ш.**


Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор **ТУЙЧИЕВ Ш. Т.**
кандидат химических наук **АВЛОЕВ А.**
Ведущая организация - Таджикский технический университет им. М.С. Осими.

Защита состоится 19 апреля 2000 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета К.013.02.02 при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: guli@academy.td.silk.org

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 15 марта 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук  **КАСЫМОВА Г.Ф.**

14/Ш-2000 г. ТГНУ. Серия 7. Тираж 100.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время широкое применение полимеров в различных отраслях народного хозяйства выдвигает задачу улучшения свойств материалов и прогнозирования их работоспособности в различных агрессивных средах. Для решения этих задач важное значение приобретает развитие экспериментальных методов оценки прочности и изучения механизмов разрушения полимеров. Указанная проблема одна из актуальных в современной физической химии и механике полимеров. Ее решение в реальных условиях осложняется влиянием на прочность и долговечность полимеров различных внешних факторов: температуры, ионизирующих излучений, поверхностно-активных сред.

Для полимеров характерна сложная дискретная структура на надмолекулярном уровне, зависящая от факторов предистории и технологических особенностей. Связь предистории конкретных параметров структуры с закономерностями разрушения пока еще изучена недостаточно.

Цель работы – исследование механизмов разрушения и особенностей дискретности уровней прочности и долговечности аморфных, кристаллических полимерных пленок.

Научная новизна. Установлено, что надмолекулярная гетерогенность и наличие спектра микродефектов различных размеров определяют дискретность и долговечность тонких полимерных пленок.

Обнаружено, что в отличие от массивных образцов с унимодальным распределением в тонких полимерных пленках и волокнах ($d < 50$ мкм) полимодальное распределение дефектов характеризуется дискретностью прочности и времен долговечности.

Показано существование влияния температуры, радиации, УФ-излучения и пигментов на прочностные состояния полимерных пленок.

Предложена теоретическая модель для расчета предельной прочности полимеров и размеров структурных дефектов. Показана хорошая корреляция теоретических результатов с данными рентгеновской дифракции.

Практическая ценность работы. На базе трех современных подходов к проблеме прочности (механического, кинетического, термодинамического) и на основе современных представлений о структуре полимеров развит структурно-статистический подход. Разработаны методы контроля качества и определения повреждаемости полимерных пленок. Предложены способы для увеличения прочности и светостойкости, рационального модифицирования и прогнозирования работоспособности и эксплуатационной надежности полимеров по данным дискретного спектра прочности и релаксационной спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования статистических свойств прочности и долговечности, состоящие в следующем:

1. Полимеры характеризуются двумя прочностными состояниями: низкопрочным (массивные образцы) и высокопрочным (тонкие пленки). Механизм разрушения массивных и тонких образцов существенно отличается.

2. Наличие дискретного спектра уровней прочности является универсальным явлением, проявляющимся в тонких полимерных пленках. Уровням прочности однозначно соответствуют типы структурных дефектов.

3. Действие различных факторов на уровни прочности сводится к перераспределению образцов, содержащих дефекты между уровнями прочности.

4. В зависимости от масштабно-конструкционных и технологических факторов воздействие среды на уровни прочности различно.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на совещании "Применение полимерных материалов в народном хозяйстве" (Душанбе, 1983), республиканской научно-теоретической конференции молодых ученых и специалистов (Душанбе, 1984), конференции "Проблемы физики прочности и пластичности полимеров" (Душанбе, 1986), республиканской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов (Душанбе, 1987), Международной научно-практической конференции, посвященной памяти А.С.Сулейманова (Душанбе, 1998).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 15 работ в научных журналах, сборниках и материалах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 123 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка литературы из 105 наименований.

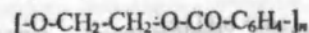
Основное содержание работы.

Глава II. Экспериментальная часть и математические методы обработки результатов.

2.1. Характеристика объектов исследований

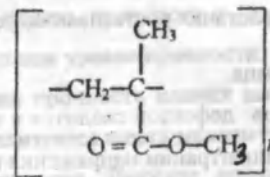
В качестве объектов исследований были выбраны тонкие полимерные пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиметилметакрилата (ПММА). Выбор их был обусловлен хорошей изученностью, широким применением в промышленности и весьма простым строением, что удобно для установления общих закономерностей процесса разрушения.

Полиэтилентерефталат – термопластичный полимер и характеризуется следующими физико-механическими свойствами: температура хрупкости $T_{хр}=183$ К, температура плавления $T_{пл}=418-421$ К, температура стеклования $T_c=343-353$ К. Химическая формула ПЭТФ выглядит следующим образом:



Полимерные пленки из ПЭТФ характеризуются высокой прочностью при растяжении, модулем упругости, ударной вязкостью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении.

Полиметилметакрилат (ПММА) марки СО-95 - некристаллический стеклообразный полимер химического состава:



и характеризуется следующими физико-механическими свойствами:

$T_{xp} = 244 \text{ K}$, $T_{ш} = 363 \text{ K}$, $T_c = 368 \text{ K}$.

2.2. Расчет прочности и размеров дефектов методами механики разрушения

Измерение прочности проводилось на разрывной микромашине в квазистатистическом режиме с автоматической записью диаграммы растяжения со скоростью нагружения $4 \cdot 10^{-2} \text{ Н} \cdot \text{сек}^{-1}$. В наших опытах деформация достигала $\varepsilon = 0.3 \div 0.4$. Для таких значений ε структура пленок существенно не изменяется и для каждого значения ε можно ввести локальный коэффициент μ^* равный

$$\mu^* = \left(\frac{\Delta x}{x} \right) \left(\frac{\Delta L}{L} \right) \quad (1)$$

где L и $x = d < d_0$ в отличие от L_0 и x_0 являются значениями длины и толщины образца.

