

УДК 678.01:53

**ПРИРОДА ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТИ
И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ
ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ХРУПКОСТИ**

Г. М. Бартенев

Лазуркиным [1, 2] было показано, что аморфные полимеры в стеклообразном состоянии испытывают хрупкое разрушение только в области низких температур. В области высоких температур вплоть до температуры стеклования T_c полимер ведет себя как твердое тело лишь при напряжениях ниже предела вынужденной эластичности σ_v , который практически обращается в нуль при достижении T_c . В этой же области при напряжениях, меньших σ_v , наблюдаются процессы медленного развития трещин «серебра».

Эти результаты в дальнейшем получили развитие в фундаментальных исследованиях Бессонова и Кувшинского [3, 4] и Песчанской и Степанова [5]. Бессонов и Кувшинский, а также Берри [6] вскрыли структуру трещин «серебра». Согласно этим работам, разрушение стеклообразных аморфных полимеров происходит путем прорастания двух типов трещин: при низких температурах (область хрупкого разрушения) растут обычные трещины разрушения, характерные для хрупких твердых тел; при повышенных температурах (область нехрупкого разрушения) растут трещины серебра, возникающие в результате вынужденно-эластических деформаций в микрообластях перенапряжений (деформационное микрорасслоение материала); между стенками трещины серебра образуются микротяжи сильно ориентированного материала. Разрыв образца происходит в результате последовательных разрывов микротяжей, так как трещина разрушения идет вслед за трещиной серебра. Чем выше температура и ниже напряжение, тем позже возникает трещина разрушения на трещине серебра. В предельном случае образец может быть «пронизан» только трещинами серебра без разрушения.

Следовательно, механизм разрушения полимера выше температуры хрупкости T_v более сложный, чем в хрупком состоянии. Термофлуктуационный механизм, реализуемый в наиболее чистом виде в хрупком состоянии полимера, выше температуры хрупкости осложняется предшествующим ему деформационным микрорасслоением материала, что связано с проявлением релаксационных процессов в полимерах тем отчетливее, чем выше температура.

Оба механизма разрушения являются проявлением общей кинетической природы разрушения полимеров и должны приводить к несколько различным времененным зависимостям прочности при низких и высоких температурах. Этот факт экспериментально впервые был открыт Песчанской и Степановым [5] на ряде аморфных полимеров. Например, для полиметилметакрилата (ПММА) (рис. 1) выше 244°K наблюдается одно, а ниже 244°K другое семейство кривых долговечности. Две температурные области для ПММА, разделенные температурой хрупкости $T_v = 244^\circ\text{K}$, отчетливо видны из рис. 2, где изображена температурная зависимость ло-

гарифма долговечности при напряжении растяжения $\sigma = 11 \text{ кГ/мм}^2$. Ниже T_b лежит температурная область хрупкого, выше — нехрупкого разрушения.

Природа временной зависимости прочности полимера в хрупком состоянии термофлуктуационная и теория прочности в этом состоянии хорошо разработана [7]. Однако природа временной зависимости прочности полимера выше температуры хрупкости во многом неясна.

Термофлуктуационный механизм разрушения при переходе полимера из хрупкой в нехрупкую область. Согласно теории [7, 8], уравнение долговечности внутри интервала напряжения σ_0, σ_k (σ_0 — безопасное, σ_k — критическое напряжение) имеет следующий вид *

$$\tau = A(\sigma, T) \cdot e \frac{U_0 - \omega\beta\sigma}{kT}, \quad (1)$$

где A — величина, слабо зависящая от температуры T и напряжения σ внутри указанного интервала, U_0 — нулевая энергия активации термофлуктуационного процесса разрушения, ω — флукутационный объем, β — коэффициент концентрации напряжения вблизи вершины распространющей микротрешины.

