

Прочность полимеров

- Прочность – свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений.
- Для оценки предельного разрушения, которое может выдержать полимер без разрушения рассчитывают теоретическую прочность.

- В полимерах прочность, определенная экспериментально как напряжение, вызывающее разрушение образца при растяжении, сжатии, сдвиге и т. п., во много раз меньше ее теоретического значения. Это различие из-за наличия реальной структуры дефектов.

Поверхностные дефекты

- В вершине дефекта концентрируются дополнительные внутренние перенапряжения (наиболее опасны острые вершины).
- Перенапряжения инициируют рост трещины, что приводит к разрушению образца.

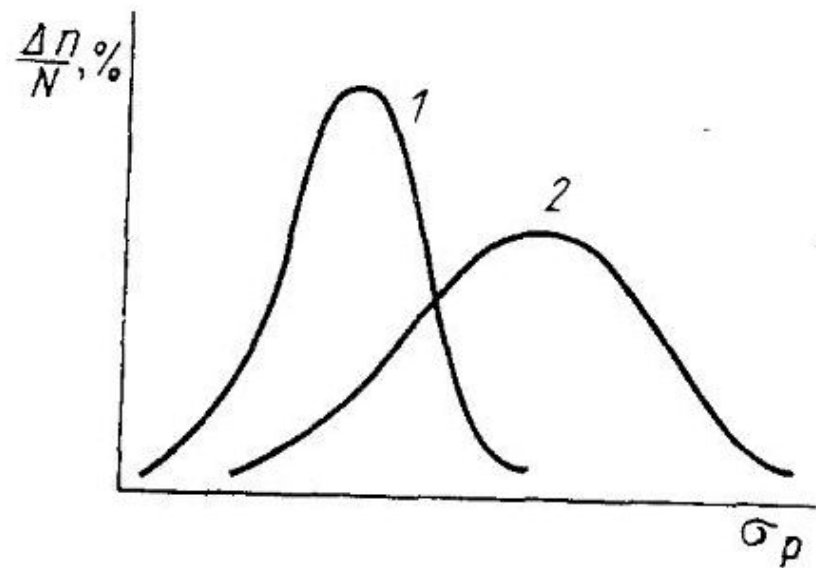


Рис. 13.2. Кривые распределения значений прочности:

1 — волокон большого диаметра; 2 — очень тонких волокон

- Чем тоньше образец, тем меньше площадь его поверхности, и значит меньше вероятности нахождения на ней дефекта.

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

- Для деформирования образца к нему подводится механическая энергия, которая накапливается в образце в виде энергии упругости. Если энергии достаточно для разрушения образца, то на наиболее опасном микродефекте зарождается трещина, которая затем разделяет образец на части (магистральная).

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

- Энергия тратится на:
 - 1) Образование новой поверхности,
 - 2) Перемещение структурных элементов на пути движения трещины (рассеяние энергии за счет внутреннего трения)

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

Теория Гриффита – теория разрушения материалов, в которых энергия разрушения идет только на образование новой поверхности (наименьшие деформации приводящие к разрушению полимеров наблюдаются при переходе из стеклообразного в хрупкое состояние).

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

- Прочность в теории хрупкого разрушения задается:

$$\sigma_p = \left(\frac{2\alpha E}{\pi l_0} \right)^{1/2}$$

- Где α – удельная энергия той поверхности, которая возникла при разрыве; E – модуль упругости (модуль Юнга); l_0 – длина
- Описывает влияние дефекта на прочность.

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

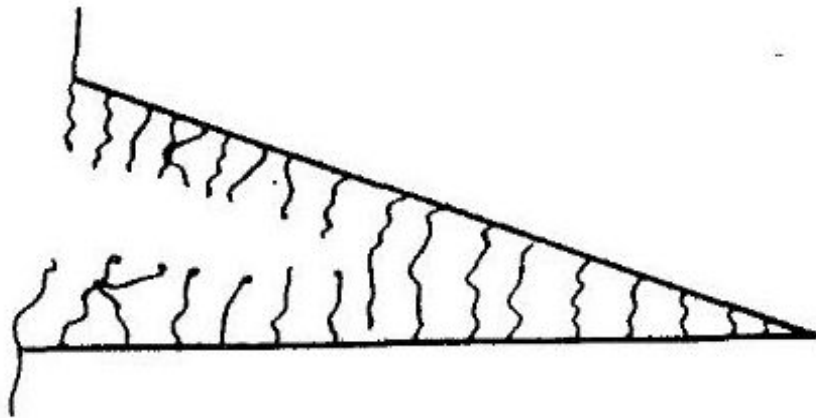


Рис. 13.3. Строение микротрещины, заполненной ориентированными сегментами полимера:

показано начало роста трещины, разрывающей ориентированные молекулы внутри микротрещины

- Основной вид деформации в вершине трещины – вынужденно-эластическая деформация (в микрообъеме наблюдается перемещение сегментов и их разрушение).