Интегрируя (1) при $\mu = \mu^*$ и после ряда преобразований можно написать выражение для прочности пленок:

$$\sigma = \sigma_p (1 + \varepsilon)^{2\mu} \quad (2)$$

где $\sigma_p = P/S_0$ (P – разрывная нагрузка).

Принимая $\mu \approx 0.5$, выражение (2) можно написать в виде

$$\sigma = \sigma_p (1 + \varepsilon) \quad (3)$$

Из рассчитанных экспериментальных данных с использованием (3) строятся зависимости $f = \sigma(x)$, где x – воздействующий внешний фактор.

Для определения долговечности пленок нами использовалась формула:

$$\tau = \frac{1}{\alpha \cdot W} \quad \text{или} \quad \tau = \frac{t_p}{\alpha \cdot W} \quad (4)$$

где $W = E \frac{ds}{dt}$ – скорость нарастания растягивающего напряжения, t_p – время до разрыва при испытании образца.

Задача оценки размеров дефектов сводится к определению коэффициентов интенсивности (K_1) и концентрации напряжения (β).

Коэффициент концентрации напряжения определяется как отношение высокого локального перенапряжения σ^* в вершине микротрещины, к номинальному напряжению в образце σ :

$$\beta = \sigma^* \cdot \sigma^{-1}$$

Коэффициент интенсивности (K_1) рассматривается как более общая мера концентрации напряжения:

$$K_1 = c \sigma \sqrt{l_0} \quad (5)$$

В случае одноосного нагружения тонкой бесконечной пластинки с внутренней трещиной, расположенной поперек оси вытяжки

$$c = \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \quad K_1 = \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \cdot \sigma \sqrt{l_0} \quad (6)$$

где l_0 – размер трещины.

Представленные формулы были использованы для расчетов размеров дефектов.

Глава III. Исследование дискретных уровней прочности

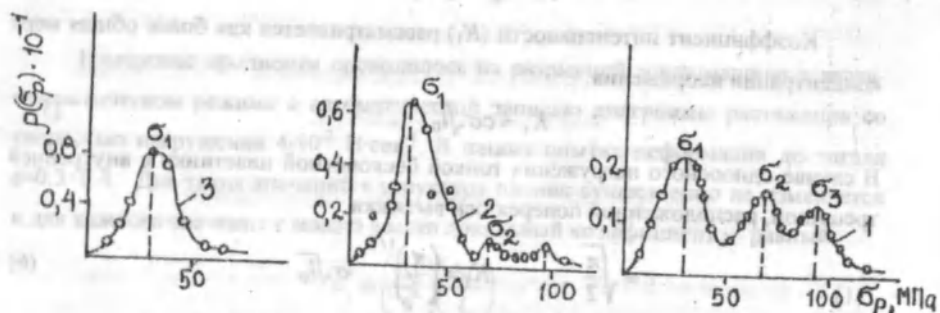
3.1. Дискретный спектр уровней прочности и долговечности аморфных полимерных пленок

Нами исследовались полимерные пленки полиметилметакрилата (ПММА) марки СО-95 толщиной от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ м.

На рис. 1 представлены дифференциальные кривые распределения для трех температур в квазихрупкой области прочности. Из рис. 1 видно, что среднее значение прочности проявляет зависимость от температуры. Для 273 К спектр прочности характеризуется тремя уровнями σ_1 , σ_2 и σ_3 . При 323 К реализуется лишь нижний уровень прочности σ_1 , т.е. все образцы данной серии размещаются на самом низшем уровне прочности.

В хрупком состоянии прочность пленки высока и при 223 К на кривой распределения (рис. 2) реализуется шесть максимумов, соответствующих шести дискретным уровням прочности. Высокая прочность в хрупком состоянии обеспечивается как перераспределением образцов серии из низших на высокие

уровни прочности, так и возрастанием значений самих уровней прочности. Объясняется это тем, что при переходе через T_{xp} происходит переход от индивидуального к групповому разрыву полимерных цепей при элементарном акте разрыва.



1 - 273 К ($\bar{\sigma} = 55$ МПа), 2 - 293 К ($\bar{\sigma} = 37$ МПа), 3 - 323 К ($\bar{\sigma} = 149$ МПа).

Рис. 1 Дифференциальные кривые распределения прочности пленок ПММА при различных температурах.

Дискретным уровням прочности должны соответствовать дискретные уровни долговечности. Характер распределения долговечности серии образцов при $T = 293$ К и различных растягивающих напряжениях свидетельствует о реальном существовании дискретных уровней долговечности σ_i (рис. 3).

Эти уровни при заданной температуре не зависят от величины напряжения и толщины пленок, но число образцов, группирующихся у нижних уровней долговечности, возрастает с увеличением толщины.

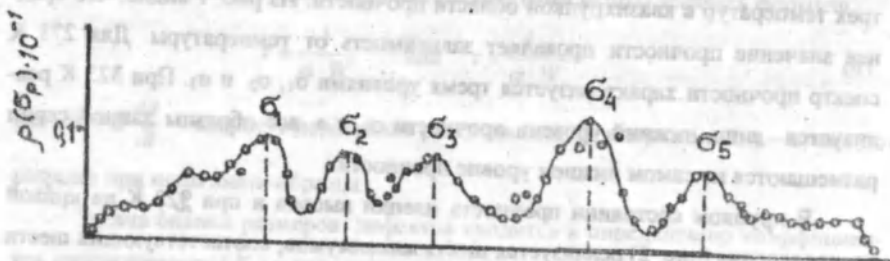


Рис. 2 Дифференциальные кривые распределения разрывного напряжения пленок ПММА при $T = 223$ К.

