

УДК 541.64 : 539.3

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБЪЕМНОГО РАЗРУШЕНИЯ  
ХРУПКИХ ПОЛИМЕРОВ С УЧЕТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВЯЗЕЙ  
ПО НАТЯЖЕНИЯМ**

***Манелис Г. Б., Полианчик Е. В., Смирнов Л. П.***

С учетом распределения связей по напряжениям получены соотношения, описывающие эволюцию образца при произвольном законе деформирования или нагружения. Проведен анализ закономерностей объемного разрушения при постоянном напряжении. Показано, что неравномерное распределение нагрузки по связям приводит к уменьшению долговечности, зависимость логарифма которой от напряжения при достаточно больших напряжениях описывается прямой линией.

В работах [1, 2] приведены результаты изучения кинетики объемного разрушения твердых тел, полученные в предположении равномерного распределения напряжения по связям. В реальных телах связи загружены неравномерно [3, 4], поэтому представляет интерес учет влияния неравномерной загруженности несущих связей на кинетику разрушения на основе определенных предположений о структуре и прочностных свойствах тела. В настоящей работе исследуется кинетика разрушения при следующих основных допущениях.

1. Большую часть долговечности разрушение идет однородно по объему, так что можно ограничиться рассмотрением произвольного сечения образца.

2. Почти все время жизни образца материал остается линейно-упругим, что, в частности, подразумевает мгновенное перераспределение нагрузки от разорванных связей между целыми.

3. Каждой связи можно приписать некоторый безразмерный параметр  $x \geq 0$  таким образом, чтобы все прочностные характеристики (т. е. упругие постоянные и параметры кинетики деструкции) являлись функциями  $x$ , а не времени  $t$ . При хрупком разрушении, когда малы деформации и, следовательно, малы структурные перестройки в теле, приводящие к изменению прочностных характеристик, это условие не вносит больших ограничений.

4. Разрушение связей описывается уравнением односторонней реакции первого порядка

$$F(x, t) = -F(x, t) k_0(x) \exp \left[ -\frac{U_0(x) - \alpha(x) \Psi}{RT} \right] \quad (1)$$

где  $F(x, t)$  — плотность распределения связей по  $x$ ;  $U_0(x)$ ,  $k_0(x)$  — энергия активации и предэкспоненциальный множитель термической деструкции связей;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\Psi$  — сила, действующая на связь;  $\alpha(x) \Psi$  — снижение энергии активации термомеханической деструкции под влиянием силы  $\Psi$ .

Рассмотрим случай одноосного растяжения образца при постоянной температуре. Согласно допущению 2 сила линейно зависит от удлинения образца  $\varepsilon_{zz}$

$$\alpha(x) \Psi = \phi_1(x) \varepsilon_{zz} \quad (2)$$

Если жесткость связи есть  $\varphi_i(x)$ , то растягивающее напряжение в сечении образца

$$\sigma(\tau) = \int_0^\infty F(x, t) \varphi_i(x) \varepsilon_{33}(t) dx \quad (3)$$

Перепишем выражения (1), (3) в безразмерных переменных

$$f(x, t) = -f(x, \tau) \kappa(x) \exp\{\psi(x) \varepsilon(\tau)\} \quad (4)$$

$$\mu(\tau) = \varepsilon(\tau) \int_0^\infty f(x, \tau) \varphi(x) dx, \quad (5)$$

где  $\tau = t \tilde{k}_0 \exp\left(-\frac{U_0}{RT}\right)$  — безразмерное время;  $\kappa(x) = k_0(x) \exp\left(-\frac{U_0(x)}{RT}\right)$  /  $\tilde{k}_0 \exp\left(-\frac{U_0}{RT}\right)$  — безразмерная константа скорости термической деструкции связей;  $\mu = \bar{\alpha} \sigma / N_0 RT$  — безразмерное среднее напряжение связей;  $f(x, \tau) = F(x, \tau) / N_0$  — относительная плотность распределения связей по параметру  $x$ ;  $\varphi(x) = \varphi_i(x) N_0 / \int_0^\infty \varphi_i(x) F(x, 0) dx$  — безразмерная жесткость связей;  $\varepsilon = (\varepsilon_{33} / \bar{\alpha} / N_0 RT) \int_0^\infty \varphi_i(x) F(x, 0) dx$  — безразмерная деформация образца;  $\psi(x) = \psi_i(x) \frac{N_0 RT}{\bar{\alpha} \int_0^\infty \varphi_i(x) F(x, 0) dx}$ .