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

- **Микротрещина** - трещина, в основном заполненная ориентированными сегментами полимера в результате вынужденно-эластической деформации в микрообъеме.
- Микротрещина при нагревании может релаксировать, при исчезновении вынужденно-эластической деформации «залечивается».

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

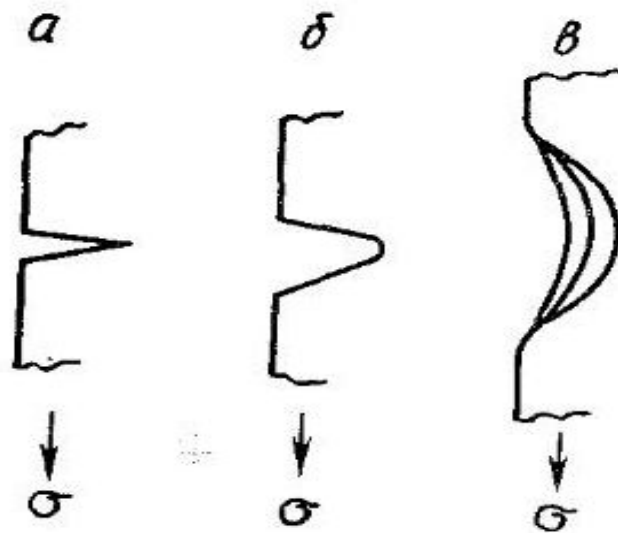


Рис. 13.4. Постепенное уширение устья трещины в эластомере и скругление ее вершины (а, б); образование тяжей на поздней стадии растяжения перед разрывом (в)

Полимеры в высокоэластическом состоянии к моменту разрушения достигают значительной деформации. а) первоначальная трещина с острой вершиной, б) трещина «раскрывается», но не растет (из-за низкого модуля эластомера по сравнению с модулем

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

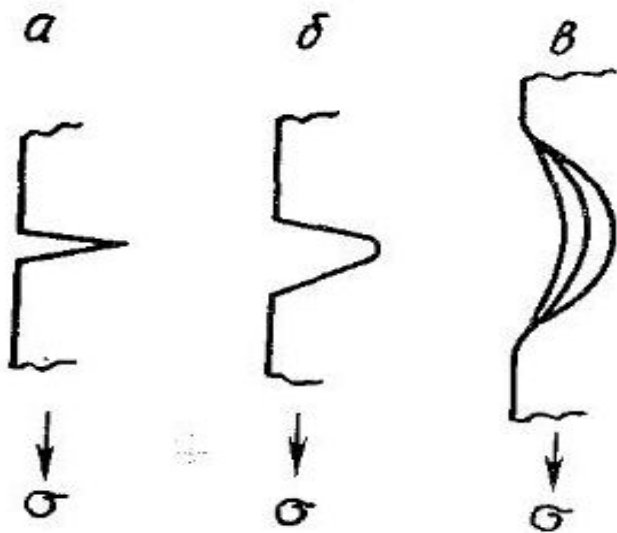


Рис. 13.4. Постепенное уширение устья трещины в эластомере и скругление ее вершины (а, б); образование тяжей на поздней стадии растяжения перед разрывом (в)

в) перенапряжение в вершине трещины обуславливает возникновение там дополнительной деформации.

Перенапряжения частично релаксируют, а полимер в вершине трещины дополнительно ориентируется.

в

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

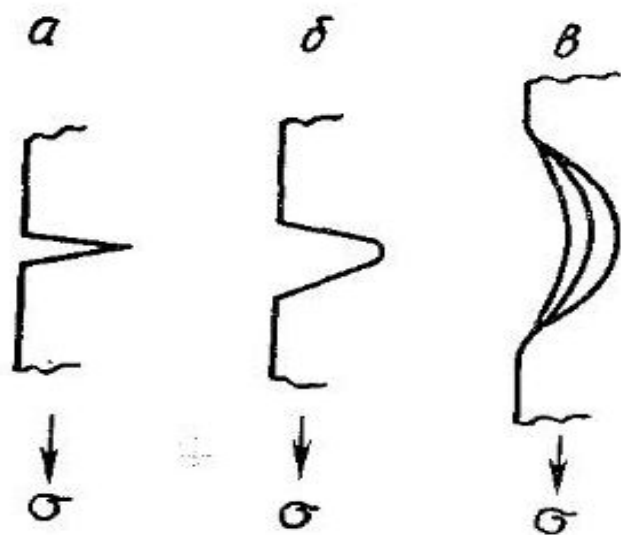


Рис. 13.4. Постепенное уширение устья трещины в эластомере и скругление ее вершины (а, б); образование тяжей на поздней стадии растяжения перед разрывом (в)

- Постепенное разрушение ориентированных тяжей в вершине эластомера продолжается до тех пор пока напряжение не достигнет критического значения, достаточного для прорастания магистральной трещины.