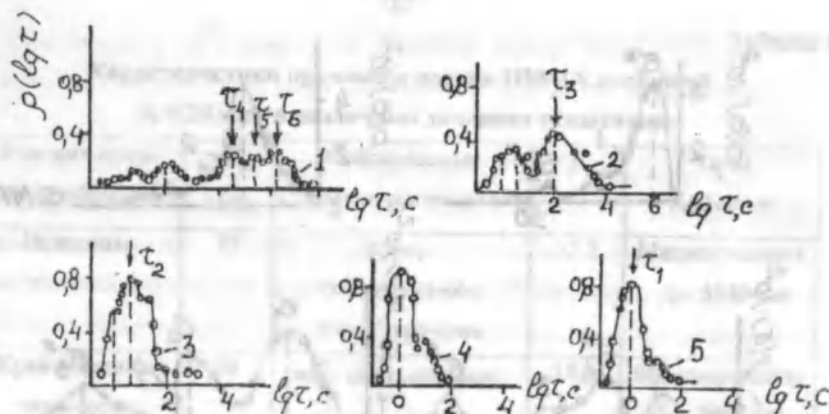


Рис. 3 Дифференциальные кривые распределения долговечности пленки ПММА при 293 К и различных напряжениях.

Нами проводились исследования влияния различных внешних факторов на уровни прочности пленок ПММА. Для этого пленка толщиной $2 \cdot 10^{-5}$ м подвергалась химическому травлению краев, термообработке при 353 К в течение суток, вытяжке до $\lambda = 1.5$ и γ -облучению дозой $2.6 \cdot 10^6$ мКл/кг. Результаты исследований представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, после термообработки кривая распределения прочности практически не изменилась, если сравнивать с кривой 2 на рис. 1. Средняя прочность снизилась от 37 до 26 МПа. После γ -облучения уровень σ_1 , как и в случае термообработки остался неизменным, но отчетливо проявились уровни σ_2 и σ_3 . Средняя прочность возросла от 37 до 57 МПа. Предварительная вытяжка также не приводит к изменению уровня σ_1 , за исключением появления двух более высоких уровней. После химического травления уровень прочности σ_1 снизился 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 существования дискретных уровней прочности следует обратиться к дискретности (микронеоднородности) структуры полимера и дискретности дефектов в виде микротрещин. Спектру дискретных уровней прочности и долговечности соответствует дискретный спектр дефектов в полимере.

Характеристики прочности пленок ПММА толщиной $d_0 = 20$ мкм в различных условиях испытания

Условия испытания образцов	$\bar{\sigma}_p$ МПа	Наблюдаемые уровни прочности	β	Типы Дефектов
Исходные	37	σ_1, σ_2 соответствуют структуре края	52.7	Макротрещины $l_0 = 5340$ нм
Край образцов химически травлен	26	σ_1^* - соответствует структуре края σ_2 - соответствует структуре поверхности	15.8	Макротрещины $l_0 = 5000$ нм
Термообработка	31	σ_1 - соответствует структуре края	52.6	Макротрещины $l_0 = 5340$ нм
Предварительная ориентационная вытяжка	75	$\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_4^*$ σ_2^* - соответствует структуре поверхности σ_4^* - соответствует структуре объема	30.2 12.9	Макротрещины $l_0 = 1705$ нм Микротрещины $l_0 = 708$ нм

3.2. Дискретный спектр уровней прочности и долговечности кристаллических полимерных пленок

Очередной этап исследований был связан с установлением статистических свойств прочности тонких полимерных пленок на примере ПЭТФ. Исследовались пленки ПЭТФ со степенью кристалличности 40–50 % и толщины от $18 \cdot 10^{-6}$ до $15 \cdot 10^{-5}$ м в интервале температур от 223 до 393 К.

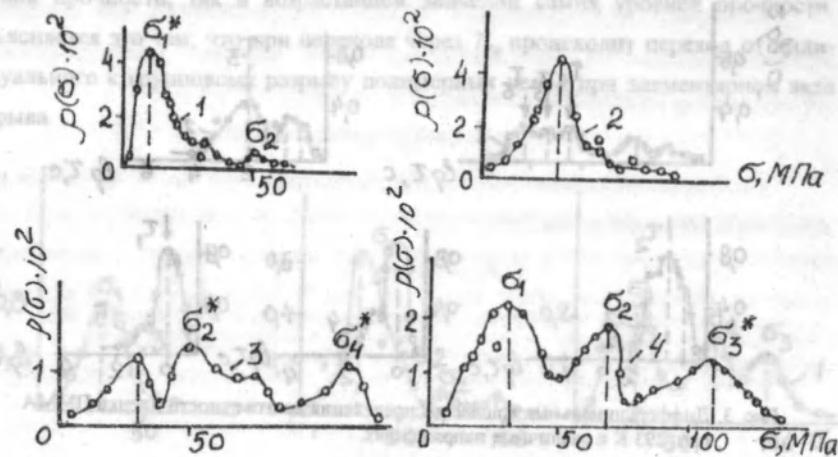


Рис. 4. Кривые распределения разрывного напряжения пленок ПММА при различных обработках: 1 – химическое травление краев образцов; 2 – термообработка при 353 К в течение 24 часов; 3 – предварительная вытяжка $\lambda = 1,5$; 4 – γ -облучение дозой $2,6 \cdot 10^6$ мКл/кг.

В таблице 1 обобщены характеристики прочности пленок ПММА и проявление различных типов дефектов в различных условиях испытания.

На рис. 5 представлены дифференциальные кривые распределения пленок толщиной $18 \cdot 10^{-6}$ м при температурах ниже температуры стеклования и выше ее.

