
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.3

СОХРАНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОСЛЕ ЦИКЛА ПРЕВЫШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2025 г. И. П. Щербаков^a, С. Б. Еронько^b, А. Е. Чмель^{a,*}

^aФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

^bГосударственный оптический институт им. С.И. Вавилова 192171 Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36

*e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 14.11.2024 г.

После доработки 18.03.2025 г.

Принята к публикации 28.04.2025 г.

Методом акустической эмиссии исследовано выделение энергии при деформации полиметилметакрилата и образовании микротрещин. Ударная волна в полимере, ступенчато нагретом выше температуры стеклования, возбуждалась маятниковым копром. Показано уменьшение вклада энергии образования микротрещин выше температуры стеклования $T_g = 105^\circ\text{C}$. В ИК-спектрах отражения, полученных при температуре выше 80°C , обнаружены изменения, свидетельствующие о модификации молекулярной структуры, при этом признаков разрывов полимерных цепей в ходе цикла нагревания не отмечено. Данный результат коррелирует с незначительным образованием микротрещин при ударном повреждении полимера. После цикла нагревания снижения ударопрочности и деградации строения материала в ИК-спектрах не наблюдалось.

DOI: 10.31857/S2308112025010028, EDN: KRZBZK

ВВЕДЕНИЕ

Термопластичный полимер полиметилметакрилат имеет широкий круг применения — от экранов смартфонов и дисплеев до окон/иллюминаторов автомобилей и самолетов [1]. При использовании изделий из ПММА в качестве окон и иллюминаторов важную роль играет ударная прочность материала [2–6]. Эта характеристика важна также в связи с воздействием на изделие твердых частиц и осадков [7, 8]. Современное положение дел в области применения ПММА подробно изложено в обзорах [9, 10].

Для мониторинга поведения различных материалов, испытывающих механическую нагрузку, широко применяется метод акустической эмиссии (АЭ), основанный на чувствительности к упругим волнам, возникающим в микромеханических актах, индуцированных в твердом теле. В настоящем исследовании проведен анализ временных серий импульсов АЭ, возникающих при точечном ударе пластин ПММА и отражающих процессы деформации и накопления микротрещин в материале.

При температуре ниже точки стеклования $T_g = 105^\circ\text{C}$ [11] ПММА является хрупким, ударопрочным пластиком, хотя фактическая эксплуатация этого материала ограничена температурой $70^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$, поскольку при более высокой температуре даже ниже T_g происходит некоторое размягчение полимера. Температура определяет гибкость полимерных цепей [12].

Деформационные и деструкционные явления, проявлявшиеся в АЭ при ударном воздействии, связывались с эволюцией молекулярной структуры ПММА при нагревании полимера, которая контролировалась методом ИК-спектроскопии отражения. В настоящей работе измерения проведены при температуре образцов от 20° до 115°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Генерация АЭ возбуждалась ударом заостренного бойка по поверхности пластины образца, на которую прикреплялся мастикой широкополосный пьезодатчик из высокочувствительной керамики $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Сигналы

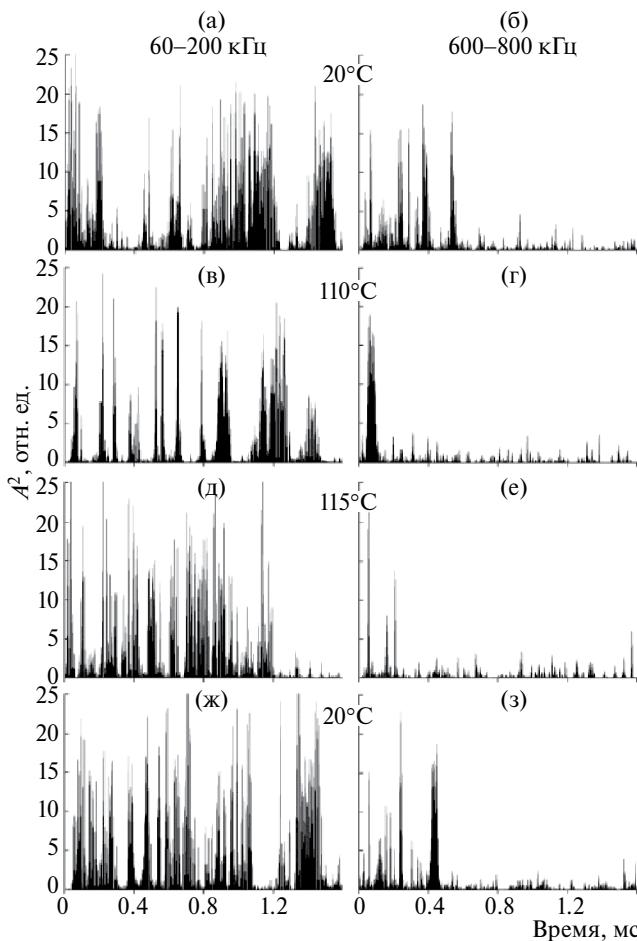


Рис. 1. Временные развертки импульсов АЭ при ударном воздействии на образец. Показана эмиссия в диапазонах 60–200 (а, в, д, ж) и 600–800 кГц (б, г, е, з). Температура 20° (а, б, ж, з), 100° (в, г) и 115°C (д, е); ж, з – после охлаждения.