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

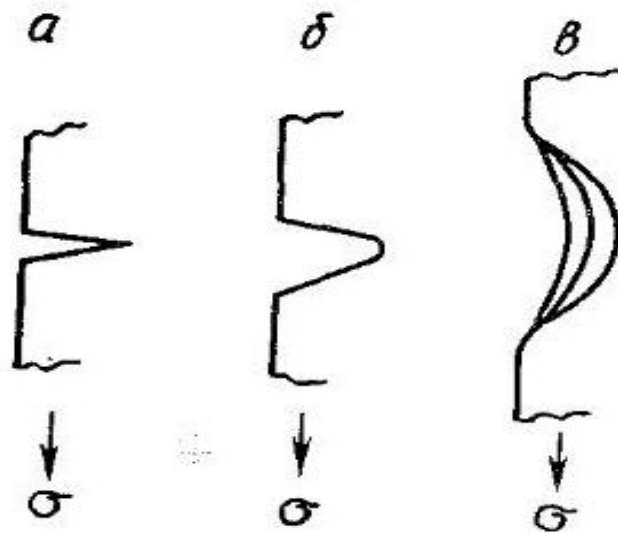


Рис. 13.4. Постепенное уширение устья трещины в эластомере и скругление ее вершины (а, б); образование тяжей на поздней стадии растяжения перед разрывом (в)

Разрушение эластомеров происходит в ориентированном состоянии, когда удлинение при разрыве достигает сотен процентов.

К моменту разрыва полимер имеет измененную в процессе деформации надмолекулярную структуру.

Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.

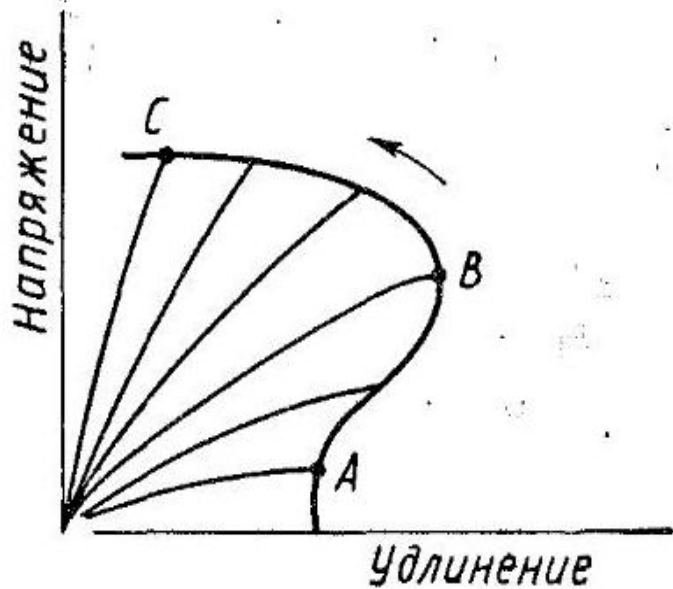


Рис. 13.5. Диаграмма (огибающая разрывов), показывающая зависимость хода кривой σ — ε от температуры или скорости деформации:

кривая ABC соединяет точки, в которых кривые σ — ε оканчиваются разрушением образца. Стрелкой показано направление увеличения скорости деформации или уменьшения температуры

С ростом скорости растяжения (или снижения температуры) темп нарастания прочности резко замедляется из-за снижения способности к ориентации.

При достижении скорости деформации более 1000% в секунду прочность понижается (из-за неспособности к ориентации).