На основании данных, приведенных на рис. 1, свидетельствующих о двух различных семействах кривых для полимеров при низких и повышенных температурах, в [8] нами был сделан вывод о переходе одного низкотемпературного термофлуктуационного механизма с групповым разрывом цепей к другому высокотемпературному термофлуктуационному механизму с последовательным разрывом отдельных полимерных цепей по Журкову [9, 10]. При этом предэкспоненциальный множитель в уравнении (1) практически не меняется ($A = 10^{-12}$ сек.); U_0 и $\omega\beta$ имеют различные значения ниже и выше температуры хрупкости. Уточненные расчеты U_0 и $\omega\beta$ по данным рис. 1 приводят к следующим результатам: ниже T_b $U_0 \cong 200$ ккал/моль и $\omega\beta$ лежит в пределах $9,6 - 11,2 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$ (в дальнейшем для расчетов принимали среднее значение $\omega\beta = 10,4 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$), выше T_b $U_0 = 30 - 31$ ккал/моль и $\omega\beta = 1,05 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$. Из этих данных следует, что энергия активации разрыва одной полимерной цепи по данным Песчанской и Степанова равна 30—31 ккал/моль вместо 54 ккал/моль по Журкову и Абасову [10]. Учитывая, что энергия активации процесса разрушения в хрупком состоянии (200 ккал/моль) в 6,7 раза больше энергии активации, соответствующей разрыву одной цепи (30 ккал/моль), следует считать, что при

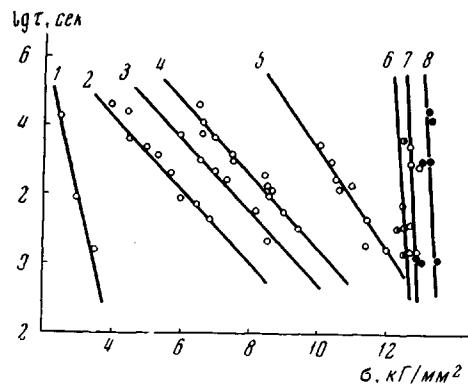


Рис. 1. Кривые долговечности ПММА при различных температурах:

1 — 353, 2 — 323, 3 — 308, 4 — 293, 5 — 253, 6 — 235, 7 — 223 и 8 — 173°К

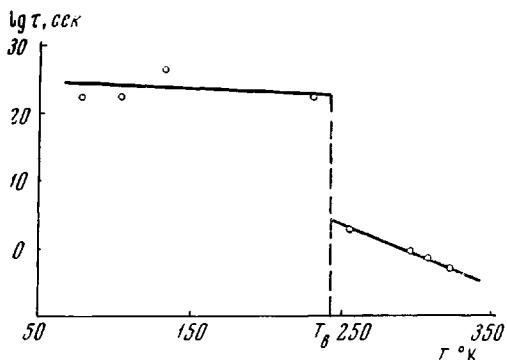


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма долговечности ПММА при напряжении растяжения $11,0 \text{ кГ/мм}^2$. (Определена из данных рис. 1 в результате экстраполяции прямых долговечности)

дующим результатам: ниже T_b $U_0 \cong 200$ ккал/моль и $\omega\beta$ лежит в пределах $9,6 - 11,2 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$ (в дальнейшем для расчетов принимали среднее значение $\omega\beta = 10,4 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$), выше T_b $U_0 = 30 - 31$ ккал/моль и $\omega\beta = 1,05 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$. Из этих данных следует, что энергия активации разрыва одной полимерной цепи по данным Песчанской и Степанова равна 30—31 ккал/моль вместо 54 ккал/моль по Журкову и Абасову [10]. Учитывая, что энергия активации процесса разрушения в хрупком состоянии (200 ккал/моль) в 6,7 раза больше энергии активации, соответствующей разрыву одной цепи (30 ккал/моль), следует считать, что при

* Для ПММА $\sigma_0 \cong 2,6 \text{ кГ/мм}^2$, $\sigma_k = 16,4 \text{ кГ/мм}^2$.

хрупком разрушении ПММА флуктуация приводит к одновременному групповому разрыву 6–7 цепей в среднем. Представления о групповом разрыве связей соответствуют теории временной зависимости прочности твердых тел, предложенной в [11].