АЭ через аналогово-цифровой преобразователь АСК-3106 поступали в память компьютера с временным разрешением 40 нс.

При механическом воздействии на ПММА проявляются два энергетически различных процессы – деформация и накопление микротрещин, что ведет к генерации АЭ в различных частотных диапазонах. Полный диапазон частот АЭ при разрушении полимеров составляет приблизительно 50–1000 кГц [13]. В данном исследовании для идентификации источников упругих волн различного происхождения информация с высокочувствительного широкополосного пьезодатчика была проанализирована в “окнах” 80–200 кГц и 600–800 кГц. Низкоэнергетическая (низкочастотная, НЧ) генерация отнесена к деформации структуры, а высокоэнергетическая (высокочастотная, ВЧ) – к разрушению. Продолжительность регистрации эмиссионной активности составляла 1.6 мс.

ИК-спектры отражения записывали на Фурье-спектрометре “InfraSpek FSM 1201” в области ряда структурно-чувствительных полос ПММА в диапазоне 700–1200 см⁻¹. Время записи спектров в указанной области составляло приблизительно 4 мин. В это время поддерживалась постоянная температура образца. Ступенчатое нагревание образца до температуры 115°C осуществляли воздушным феном.

В экспериментах использовали атактический (аморфный) технический листовой ПММА (органическое стекло), полученный методом блочной полимеризации. Локальное (точечное) повреждение образцов производили заостренным маятниковым копром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены развертки акустического отклика на повреждение поверхности при температурах 20°, 100° и 115°C, а также при 20°C после охлаждения. Поскольку сигнал АЭ включает отрицательные и положительные импульсы, приведены величины квадрата амплитуды A^2 , пропорциональные выделенной энергии. На рис. 1 также показаны серии импульсов в диапазонах 60–200 кГц (НЧ) и 600–800 кГц (ВЧ). Эмиссия НЧ-импульсов отвечает актам микродеформации полимерных цепей, тогда как в ВЧ-области проявляется себя эмиссия импульсов большей энергии, связанная с возникновением микротрещин.

Кривые суммарной энергии импульсов в развертках двух диапазонов представлены на рис. 2. Энергия импульса АЭ пропорциональна его частоте.

Поскольку максимальные частоты сигналов из разных диапазонов различаются в 4 раза, соответствующая поправка вносилась в кривые выделения энергии НЧ- и ВЧ-сигналов. Возрастающие суммы энергий последовательных импульсов отражают процессы деформирования и накопления микротрещин, возникающих после удара бойка.

На рис. 1 и 2 видно, что при температуре образца ниже T_g НЧ-сигнал продолжался в пределах временной развертки 1.6 мс и лишь при 115°C (выше T_g) отмечалось небольшое сокращение времени генерации сигналов. Выделенная энергия ВЧ-эмиссии, связанная с микротрещинами, после удара быстро возрастала при комнатной температуре в течение примерно 0.5 мс (рис. 2а), но в нагретых образцах ВЧ-сигнал почти пропадал (рис. 1г, 1д; рис. 2б, 2в).

После охлаждения до комнатной температуры эмиссионная активность возвращается к картине испытания образца до нагревания (рис. 1ж, 1з; рис. 2а, 2г).