Кривая напряжение-деформация пластического материала

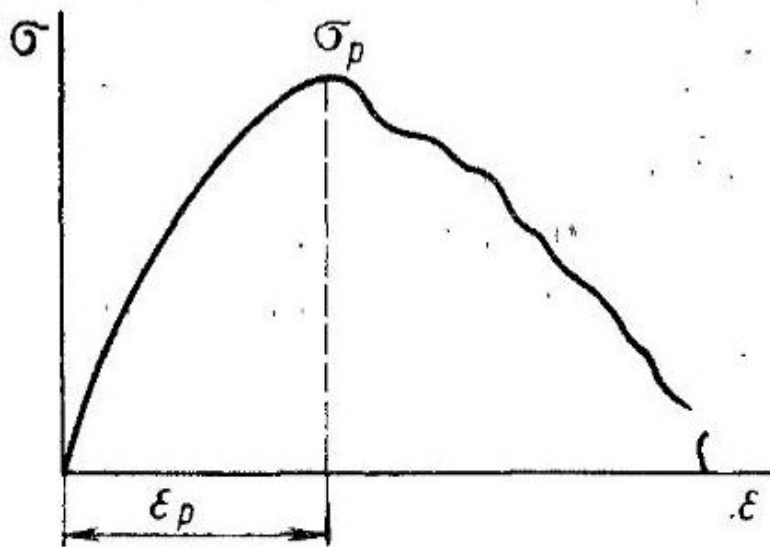


Рис. 13.6. Кривая напряжение — деформация для пластичного материала

- Напряжение растет до максимума (происходит разрушение надмолекулярной структуры формируется шейка).
- Эффект ориентации в шейке невелик. Вязкая деформация приводит к релаксации упругих напряжений и свертыванию макромолекул.

Кривая напряжение-деформация пластического материала

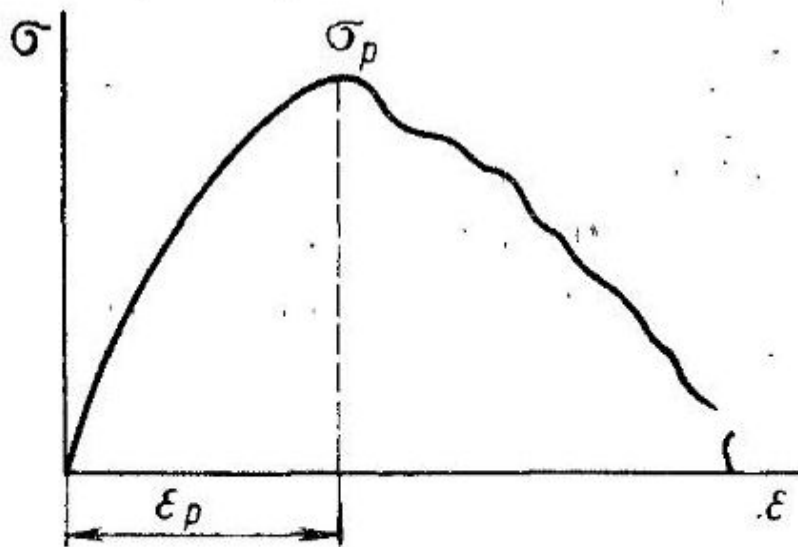


Рис. 13.6. Кривая напряжение — деформация для пластического материала

Образование шейки приводит не к упрочнению, а к резкому падению напряжения и разделению образца. При пластическом разрушении величина предела текучести совпадает с прочностью.

Распространение трещины в высокоориентированном полимере

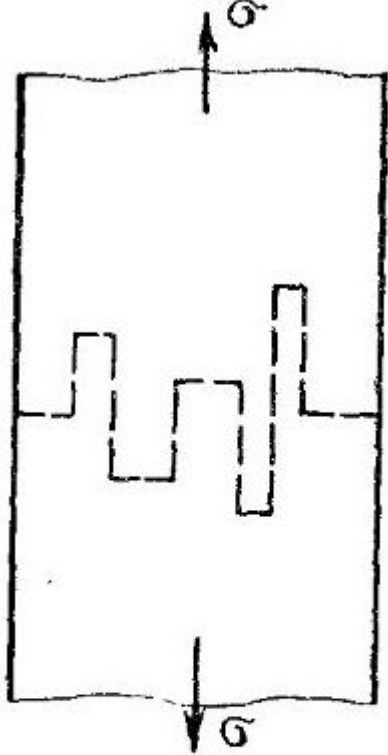


Рис. 13.7. Распространение трещины в высокоориентированном полимере

- В высокоориентированном полимере большое сопротивление разрастанию трещин поперек образца и низкое сопротивление разрастанию продольных трещин.
- Трещина постоянно меняет направление роста.

Кинетическая теория прочности

- Опыты показывают, что для разрушения образца не всегда необходимо достигнуть критического значения напряжения.
- Полимерный материал можно охарактеризовать **долговечностью** – временем, в течение которого он не разрушается под действием заданного напряжения.

Кинетическая теория прочности



Рис. 13.8. Схема, поясняющая термофлуктуационный разрыв химических связей в напряженном полимере. Разрыв пружины происходит между теми шарами, колебания которых направлены в противоположные стороны

- Приложено внешнее напряжение к системе шаров, соединенных пружинами (каждый шар колеблется). Напряжение меньше, чем прочность пружин. Направления колебания шаров неупорядочены.

Кинетическая теория прочности



Рис. 13.8. Схема, поясняющая термофлуктуационный разрыв химических связей в напряженном полимере. Разрыв пружины происходит между теми шарами, колебания которых направлены в противоположные стороны

- Может возникнуть ситуация когда шары будут двигаться в разные стороны с максимальным ускорением. Это вызовет дополнительное напряжение и вместе с внешним может превысить прочность пружины.