Так как флуктуационный объем при разрыве одной цепи можно численно оценить (по данным [8] он равен $\omega = 2,25 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$), то при групповом разрыве цепей флуктуационный объем должен быть в 6,7 раза больше, т. е. равен $\omega = 15 \cdot 10^{-19} \text{ мм}^3$, $\omega\beta = 10,4 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$, следовательно, ниже T_b у ПММА коэффициент концентрации напряжения у вершины трещины $\beta = 7$. Выше T_b аналогичный расчет дает $\beta = 4,7$.

Таким образом, при переходе из хрупкого состояния в нехрупкое у ПММА происходит переход от группового термофлуктуационного механизма к индивидуальному. При этом концентрация напряжения у вершины микротрецшин уменьшается.

Механизм разрушения полимера в нехрупкой области. Можно предположить, что причины снижения концентрации напряжения заключаются в том, что при переходе через температуру хрупкости в областях перенапряжений происходит вынужденно-эластическая деформация, которая аналогично пластической деформации в металлах снижает коэффициент концентрации напряжения. Одновременно с этим приобретают подвижность отдельные полимерные цепи, как это наблюдается в процессах высокомодульной деформации, и поэтому становится возможным независимый разрыв отдельных полимерных цепей. При этом долговечность и прочность полимера значительно снижаются по сравнению с хрупкой прочностью (рис. 2, 3).

Выше температуры хрупкости деформационное микрорасслоение полимера, являющееся следствием релаксационной природы деформации его, еще достаточно не развито, и основным механизмом разрушения остается термофлуктуационный механизм. Релаксационные процессы, хотя и играют существенную роль, снижая концентрацию напряжения и уменьшая флуктуационный объем, однако не изменяют термофлуктуационную природу разрушения полимера, характерную для низких температур.

Судя по данным рис. 1, термофлуктуационный механизм с константами уравнения долговечности ПММА $U_0 = 30-31 \text{ ккал/моль}$ и $\omega\beta = 1,03-1,07 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$ действует в температурной области выше температуры хрупкости (-29°) примерно до 50° . Выше 50° вплоть до температуры стеклования $T_c \approx 100^\circ$, вероятно, относительно большую роль в механизме разрушения начинает играть релаксационный процесс деформационного микрорасслоения и существенный вклад в долговечность дают трещины серебра, а также некоторая ориентация полимера под нагрузкой. Это видно из кривой долговечности при 80° (рис. 1), которая имеет $\omega\beta$ в несколько раз больше, чем для кривых 2–5 на рис. 1 и соответственно большее значение энергии активации полимера. Так как в настоящее время отсутствуют более подробные экспериментальные данные в этой третьей температурной области, то дальнейшее обсуждение роли релаксационных процессов в разрушении полимера имеет смысл провести только для температурной области ПММА от -29 до 50° .

Так как переход к нехрупкому разрушению связан с релаксационным процессом — вынужденно-эластической деформацией, то для анализа ме-

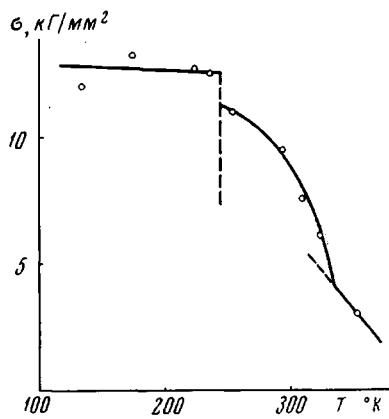


Рис. 3. Температурная зависимость разрушающего напряжения ПММА при заданной долговечности $\tau = 100$ сек.