При переходе к безразмерным параметрам начальная средняя безразмерная жесткость  $\int_0^\infty f_0(x) \varphi(x) dx$  принималась равной единице. Величина  $\varepsilon$ , равная единице, соответствует удлинению, при котором снижение энергии активации термомеханической деструкции для характерной связи равно  $RT$ .

Уравнения (4) — (5) дают

$$\mu(\tau) = \varepsilon(\tau) \int_0^\infty \varphi(x) f_0(x) \exp\left\{-\kappa(x) \int_0^\tau \exp[\psi(x) \varepsilon(\tau')] d\tau'\right\} dx, \quad (6)$$

где  $f_0(x) = f(x, 0)$ .

Уравнение (6) полностью описывает эволюцию образца при произвольном законе деформирования или нагружения. Для конкретизации вида выражения (6) требуется на основе некоторых дополнительных сведений о структуре материала задать функции  $\psi(x)$ ,  $\varphi(x)$ ,  $\kappa(x)$ , но некоторые достаточно общие выводы можно сделать уже исходя из уравнения (6). Будем для определенности считать, что параметр  $x$  выбран таким образом, что  $\psi(x)$  — некоторая растущая функция своего аргумента, и рассмотрим подробнее случай больших напряжений \*\*.

\*  $\tilde{\alpha}$ ,  $U_0$ ,  $\tilde{k}_0$  — некоторые характерные значения,  $N_0$  — начальное число связей в рассматриваемом сечении.

\*\* Смысл, в котором можно считать напряжения большими, будет уточнен ниже.

Значение выражения  $\kappa(x) \int_0^x \exp[\psi(x)\varepsilon(\tau')] d\tau'$  в силу резкой зависимости его от  $\psi(x)$  при больших  $\varepsilon$  может изменяться от весьма малых до очень больших значений при относительно небольшом изменении параметра  $x$  вблизи некоторого значения  $x_*$ ; при этом  $f(x, \tau)$  меняется от значений, близких к  $f_0(x)$ , до крайне малых величин. Вследствие этого в выражении (6) можно считать, что в момент времени  $\tau$  все связи с  $x > x_*$  разрушены, а с  $x < x_*$  остаются целыми. Значение  $x_*$  находится как корень уравнения [5]

$$\kappa(x_*) \int_0^{x_*} \exp[\psi(x_*)\varepsilon(\tau')] d\tau' = \exp(-c), \quad (7)$$

где  $c=0,577$  — постоянная Эйлера.

В указанном приближении уравнение (6) примет вид

$$\mu(\tau) = \varepsilon(\tau) \int_0^{x_*} \varphi(x) f_0(x) dx \quad (8)$$

Система уравнений (7) — (8) дает эффективный путь решения уравнения (6) в случае больших  $\varepsilon$  (в смысле  $\exp \varepsilon \gg 1$ ). При больших  $\varepsilon$  можно заменить в уравнении (7) интеграл его асимптотическим значением

$$\frac{\kappa(x_*) \exp[\psi(x_*)\varepsilon(\tau)]}{\psi(x_*) \dot{\varepsilon}(\tau)} = \exp(-c) \quad (7')$$

Уравнения (7'), (8) дают параметрическую зависимость  $\varepsilon$  от  $\tau$

$$\psi(x_*) \frac{\Phi(x_*) \mu(\tau) - \mu(\tau) f_0(x_*) \varphi(x_*) \dot{x}_*}{\Phi^2(x_*) \kappa(x_*)} = \exp \left[ c + \frac{\psi(x_*)}{\Phi(x_*)} \mu(\tau) \right] \quad (9)$$

$$\varepsilon(\tau) = \mu(\tau)/\Phi(x_*), \quad (10)$$

где  $\Phi(x_*) = \int_0^{x_*} f_0(x) \varphi(x) dx$ .

Время разрушения при постоянной нагрузке  $\mu$  согласно уравнению (9)

$$\tau = \int_0^\infty \frac{\mu \psi(x_*) f_0(x_*) \varphi(x_*) dx_*}{\Phi^2(x_*) \kappa(x_*) \exp \left[ c + \frac{\psi(x_*)}{\Phi(x_*)} \mu \right]} \quad (11)$$

Поскольку при  $x_* \rightarrow 0$   $\Phi(x_*) \rightarrow 0$ , причем (что очевидно из физических соображений) быстрее, чем  $\psi(x_*) \rightarrow 0$ , а при  $x_* \rightarrow \infty$  отношение  $\psi(x_*)/\Phi(x_*)$  является растущей функцией, показатель экспоненты в интеграле уравнения (11) имеет при некотором  $x_*$  минимум.