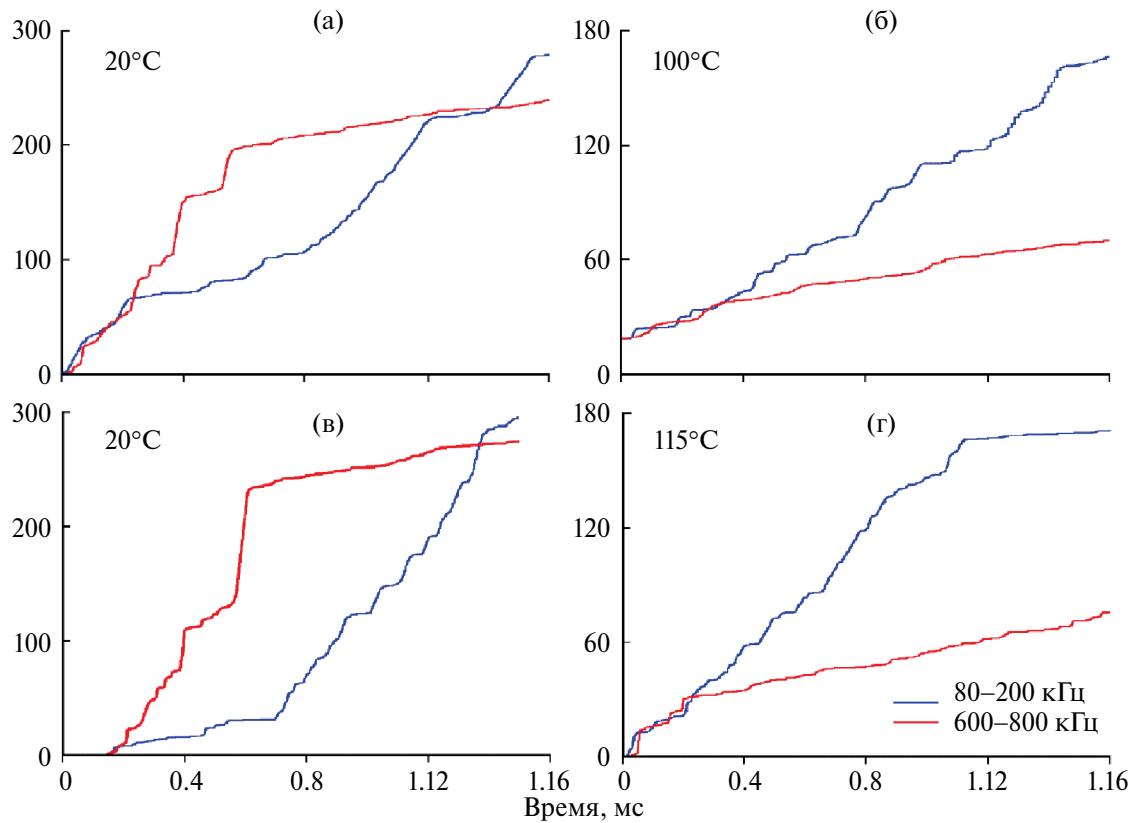


Рис. 2. Кривые суммарной энергии импульсов в диапазонах 80–200 и 600–800 кГц при температуре 20° (а), 100° (б), 115° (в) и 20°C после охлаждения (г).

В целом акустические измерения показали, что в условиях ударного воздействия повреждение аморфного ПММА при температурах от комнатной до 115°C происходит преимущественно за счет деформации материала с незначительным вкладом трещинообразования.

Изменения молекулярного строения при нагревании контролировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры отражения в области 700–1200 см⁻¹ для ПММА, нагретого до 20°, 50°, 80°, 100°, 110° и 115°C, а также для полимера, охлажденного до комнатной температуры после нагревания, показаны на рис. 3.

При нагревании образца до температуры ниже 100°C спектр полимера остается неизменным, но при температуре 100°C, т.е. при приближении к температуре стекловаления (105°C), возникает интенсивная полоса 774 см⁻¹, которая в полимерах отвечает маятниковым колебаниям групп CH₂ [14]. Эта полоса запрещена в спектре ПММА при комнатной температуре и, как видно на рис. 3, отсутствует во всем “эксплуатационном” интервале (до 80°C). При повышении температуры до 110°C интенсивность полосы значительно увеличивается, но после нагревания образца до 115°C она снова уменьшается, поскольку ПММА начинает

приобретать свойства текучей среды с соответствующими aberrациями в спектре. При 115°C также заметно уменьшается интенсивность полосы 1189 см⁻¹, принадлежащей валентным C—O колебаниям [15]. Интенсивности полос 1062 и 1141 см⁻¹ групп CH₃ [16] не возрастают, что указывает на химическую стабильность структуры полимера. При охлаждении образца ИК-спектр восстанавливается: отмеченные изменения полностью исчезают, что хорошо видно при сравнении выделенных спектров, записанных при температуре 20°C до и после цикла нагревания (рис. 3).