Кинетическая теория прочности

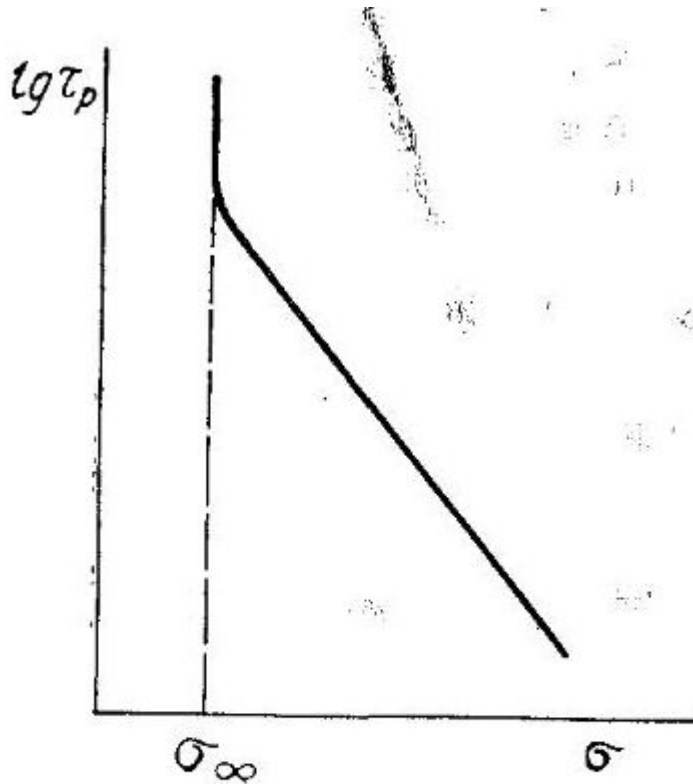
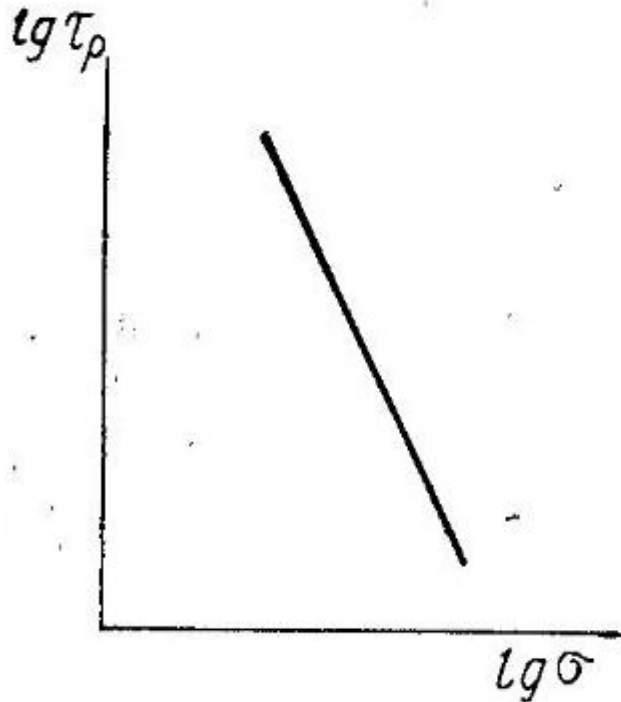


Рис. 13.10. Схема, показывающая наличие безопасного напряжения

- Можно подобрать значение напряжения, при котором разрушение полимера не будет ускоряться – **безопасное напряжение**. При таком напряжении долговечность напряженного и ненапряженного полимеров одинаковы.
- Кривая долговечности меняет ход.

Кинетическая теория прочности



- Для эластичных пространственно сшитых полимеров:

$$\tau_p = B\sigma^{-b}$$

$$\tau_p = B_0\sigma^{-b}e^{U/kT}$$

Рис. 13.11. Зависимость долговечности от напряжения для эластичных полимеров

Кинетическая теория прочности

- **Кинетическая теория прочности:**

разрушения в напряженном полимере, как результат постепенной термомеханодеструкции макромолекул накапливаются до тех пор пока не создадутся условия, обеспечивающие разрушение всего образца.

Кинетическая теория прочности

- Чем больше напряжение, действующее на образец, тем больше вероятность разрыва связей при данной температуре. При повышении температуры и одинаковых напряжениях вероятность разрыва связей больше.