При температуре 393 К наблюдается один максимум, при 363 К – три максимума. Как и в случае ПММА, наблюдается тенденция долговечности у ПЭТФ с повышением температуры переходить от полимодальной к унимодальной кривой распределения. При температуре 293 К на кривой наблюдается пять максимумов, но при более низкой температуре 273 К проявляется один максимум. С дальнейшим понижением температуры до 223 К число максимумов увеличивается до двух.

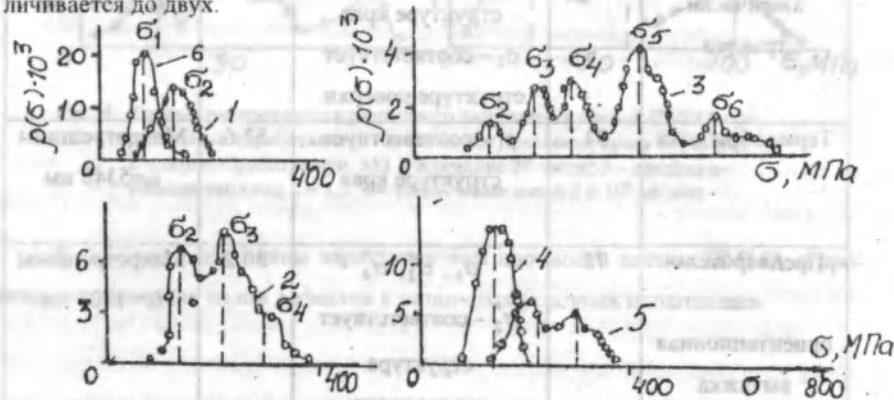


Рис. 5. Кривые распределения разрывного напряжения пленок ПЭТФ толщиной $18 \cdot 10^{-6}$ м при температурах испытания: 1 – 393 К, 2 – 363 К, 3 – 293 К, 4 – 273 К, 5 – 223 К и пленок толщиной $15 \cdot 10^{-6}$ м, 6 – 293 К

При переходе к толстым пленкам ($\sim 15 \cdot 10^{-5}$ м), вместо пяти максимумов (кривая 4), наблюдается один, соответствующий самому низкому уровню прочности σ_1 .

Самым примечательным фактом в этих результатах, как и для аморфных пленок (ПММА), является сохранение абсолютных значений уровней прочности (внутри квазихрупкого механизма разрушения) независимо от условий испытания.

Нами было установлено, что стабильность уровней прочности для кристаллических пленок ПЭТФ, как и в случае аморфных, нарушается при раз-

личных внешних воздействиях: облучении, химическом травлении, термообработке.

Из рис. 6 (кривая 2) видно, что при термообработке пленок толщиной $18 \cdot 10^{-6}$ м в течение 3 часов при $T = 323$ К на кривой распределения наблюдается лишь один низкопрочный уровень $\sigma_1 = 100$ МПа. Это связано с тем, что при термообработке в ПЭТФ дополнительно образуются более опасные дефекты, и увеличивается концентрация микротрещин в пленках.

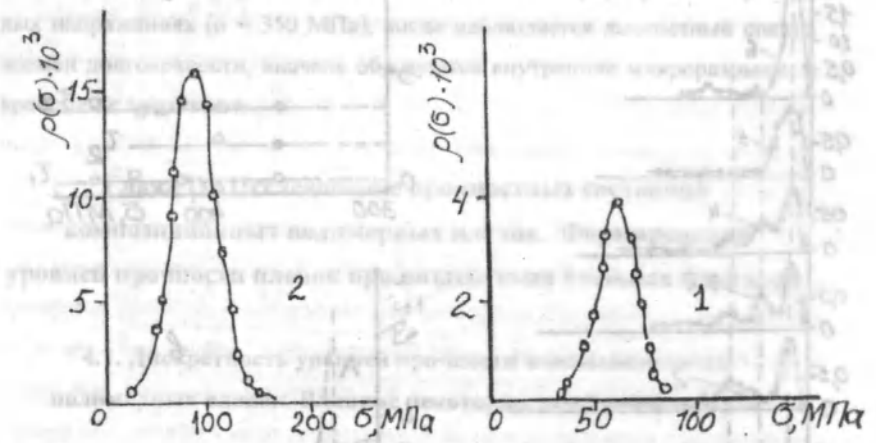


Рис. 6. Кривые распределения прочности пленок ПЭТФ толщиной $18 \cdot 10^{-6}$ м при температуре испытания 293 К: 1 – край образца химически травлен, 2 – образцы после отжига при $T = 323$ К в течение 3 ч.

Химическое травление края образцов приводит к вырождению всех наблюдаемых ранее уровней прочности. В результате этого на кривой распределения проявляется новый низкий уровень при 65 МПа и совпадает со средним значением прочности $\bar{\sigma}$.

3.3. Спектр времен долговечности

Исследовалась пленка ПЭТФ, в основном, толщиной $18 \cdot 10^{-6}$ м, а также $(5.7) \cdot 10^{-5}$ м. Испытывались серии образцов при различных растягивающих напряжениях в интервале 300–500 МПа.

Из рис. 7 (б) следует, что в соответствии с уравнением долговечности коэффициенты u_0 и $\gamma = v_A \beta$ для исследуемого полимера соответственно равны 200 кДж/моль и $(4.3 \pm 4.6) \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$.

Для ПЭТФ температура хрупкости $T_{xp} = 183 \text{ К}$, значит, в наших исследованиях имеем дело не с хрупким, а квазихрупким разрушением.