При больших  $\mu$  интеграл уравнения (11) можно оценить интегралом по окрестности точки  $x_*$ , что дает

$$\tau_p = \tau_* \exp(-\gamma \mu), \quad (12)$$

где  $\gamma = \psi(x_*)/\Phi(x_*)$ , а  $\tau_*$  слабо (степенным образом) зависит от  $\mu$ . Поэтому результаты испытаний на долговечность при постоянном растягивающем напряжении должны изображаться в координатах  $\ln \tau_p - \mu$  прямой с наклоном, близким к  $-\gamma$ . Следует подчеркнуть, что этот результат носит асимптотический (при  $\exp \mu \gg 1$ ) характер. Отметим, что в силу очевидного неравенства  $\psi(x)/\varphi(x) \geq 1$  имеем  $\gamma \geq 1$ , т. е. неравномерное распределение нагрузки по несущим связям приводит к уменьшению долговечности по сравнению со случаем равномерного распределения.

Минимальному значению отношения  $\psi(x)/\Phi(x)$  отвечает наименьшая скорость ползучести  $(\dot{\varepsilon})_{\min}$ , равная согласно уравнению (7')

$$(\dot{\varepsilon})_{\min} = \frac{\kappa(x_0)}{\psi(x_0)} \exp \left[ c + \frac{\psi(x_0)}{\Phi(x_0)} \mu \right] \quad (7'')$$

Уравнения (7'') и (12) дают

$$(\dot{\varepsilon})_{\min} \tau_p = \tau_0 \frac{\kappa(x_0)}{\Phi(x_0)} \exp c, \quad (13)$$

т. е. для данной функции распределения  $f_0(x)$  зависимость произведения  $(\dot{\varepsilon})_{\min} \tau_p$  от напряжения слаба и, поскольку разброс экспериментальных данных по ползучести и долговечности обычно бывает большим, может не разрешиться в эксперименте.

В общем случае переменных во времени напряжений утверж-

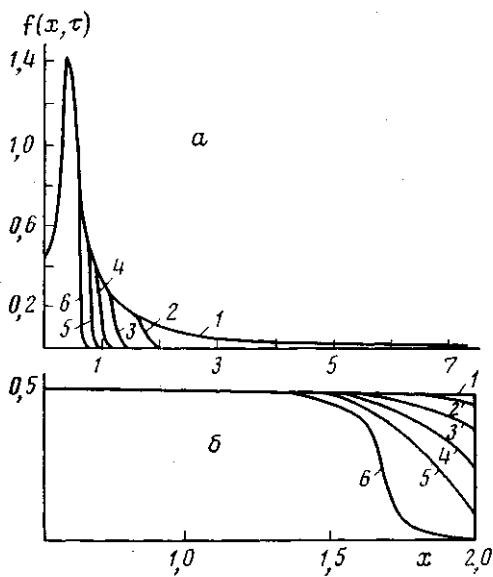


Рис. 1

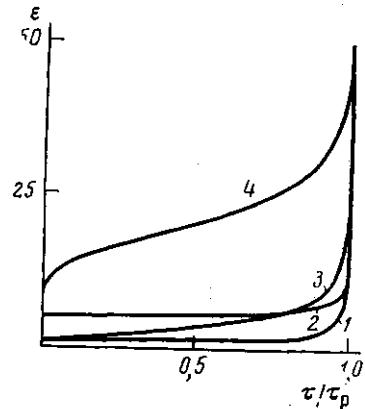


Рис. 2

Рис. 1. Эволюция функции распределения  $f(x, t)$  при  $f_0(x)$ , соответствующей ориентированному капрону [3] и  $\mu=6$  (а), и имеющей прямоугольную форму и  $\mu=5$  (б),  $\tau/\tau_p=0$  (1); 0,1 (2); 0,25 (3); 0,5 (4); 0,75 (5) и 0,95 (6)

Рис. 2. Кривые ползучести при  $\mu=1$  (1); 5 (2); 1,2 (3); 6 (4); 1, 2 — значение  $f_0(x)$  то же, что на рис. 1, б, 3, 4 — на рис. 1, а

дение о постоянстве  $\gamma$  становится несправедливым, и только при многоцикловых испытаниях на усталость удается представить зависимость  $\ln \tau_p(\mu)$  выражением вида (12).