ханизма разрушения полимера при высоких температурах следует обратиться к уравнению Александрова — Гуревича — Лазуркина. Это уравнение [12] выражает связь времени релаксации τ_R процесса высокоэластической деформации от напряжения

$$\tau_R = \tau_0 e^{\frac{U^R - a\sigma}{kT}} \quad (2)$$

Как видно, это уравнение аналогично уравнению долговечности (1), но имеет другой физический смысл. Долговечность τ — величина макроскопическая, тогда как время релаксации τ_R — величина, характеризующая микропроцесс. В уравнении (2) U^R — энергия активации релаксационного процесса, a — объем сегмента полимерной цепи — кинетической единицы релаксационного процесса, τ_0 — постоянная, остальные величины те же, что и в уравнении (1).

Если учесть, согласно [1], а также [13], температурную зависимость энергии активации в виде $U^R = U_0^R - CT$ (где C — константа), то уравнение (2) примет следующий вид:

$$\tau_R = B e^{\frac{U_0^R - a\sigma}{kT}}, \quad (3)$$

где

$$B = \tau_0 e^{-C/k} \quad (4)$$

Самым удивительным является то, что согласно [1, 2] для ПММА постоянная $a = 1,1 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$, что практически совпадает с $\omega\beta = 1,05 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$ в уравнении (1) выше температуры хрупкости. Это совпадение скорее случайное, чем закономерное, так как по данным Журкова и Абасова для этого же полимера $\omega\beta$ несколько больше.

Энергия активации U_0 выше температуры хрупкости в уравнении (1) для ПММА по Степанову равна 30—31 ккал/моль, а по Журкову и Абасову 54 ккал/моль. Энергия активации в уравнении (3) по Лазуркину равна 53 ккал/моль, тогда как по нашим расчетам из тех же данных [2] энергия активации в зависимости от способа проведения кривых по экспериментальным точкам равна 55 ккал/моль или выше. Из этих данных следует, что энергии активации процесса разрушения и вынужденно-эластической деформации ПММА вряд ли совпадают.

К теории перехода полимера от хрупкого к нехрупкому состоянию. Ранее было высказано предположение, что при температуре хрупкости и выше у вершин микротрещин происходит вынужденно-эластическая микродеформация. Если это так, то это может быть доказано прямыми численными расчетами, так как для ПММА мы располагаем всеми данными как для времени релаксации τ_R , так и для скорости роста микротрещин в хрупком материале. Последняя, согласно флуктуационной теории прочности, равна:

$$v_s \cong \lambda v_0 e^{a/k} \cdot e^{-\frac{U_0 - \omega\beta\sigma}{kT}}, \quad (5)$$

где v_s — стартовая скорость микротрещины (скорость в начале ее роста под нагрузкой), по данным [7] $a = 27 \text{ ккал/моль}\cdot\text{град}$ — температурный коэффициент энергии активации, λ — элементарный путь, на который продвигается участок фронта трещины при однократной флуктуации, $v_0 = 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ — частота колебания атомов в полимерной цепи, $k = 1,40 \cdot 10^{-21} \text{ кГ}\cdot\text{мм}/\text{град}$ — постоянная Больцмана; для ПММА $U_0 \cong 200 \text{ ккал/моль}$ и $\omega\beta = 10,4 \cdot 10^{-18} \text{ мм}^3$.

Обозначим время, необходимое для продвижения микротрещины за одну флуктуацию, начиная с момента приложения нагрузки, через τ_s :

$$\tau_s = \frac{\lambda}{v_s} = \frac{1}{v_0} e^{-a/k} \cdot e^{\frac{U_0 - \omega\beta\sigma}{kT}} \quad (6)$$