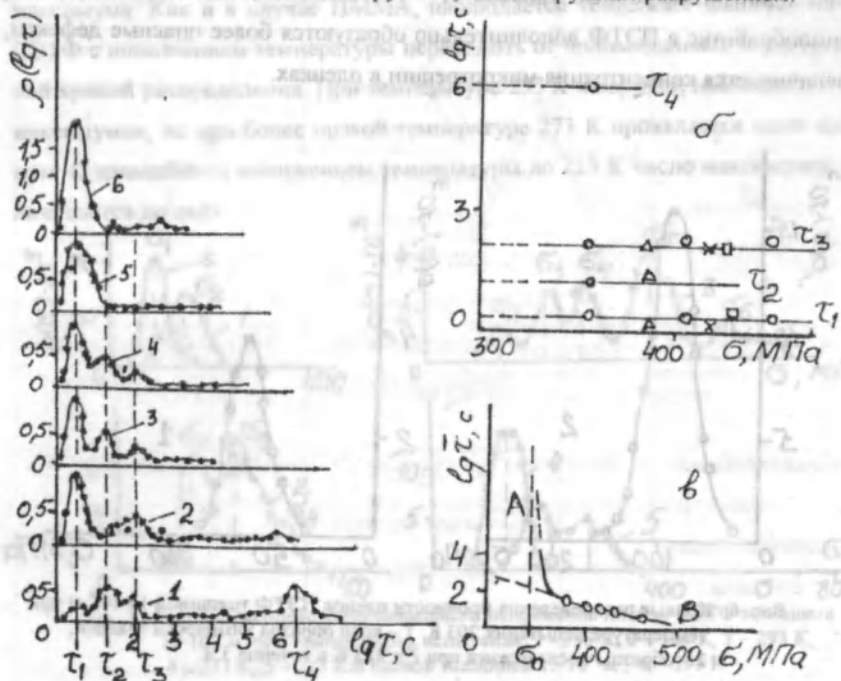


Рис. 7. Кривые распределения долговечности пленок ПЭТФ при различных растягивающих напряжениях (а) и результаты построения по этим данным зависимости $\lg \tau - \sigma$ (б) и $\lg \tau - \sigma$ (в).

Из рис. 7 видно, что при 293 К для наименьшего напряжения $\sigma = 352 \text{ МПа}$ наблюдается четыре максимума, соответствующих четырем уровням долговечности $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$. Для $\sigma = 456 \text{ МПа}$ наблюдается практически один максимум, соответствующий уровню τ_1 . Самое удивительное заключается в том, что положение максимумов, а, следовательно, и уровни долговечности практически не зависят от приложенного напряжения (рис. 7 а, б).

Таким образом, тонкие пленки ПЭТФ, характеризуются четырьмя уровнями долговечности, которые соответствуют четырем типам дефектов в образцах.

Спектр слабых и прочных мест в структуре (в объеме, на поверхности и на краях образца-полоски), возникающих при вырезке, определяет долговечность материала. Наблюдением процесса испытания нагруженных пленок при больших напряжениях ($\sigma = 456 \text{ МПа}$) под микроскопом можно заметить быстрое образование краевых микроразрывов. При малых напряжениях ($\sigma = 350 \text{ МПа}$), когда наблюдается дискретный спектр времен долговечности, вначале образуются внутренние микроразрывы, а краевые не возникают.

Глава IV. Исследование прочностных состояний композиционных полимерных пленок. Формирование уровней прочности пленок при воздействии внешних факторов.

4.1. Дискретность уровней прочности композиционных полимерных пленок. Влияние некоторых внешних факторов

Исследовались ударопрочные полистиролы (композиции из полистирола и добавки каучука) марки УПС-475К.

Для выявления дискретных уровней прочности варьировались условия проведения опыта – образцы подвергались предварительному воздействию температуры, ориентации, УФ- и γ -облучению на воздухе и добавками пигментов.

Кривые распределения прочности пленок УПС-475К приведены на рис. 8. Видно, что для исходных неориентированных пленок наблюдается четыре уровня прочности: $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$. Среднее значение разрывного напряжения $\bar{\sigma} = \sigma_3 = 16 \text{ МПа}$, а наименее вероятное $\sigma_w = \sigma_2 = 11.5 \text{ МПа}$.

При предварительном термическом обжиге пленок в течение суток при температуре близкой к размягчению полимера ($T_{sp} = 363 \text{ К}$) в материале появляются дополнительные опасные дефекты (рис. 8 кривая 2).

приводящие к вырождению уровня σ_4 . Это приводит к увеличению относительной доли образцов, приходящихся на низшие уровни прочности. Наибольшее количество образцов распределяется на уровень σ_1 , соответствующий краевым дефектам, т.е. роль структуры края образцов при термообработке усиливается.

Предварительная ориентация пленок приводит к залечиванию грубых краевых дефектов (рис. 8, кривая 3), что обуславливает выявление новых, высших уровней прочности ($\sigma_5 - \sigma_9$). Из рис. 8 видно, что при вытяжке на 150% число образцов снизилось не только на самом низшем, но и на других промежуточных уровнях (об этом свидетельствует снижение высоты $\rho(\sigma_i)_{\max}$ для $i = 2, 3, 4$). За счет такого перераспределения образцов среднее разрывное напряжение увеличилось до $\bar{\sigma} = 32$ МПа, а σ_w до 26 МПа.

Пигментация УПС-475К голубым красителем марки "Б" приводит к увеличению σ_w на 6 МПа и гибели уровней σ_1, σ_2 . У пигментированных пленок наблюдается два уровня σ_3 и σ_4 относящиеся к объему материала. При пигментации произошла как бы "перекачка" дефектов с края и поверхности образцов в объем. Это и понятно, если вспомнить, что краситель диспергирован не только на поверхности, но и в объеме. На поверхности он оказывает эффект залечивания, а в объеме, пластифицирующее действие, увеличивает дефектность, в результате вероятность разрушения по объему увеличивается.