Обратимость структуры и механических свойств ПММА как ударопрочного материала представляет интерес для практического применения. В данном случае показано, что характер ударного повреждения материала при температурах вблизи и выше T_g изменяется, но восстанавливается при охлаждении до комнатной температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сочетание метода акустической эмиссии и ИК-спектроскопии позволило определить соответственно возникновение механического повреждения и отклик молекулярной структуры

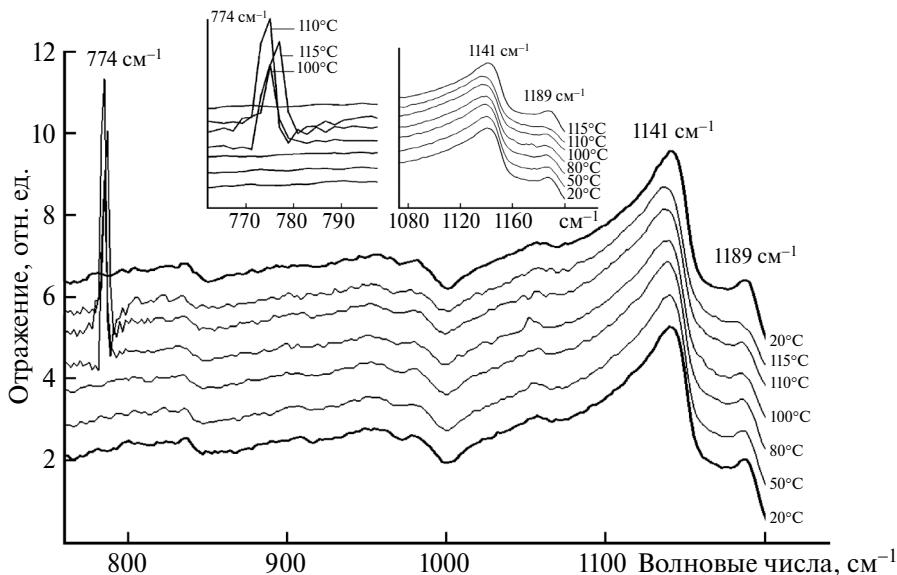


Рис. 3. ИК-спектры отражения ПММА, при различных температурах. Спектры смещены по вертикали. При температуре 20°C спектр записан до нагревания образца (нижний спектр) и после нагревания (верхний спектр). На вставках показаны фрагменты спектров в увеличенном масштабе.

аморфного ПММА на ударное воздействие при нагревании полимера до температуры выше температуры стеклования с последующим возвратом к эксплуатационной температуре. Рост температуры выше T_g отразился на соотношении вкладов деформации и трещинообразования при формировании повреждения. Однако цикл кратковременного нагревания не изменил первоначальный характер механического поведения ПММА после остывания.

В ИК-спектрах при температуре материала в области T_g отмечено перераспределение интенсивности полос, что свидетельствует о трансформации молекулярной структуры. Изменения в ИК-спектрах при нагревании, как и изменения механических свойств, были обратимыми: при возврате к комнатной температуре ИК-спектр материала полностью восстанавливался.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koh Y., Jang S., Kim J., Kim S., Ko Y.C., Cho S., Sohn H. // Colloids Surf. 2008. V. 313. C. 328.
2. Esfahlani Sh.S. // Heliyon. 2021. V. 7. № 4. P. e06856.
3. Garcia-Gonzalez D., Rusinek A., Bendarma A., Bernier R., Klosak M., Bahi S. // Polymer Testing. 2012. V. 81. P. 106263.
4. Mazurkiewicz Ł., Małachowski J., Baranowski P. // Compos. Struct. 2015. V. 134. P. 493.
5. Wu W., Feng Sh., Ouyang Q., Yang Z., He L., Huang Q. // Polym. Bull. 2024. V. 81. P. 12043.
6. Яруллина А.А., Панфилова О.А. // Конф. “Фундаментальные и прикладные исследования в науке и образовании”. Волгоград, 2023. С. 10.
7. Jilbert G.H., Field J.E. // Wear. 2019. V. 243. № 1–2. P. 6.
8. Кунижев Б.И., Костин В.В., Темроков А.И., Сучков А.С. // Журн. техн. физики. 1995. Т. 65. № 7. С. 176.
9. Sansul Sh., Yousif E., Zainulabdeen Kh. // Charact. Appl. Nanomater. 2023. V. 6. № 1. Article ID: 2537.
10. Sharma M.K., Thakur A. Proc. Conf. AIP. 2023. V. 2535. P. 030004.
11. Startsev O.V., Lebedev M.P. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 6. P. 911.
12. Fujimoto K., Tang Zh., Shinoda W., Okazaki S. // Polymer. 2019. V. 178. № 12. С. 121570.
13. Bohse J. // J. Acoust. Emission. 2004. V. 22. P. 208.
14. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. // Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Техносфера, 2013.
15. Kufian M.Z., Arof A.K., Ramesh S. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. № 515. P. 012010.
16. Thomas P., Ravindran E.R.R., Varma K.B.R. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 1311.