Если время τ_s меньше времени релаксации τ_R , то в вершине микротрешины вынужденно-эластическая деформация не будет наблюдаться ни в начале, ни в процессе роста трещины, так как скорость роста трещины v равна стартовой v_s только в начале ее роста, а затем возрастает и соответствующее время продвижения микротрешины за каждую флюктуацию будет меньше, чем τ_s . Если время τ_s больше τ_R , то в вершине микротрешины вначале будет развиваться высокоэластическая деформация, а затем происходит разрыв полимерных цепей. Отсюда следует, что температура хрупкости, характеризующая переход к нехрупкому состоянию полимера, примерно соответствует условию

$$\tau_s = \tau_R \quad (7)$$

Если в уравнении (3) для τ_R подставить данные для ПММА [1, 2]: $B = 10^{-22}$ сек., $U_{cR} = 55$ ккал/моль, $a = 1,1 \cdot 10^{-18}$ мм³, то условие (7) при подстановке экспериментально найденного значения температуры хрупкости $T_b = 244^\circ\text{K}$ приводит к величине нагрузки $\sigma = 11,24$ кГ/мм². Эта величина близка к $\sigma = 11,0$ кГ/мм², для которой на рис. 2 приведены экспериментальные данные и определена температура хрупкости — 244°K .

Температурные зависимости $\lg \tau_s$ и $\lg \tau_R$ при $\sigma = 11,24$ кГ/мм², рассчитанные по уравнениям (3) и (6) для ПММА, приведены на рис. 4. Как видно, слева от точки пересечения кривых лежит низкотемпературная область, для которой $\tau_s < \tau_R$. Релаксационный процесс не успевает проявиться и реализуется хрупкое разрушение. Справа от точки пересечения кривых лежит высокотемпературная область, для которой $\tau_s > \tau_R$. Релаксационный процесс успевает пройти, и поэтому здесь реализуется нехрупкое разрушение полимера. Точка пересечения кривых на рис. 4 почти в точности соответствует экспериментально наблюдавшейся (рис. 2) температуре хрупкости 244°K .

Из условия (7) следует, что температура хрупкости ПММА зависит от напряжения по формуле

$$T_b = C(\sigma - \sigma_*), \quad (8)$$

где σ выражение в кГ/мм², $\sigma_* = 10,9$ кГ/мм² и $C = 725$ град·мм²/кГ.

Из этой формулы следует, что температура хрупкости зависит от нагрузки и стремится к абсолютному нулю при $\sigma \rightarrow \sigma_* = 10,9$ кГ/мм². Это значит, что для ПММА при напряжениях, меньших $10,9$ кГ/мм², хрупкое разрушение не реализуется. Поэтому в отличие от критического напряжения σ_c , напряжение σ_* можно назвать вторым критическим напряжением полимера.

Рассмотрим теперь зависимости $\lg \tau_s$ и $\lg \tau_R$ от напряжения σ при какой-либо температуре, например при 240°K (рис. 5, a). Как видно, при нагрузках, меньших некоторого напряжения $\sigma = 11,3$ кГ/мм², должно реализоваться нехрупкое разрушение ($\tau_s > \tau_R$), а при больших — хрупкое разрушение ($\tau_s < \tau_R$). Соответствующая кривая долговечности в переходной температурной области, рассчитанная по уравнению (1) при значениях U_0 и ω , характерных для нехрупкого и хрупкого разрушений

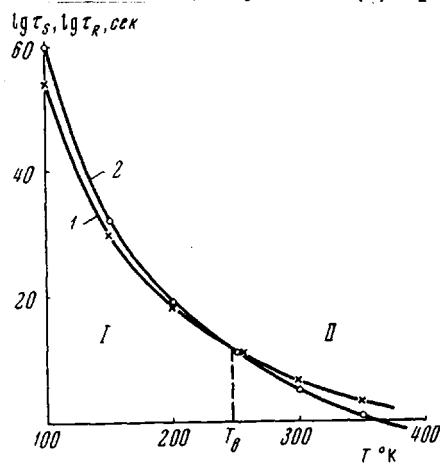


Рис. 4. Температурные зависимости $\lg \tau_s$ (1) и $\lg \tau_R$ (2) ПММА, рассчитанные по уравнениям (3) и (6) при напряжении $\sigma = 11,24$ кГ/мм²; I — хрупкое; II — нехрупкое разрушение

ПММА, приведена на рис. 5, б. При низких напряжениях механизм нехрупкого разрушения приводит к разрушению образца полимера раньше, чем механизм хрупкого разрушения, а при больших напряжениях наоборот. Поэтому реализуется кривая долговечности с двумя ветвями. Кривые долговечности с переломом, подобно приведенной на рис. 5, б, наблюдали в работе [5] на других полимерах (поливинилформаль, поливинилэтилалль и поливинилбутираль).