При облучении пленок УПС-475К УФ-светом также наблюдается картина гибели уровней прочности (рис. 9, кривая 3). На кривой распределения реализуется два максимума, соответствующих уровням прочности σ_1 и σ_3 (низкопрочное и высокопрочное состояния). Процессы окислительной деструкции в поверхностном слое в условиях фотостарения приводят к сильному повреждению пленок и образованию дефектов, степень опасности которых соизмерима с опасностью дефектов структуры края. Максимум, соответствующий уровню прочности σ_3 на кривой распределения остается без изменения, так как кванты УФ-света не проникают в объем материала.

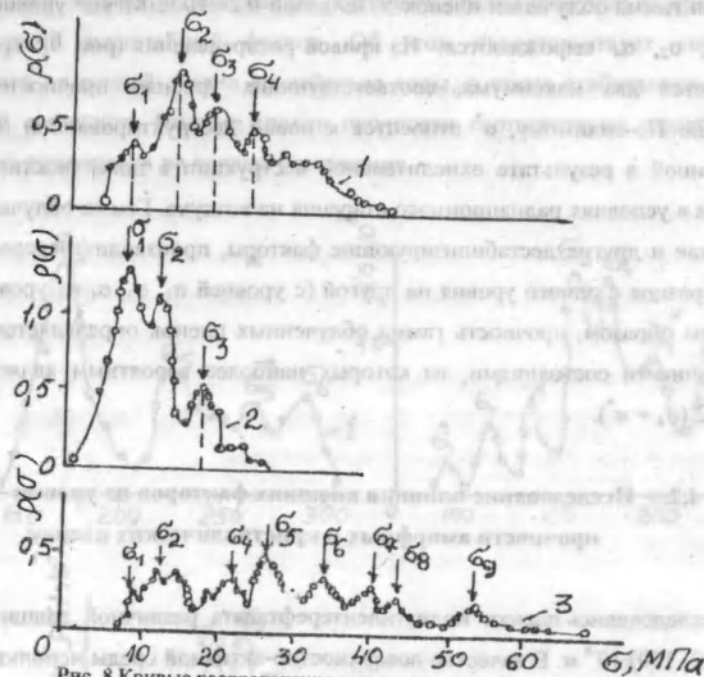


Рис. 8. Кривые распределения прочности пленок ударпрочного полистирола марки 475К толщиной 0.025 мм

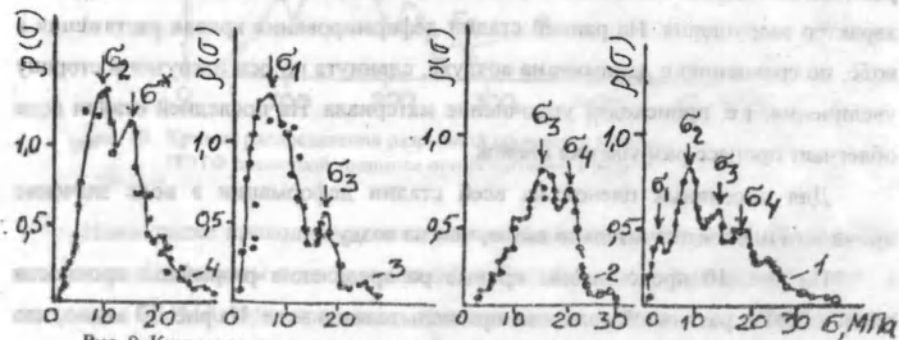


Рис. 9. Кривые распределения прочности УПС-475К: 1 - исходные образцы, 2 - пигментированные красителем голубым марки "Б", 3 - УФ-облучения в течение 50 часов, 4 - γ -облучения дозой $0.26 \cdot 10^7$ мкКл/кг

Нами установлено, что в случае внесения в полимер добавок (пигментов), фотоокислительная деструкция протекает менее интенсивно.

При гамма-облучении пленок УПС дозой $0.26 \cdot 10^7$ мКл·кг⁻¹ уровни прочности σ_1 , σ_2 , σ_4 вырождаются. На кривой распределения (рис. 9, кривая 4) наблюдается два максимума, соответствующих уровням прочности σ_2 и $\sigma^* = 14$ МПа. По-видимому, σ^* относится к новой деструктурированной области, образованной в результате окислительной деструкции в поверхностном слое полимера в условиях радиационного старения на воздухе. Гамма-облучение образцов, как и другие дестабилизирующие факторы, производит перераспределение образцов с одного уровня на другой (с уровней σ_1 , σ_3 , σ_4 на уровни σ_2 и σ^*). Таким образом, прочность гамма облученных пленок определяется двумя низкопрочными состояниями, из которых наиболее вероятным является состояние 2 ($\sigma_2 = \sigma^*$).

4.2. Исследование влияния внешних факторов на уровни прочности аморфных и кристаллических пленок.

Исследовались пленки полиэтилентерефталата различной толщины: (3; 18; 22; 150) $\cdot 10^{-6}$ м. В качестве поверхностно-активной среды использовалась вода, в которой исследуемый полимер не растворяется и не набухает. Кривые растяжения пленок показывают, что они в воде проявляют квазихрупкий характер разрушения. На ранней стадии деформирования кривая растяжения в воде, по сравнению с данными на воздухе, сдвинута по оси нагрузки в сторону увеличения, т.е. происходит упрочнение материала. На последней стадии вода облегчает процесс разрушения пленок.

Для массивных пленок на всей стадии деформации в воде значение прочности пленок значительно выше, чем на воздухе.