- Формула:
$$\tau_p = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}}$$

Кинетическая теория прочности

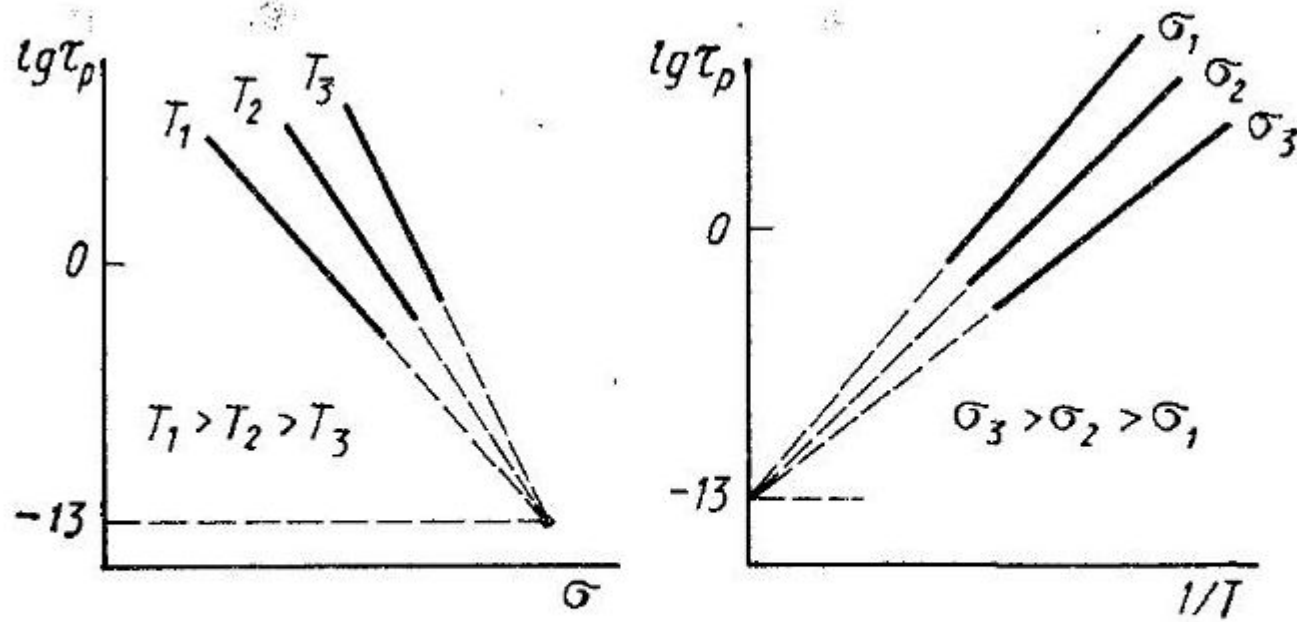


Рис. 13.9. Зависимость долговечности τ_1 от напряжения при разных температурах и от обратной температуры ($1/T$) при разных напряжениях

Влияние структуры полимера и условий испытания на прочность

- **Молекулярная масса.** С ростом ММ в полимере возникает и совершенствуется флуктуационная сетка. Это приводит к увеличению поглощения энергии при деформации в момент роста трещины. Прочность увеличивается с ростом ММ до предела формирования надмолекулярной структуры, затем меняется незначительно.

Влияние структуры полимера и условий испытания на прочность

- **Полярность полимеров.** Увеличение межмолекулярного взаимодействия в целом приводит к росту прочности. Однако количественные оценки затруднительны, так как вместе с полярностью меняется молекулярная масса, кристалличность...

Влияние структуры полимера и условий испытания на прочность

- **Ориентация макромолекул.**

Ориентация приводит к увеличению прочности в направлении ориентации и снижению ее в поперечном направлении (для увеличения прочности - ориентируют в двух перпендикулярных направлениях).

Влияние структуры полимера и условий испытания на прочность

- **Надмолекулярная структура.**

Увеличение размеров кристаллических образований, при неизменной общей степени кристалличности приводит к снижению деформируемости полимера.

Влияние структуры полимера и условий испытания на прочность

- **Густота пространственной сетки.** В эластомерах прочность растет по мере увеличения густоты пространственной сетки. После достижения оптимальной густоты прочность снижается из-за ограничения подвижности молекулярных цепей.

Влияние структуры полимера и условий испытания на прочность

- **Температура и скорость деформации.**
С ростом деформации или при понижении температуры прочность увеличивается, а разрывное напряжение проходит через максимум.

Динамическая усталость полимеров

- **Динамическая усталость полимера** – снижение его прочности под действием многократных периодических нагрузок или деформаций.