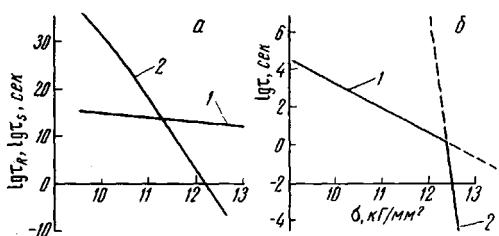


Рис. 5. Теоретические зависимости, иллюстрирующие переход от хрупкого разрушения полимера к нехрупкому при уменьшении напряжения:

a — зависимости $\lg \tau_R$ (1) и $\lg \tau_s$ (2) от напряжения растяжения для ПММА, рассчитанные по уравнениям (3) и (6) при 240°K ; *б* — кривая долговечности ПММА при 240°K , рассчитанная по уравнению (1) при значении $A = 10^{-12}$ сек и при различных значениях констант: 1 — по данным для нехрупкого разрушения ($U_0 = 31$ ккал/моль, $\omega\bar{v} = 1,05 \cdot 10^{-18}$ м 3); 2 — по данным для хрупкого разрушения ($U_0 = 200$ ккал/моль, $\omega\bar{v} = 10,4 \cdot 10^{-18}$ м 3)

Соответствие вышеприведенных численных расчетов с экспериментальными данными на примере ПММА свидетельствует о правильности сделанного предположения о природе перехода от хрупкого к нехрупкому разрушению.

Выводы

1. Рассмотрена релаксационная природа перехода от низкотемпературного к высокотемпературному термофлуктуационному механизму разрушения полимера. На примере полиметилметакрилата показано, что температура хрупкости, при которой происходит переход от одного механизма к другому, совпадает с рассчитанной.

2. Теоретически предсказано, что температура хрупкости зависит от нагрузки, а хрупкое разрушение в области малых напряжений, меньших второго критического напряжения, не может быть реализовано при всех температурах.

3. Рассмотрен механизм разрушения полимера в нехрупкой высокотемпературной области как результат перехода от группового разрыва химических связей к индивидуальному термофлуктуационному разрыву отдельных полимерных цепей.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954; J. Polymer Sci., **30**, 595, 1958.
- Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физ., **21**, 267, 1951.
- М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, **1**, 1441, 1959; **3**, 1314, 1961; **3**, 607, 1961; Высокомолек. соед., **1**, 1561, 1959; **2**, 397, 1960.
- Г. А. Лебедев, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, **3**, 2672, 1961.
- Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, **7**, 2962, 1965.
- J. R. Veggur, Nature, **185**, 91, 1960; J. Appl. Phys., **33**, 1741, 1962.
- Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, изд-во «Химия», 1966.
- Г. М. Бартенев, Механика полимеров, 1966, 700.
- С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., **3**, 441, 450, 1961; **4**, 1703, 1962.
- Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 9, 53.
- Г. И. Гуревич, Ж. техн. физ., **17**, 1491, 1947.
- Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, **29**, 1486, 1955.

NATURE OF THE STRENGTH TIME DEPENDENCE
AND OF THE MECHANISM OF RAPTURE OF VITROUS POLYMERS
ABOVE BRITTALITY TEMPERATURE

G. M. Bartenev

Summary

Relaxational nature of the transition from low temperature (brittle) thermo-fluctuational mechanism of polymer rapture to high temperature (nonbrittle) one has been considered. Invariant expression for the brittality temperature and stress has been derived which brings existance of the second crytical stress below that rapture is not brittle at any temperature. Calculated value of brittality temperature for polymethyl-methacrylate coicides with the experimental one.