На рис. 10 представлены кривые распределения разрывной прочности пленок ПЭТФ различной толщины при испытании в воде. Из рис. 10 видно, что в зависимости от толщины пленок, кривые распределения прочности сильно различаются. В тонких пленках (в пределах испытанных толщин от $3 \cdot 10^{-6}$ до $22 \cdot 10^{-6}$ м) количество высоких уровней уменьшается.

На основе проведенных исследований нами установлено, что в тонких пленках, на ранних стадиях воздействия среды, преобладает статистический

масштабный эффект прочности. На последней стадии разрушения преобладает структурный масштабный фактор. Об этом свидетельствует упрочнение материала на ранней стадии воздействия воды, а также стабильность низших уровней прочности. Низшие уровни прочности соответствуют ранней стадии развития разрушения на кривых растяжения.

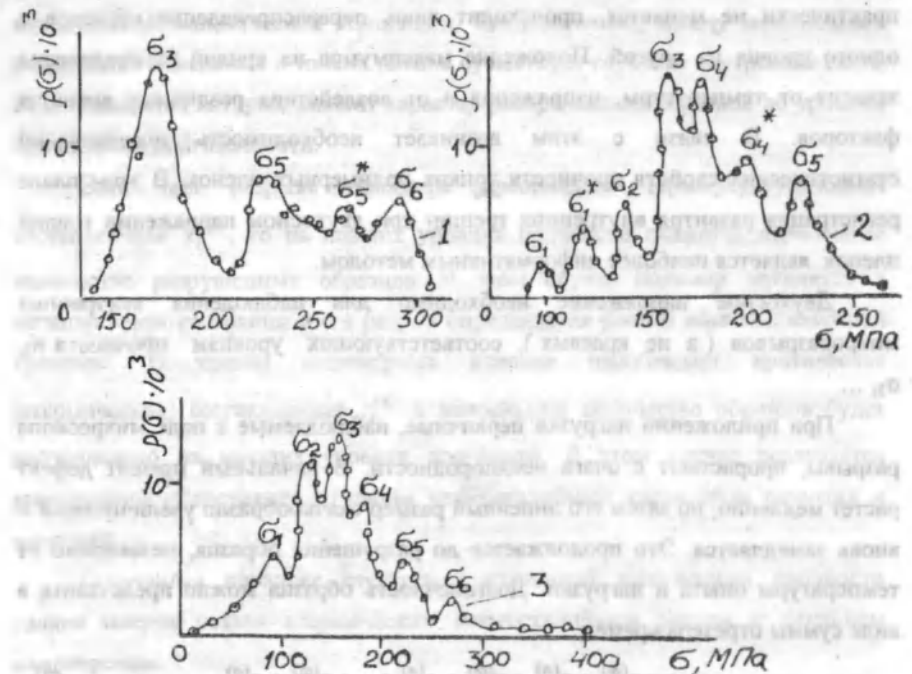


рис. 10. Кривые распределения разрывной прочности пленок ПЭТФ различной толщины при испытании в воде.

Нами также проводились исследования процессов старения полимерных пленок под действием теплоты и диффузионной среды. Установлено, что в пленках ПММА при хранении, независимо от времени и температуры происходит вырождение уровней прочности. Вырождение уровней прочности происходит из-за появления более опасных дефектов, образующихся, очевидно, из-за процессов окислительной деструкции.

4.3. Долговечность и механизм разрушения полимерных пленок.

Тонкие полимерные пленки группируются около отдельных значений прочности, названных дискретными уровнями прочности или долговечности.

При изменении внешних факторов положение уровней прочности практически не меняется, происходит лишь перераспределение образцов с одного уровня на другой. Положение максимумов на кривой распределения зависит от температуры, напряжения и от воздействия различных внешних факторов. В связи с этим возникает необходимость исследований статистических свойств прочности тонких полимерных пленок. В этом плане регистрация развития внутренних трещин при двухосном напряжении тонких пленок является наиболее информативным методом.

Двухосное напряжение необходимо для наблюдения внутренних микроразрывов (а не краевых), соответствующих уровням прочности σ_2 , σ_3 , ...

При приложении нагрузки первичные, наблюдаемые в поле микроскопа разрывы, прорастают с очага неоднородности. В начальный момент дефект растет медленно, но затем его линейный размер скачкообразно увеличивается и вновь замедляется. Это продолжается до разрушения образца, независимо от температуры опыта и нагрузки. Долговечность образца можно представить в виде суммы отрезков времен:

$$\tau = \tau_1^{(\phi)} + \tau_1^{(a)} + \tau_2^{(\phi)} + \tau_2^{(a)} + \dots + \tau_i^{(\phi)} + \tau_i^{(a)} \quad (7)$$

где $\tau_i^{(\phi)}$ - флуктуационная составляющая (время жизни i -той трещины),

$\tau_i^{(a)}$ - атермическая, или критическая (время скачка, роста или слияния двух i -х трещин в более крупную трещину).

Большая часть долговечности образца приходится на формирование дефекта (уровня прочности) термофлуктуационным путем, а большая часть длины трещины растет скачкообразно с критической скоростью и не зависит от температуры и напряжения. Таким образом, внутренние дефекты тонких полимерных пленок развиваются многостадийно и практически атермически, т.е. уровни прочности стабильны и не реагируют на изменения напряжения и тем-

пературы, а формирование уровней дефектов происходит термофлуктуационным путем.

Если в выражении (7) члены $\tau_2^{(a)} + \dots + \tau_i^{(a)} = 0$, то оно перейдет в обычное кинетическое уравнение долговечности. Тогда мы будем иметь дело с ростом обычной сквозной краевой трещины, с ее описанием в рамках классической кинетической концепции. Следовательно, между механизмами разрушения массивных и тонких пленок существует глубокая внутренняя связь, от соотношения которых зависит характер распределения образцов по уровням прочности и долговечности.