Динамическая усталость полимеров

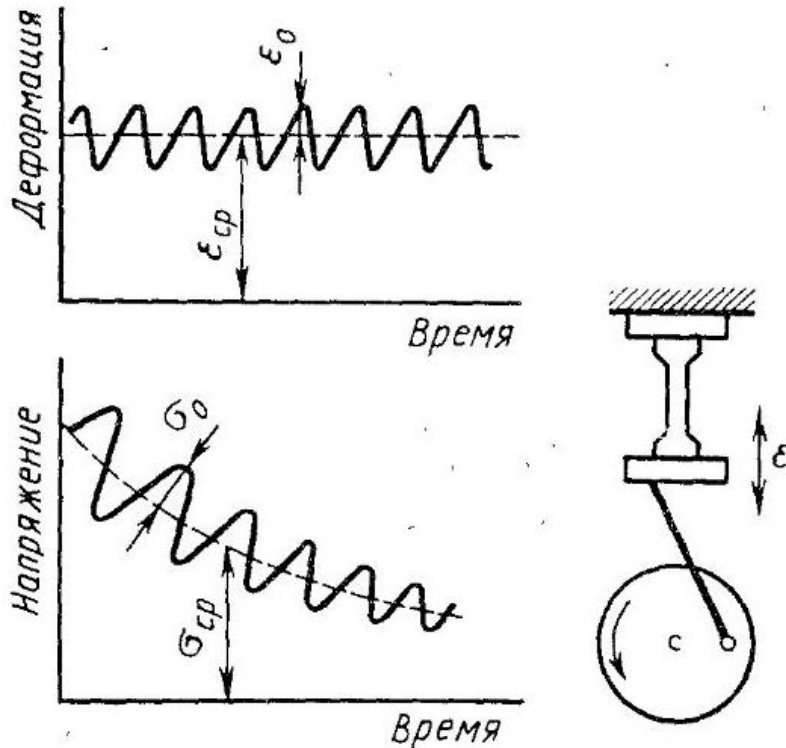


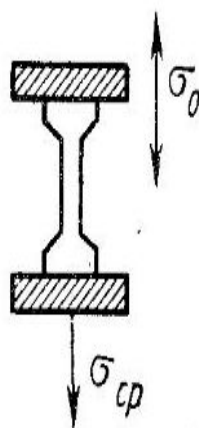
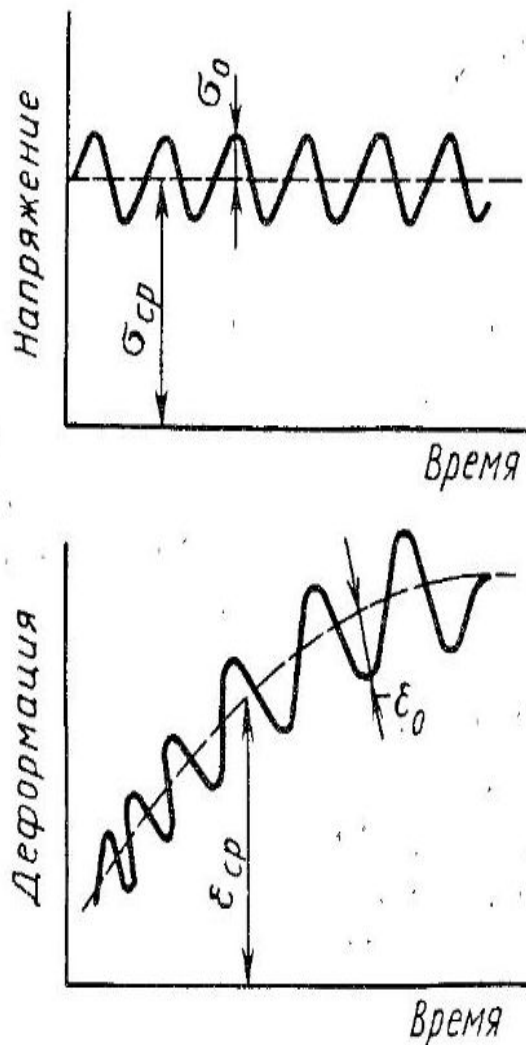
Рис. 13.12. Изменение амплитуды напряжения σ_0 и среднего значения напряжения σ_{cp} в условиях многократных деформаций при заданном постоянном ϵ_0 и ϵ_{cp} . Показана схема прибора для испытаний при $\epsilon_0 = \text{const}$ и $\epsilon_{cp} = \text{const}$

1 режим нагружения

$$\epsilon_0 = \text{const} \text{ и } \epsilon_{cp} = \text{const}$$

При вращении кривошипа нижний зажим совершает колебательные движения и обеспечивает заданную амплитуду деформаций. В процессе релаксации напряжений деформация остается

Динамическая усталость полимеров



2 режим нагружения

$$\sigma_{cp} = \text{const.}, \quad \sigma_0 = \text{const.}$$

Задано напряжение в образце и изменяется увеличение длины. На нижний зажим действует σ_{cp} , а верхний колеблется с заданной частотой и амплитудой

1 режим – пластмасса

- Большое значение амплитуды деформации.
- При заданной деформации возникает значительное напряжение.
- Работа деформации:

$$A = \sigma_0 \varepsilon_0 / 2.$$

Чем больше подводимая в каждом цикле работа, тем быстрее происходят изменения в структуре полимера, быстрее развивается процесс утомления.