Если при разрыве полимера преобладает термофлуктуационная составляющая $\tau_i^{(\phi)}$, то на низших уровнях прочности окажется наибольшее количество разрушенных образцов. В этом случае полимер находится в низкопрочном состоянии и его разрыв определяется ростом обычной сквозной трещины. В тонких полимерных пленках преобладает критическая (атермическая) составляющая $\tau_i^{(a)}$ и наибольшее количество образцов будет распределено на высших уровнях прочности. В этом случае реализуется высокопрочное состояние со своим многостадийным характером развития и слияния.

Кажущийся парадокс отсутствия временной зависимости прочности тонких пленок связан атермическим многостадийным ростом и слиянием микротрещин.

ВЫВОДЫ

1. Исследование закономерностей разрушения тонких полимерных пленок позволило обнаружить дискретность прочности и долговечности, связанную с надмолекулярной гетерогенностью и наличием спектра микродефектов различных размеров.

2. Установлено существование двух прочностных состояний: низкопрочное (массивные образцы) с унимодальным распределением дефектов, и высокопрочное (тонкие полимерные пленки и волокна $d_0 < 50$ мкм), с по-

лимодалным распределением дефектов, характеризующееся дискретным спектром прочности и времен долговечности.

3. Установлено, что в отличие от массивных образцов механизм разрушения тонких полимерных пленок – термофлуктуационное формирование уровневых дефектов и их атермического многостадийного роста и слияния.

4. Обнаружено существенное влияние температуры, радиации, УФ-излучения и пигментов на прочностные состояния полимерных пленок.

5. Теоретические расчеты предельной прочности полимеров и размеров структурных дефектов показали, что расчеты дефектов методами механики разрушения хорошо коррелируют с данными рентгеновской дифракции.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Сармина В.И., Цой Б., Аслонова Х.М. Влияние энергетических воздействий на физико-механические свойства хлопковых волокон, обработанных микроэлементами // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. 1985.-Т.98, № 4. С. 20-25.
2. Coj B., Karimov S.N., Asloнова Ch.M. Lukaschov A.B. Discrete Festigkeits und Lebensdauerpectum von Polymethylmethachylat-Filmen und Rolaxation sers chunangen// Acta – Polimerica, 1986, Bd 37, № 3, P. 353-361.
3. Каримов С.Н., Цой Б., Аслонова Х.М. Дискретный спектр прочности полимерных пленок // В кн.: «Проблемы старения и стабилизации полимеров». – Душанбе, Дониш, 1986. С. 99.
4. Цой Б., Каримов С.Н., Аслонова Х.М. Природа и закономерности разрушения тонких полимерных пленок // В кн. «Полимеры в решении продовольственной программы». - Душанбе, Ирфон, 1984, С. 94-106.
5. Цой Б., Каримов С.Н., Аслонова Х.М. Влияние γ – облучения, УФ – света и пигмента на уровни прочности ударопрочного полистирола (УПС) // Механика композиционных материалов. – 1983, № 1, С. 170.
6. Цой Б., Аслонова Х.М., Каримов С.Н. Способ повышения механической прочности пленок ударопрочного полистирола // Применение полимерных

материалов в народном хозяйстве. Материалы совещания.- Душанбе, Дониш, 1983, С.8.

7. Аслонова Х.М., Цой Б. Релаксационная и статистическая природа разброса прочности полимерных пленок // Тезисы докладов Респуб. научно-практич. конфер. молодых ученых и специалистов – Душанбе, 1987. С. 6.
8. Цой Б., Аслонова Х.М. Воспроизводимость результатов определения уровней прочности полимерных пленок // Докл.АН ТаджССР.-1986, № 12. С. 736-738
9. Аслонова Х.М., Мамич Н.П. Влияние поверхностно-активных сред на уровни прочности и дефекты полимерных пленок // Тезисы докл. Респуб. межведомственного семинара-совещания «Переработка, деструкция и стабилизация полимерных материалов». – Душанбе, Ирфон, 1983. Ч. 2. С. 79-82.
10. Аслонова Х.М., Полишук М.Г., Цой Б. Релаксационные переходы и дискретный спектр прочности пленок полиметилметакрилата // Республ. Научно-теор.конф. молодых ученых и специалистов. –Душанбе,1985.Ч. 1.С.22-24.
11. Аслонова Х.М., Каримов С.Н., Цой Б. Прочностные свойства, структура и дефекты аморфных полимеров //Тезисы конф. «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров». – Душанбе, 1986. С. 93.
12. Каримов С.Н., Цой Б., Аслонова Х.М. Дискретный спектр прочности полимерных пленок // В сб.: Проблемы старения и стабилизации полимерных материалов.-Душанбе, 1986. С. 99.
13. Аслонова Х.М., Шерматов Н., Норматов И.Ш. Дискретный спектр уровней прочности аморфных полимерных пленок // Рук. Деп. в НПИЦентре. Вып. 1. № 11 (1988), 1995
14. Аслонова Х.М., Шерматов Н., Норматов И.Ш. Исследование влияния внешних воздействий на прочностные состояния композиционных полимерных пленок // Рук. Деп. в НПИЦентре. Вып. 1. № 12 (1989), 1995.
15. Аслонова Х.М. О влиянии гамма – облучения, УФ – света и пигмента на уровни прочности ударопрочного полистирола УПС // Материалы международной научно – практической конференции «Химия и проблемы экологии» – Душанбе. 1998. С. 140.

Ag-