Число циклов небольшое, разрушение быстрое.

2 режим – пластмасса

- Задается большое значение σ_0 . Из-за высокого модуля деформации даже при значительном σ_0 значении ε_0 окажется небольшим (мало деформируется). Работа деформации окажется небольшой, а число циклов большим.

1 режим - резина

- Задается большое значение ε_0 .
- Модуль резины значительно меньше чем у пластмассы, в резине разовьются малые напряжения. В каждом цикле деформации подводится небольшая работа, образец долго не разрушится.

2 режим - резина

- Задается большое значение σ_0 при малом значении модуля резины, получим большое значение ϵ_0 , а следовательно и большую работу, подводимую в каждом цикле.
- Это приводит к быстрому разрушению.

Факторы снижения прочности

- 1) При многократных деформациях происходят механохимические реакции деструкции макромолекул (большее напряжение в дефектах).
- 2) Перегруппировка надмолекулярных структур, что приводит к снижению прочности и размеров образца.
- 3) В процессе утомления в циклах выделяется теплота и, если теплоотвод затруднен, а подвод тепла велик, то время релаксации полимера близко к продолжительности цикла. Может произойти тепловое разрушение образца.
- 4) В результате саморазогрева могут протекать

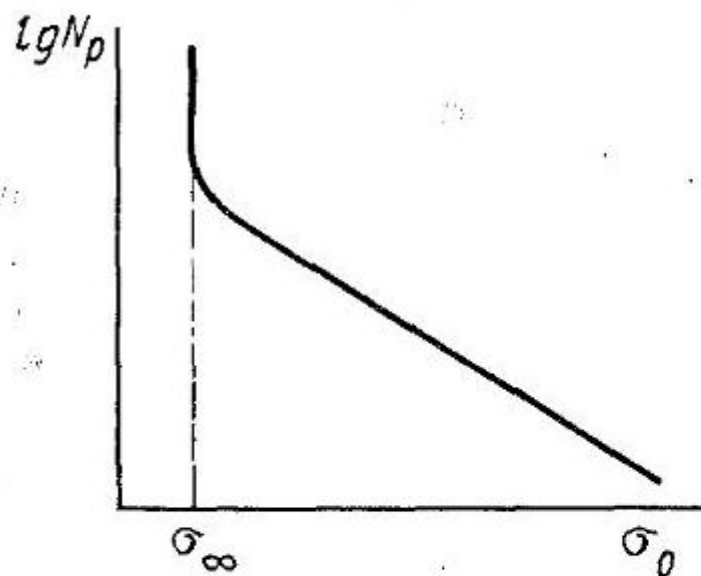


Рис. 13.14. Зависимость числа циклов до разрушения $\lg N_p$ от амплитуды напряжения для высокомодульного материала (пластмасса)

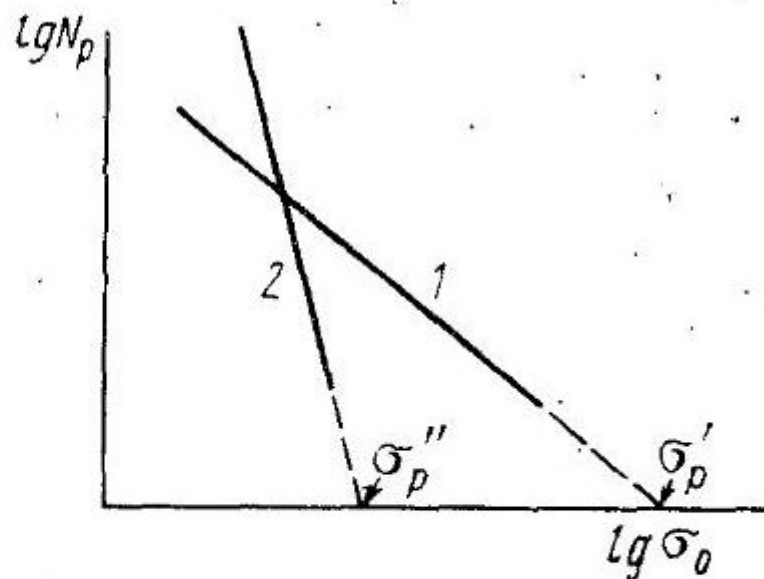


Рис. 13.15. Зависимость числа циклов до разрушения $\lg N_p$ от амплитуды напряжения $\lg \sigma_0$ для низкомоульного материала (резина)