В самом деле, проинтегрировав уравнение (9) по циклу, получим для малого изменения  $x_*$  за один цикл

$$\Delta x_* = \frac{\Phi^2(x_*) \kappa(x_*)}{\psi(x_*) f(x_*) \varphi(x_*)} \exp c \int_0^{\tau_p} \frac{\exp \left[ \frac{\psi(x_*)}{\Phi(x_*)} \mu(\tau) \right]}{\mu(\tau)} d\tau \quad (14)$$

Откуда

$$\frac{dx_*}{dn} = \pi^{\frac{n}{2}} \frac{\beta \tau_p \Phi^{n/2}(x_*) \kappa(x_*)}{\psi^{n/2}(x_*) f(x_*) \varphi(x_*) \mu_m^{n/2}} \exp \left[ c + \frac{\psi(x_*)}{\Phi(x_*)} \mu_m \right], \quad (15)$$

где  $\mu_m$  — амплитудное значение  $\mu$  в цикле, полагаемое достаточно большим, а величина коэффициента  $\beta$  зависит лишь от формы цикла. Из уравнения (15) для  $\ln \tau_p$  следует выражение вида (12) с тем же самым  $\gamma$ , но другим  $\tau_0$ .

Нами проведено сопоставление результатов численного решения уравнения (6) и системы уравнений (9)–(10) для различных видов функции распределения  $f_0(x)$  при  $x(x)=1$  и  $\varphi(x)=\psi(x)=x$ , что соответствует системе полимерных цепей разной длины с одинаковым абсолютным удлинением. В частности, этот случай описывает поведение аморфной прослойки частично кристаллического полимера.

Результаты расчета, приведенные на рис. 1–5, показывают, что система уравнений (9)–(10) верно передает характер процесса разрушения. Эволюция функции распределения при больших  $\mu$  (рис. 1) качественно отражает ход процесса разрушения, наблюдаемый экспериментально [4]. Как видно из рис. 2, на котором показаны кривые пол-

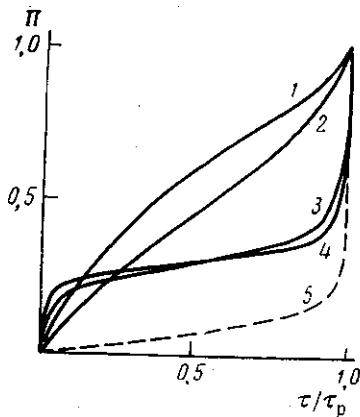


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые накопления повреждений при  $\mu=0,1$  (1); 0,2 (2); 6 (3); 10 (4); 5 (5); 1–4 — значение  $f_0(x)$  то же, что на рис. 1, а; 5 — на рис. 1, б

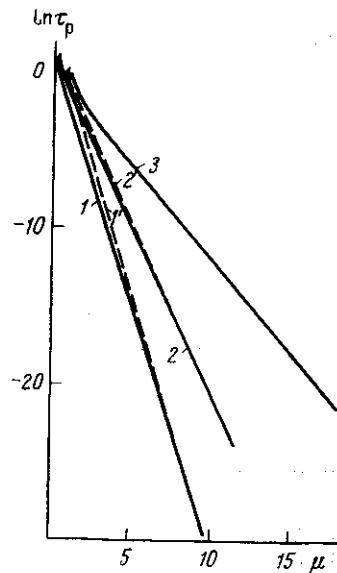


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $\ln \tau_p - \mu$ :  
1, 2 — расчет по уравнению (8); 1', 2' — по уравнениям (9), (10); 3 —  $\tau_p = -Ei(-\mu)$  [2]; 1, 1' — значение  $f_0(x)$  то же, что на рис. 1, а; 2, 2' — рис. 1, б

зучести, форма кривых  $\varepsilon(\tau)$  зависит от вида функции распределения. Кривые ползучести имеют двухстадийный характер (первый участок соответствует постоянной скорости деформации, второй — быстрому нарастанию скорости) только тогда, когда минимум отношения  $\psi(x)/\Phi(x)$  находится на «правом конце» функции распределения. В других случаях кривые ползучести имеют трехстадийный характер; на первом участке скорость деформации постепенно уменьшается во времени, вторая стадия характеризуется постоянной скоростью деформации, а третья — заметным подъемом кривой ползучести и быстрым увеличением скорости. В случае малых  $\mu$  форма кривых  $\varepsilon(\tau)$  перестает зависеть от вида  $f_0(x)$ ; это связано с тем, что при малых  $\mu$  большой вклад в развитие ползучести вносит уменьшение числа несущих связей вследствие чисто термической деструкции.

Аналогичный характер имеют и зависимости безразмерной концентрации разорванных связей  $\Pi$  [2] от времени  $\tau$ . Как видно из рис. 3, большая часть долговечности при больших  $\mu$  тратится на разрыв относительно небольшого числа связей вблизи минимума отношения  $\psi(x)/\Phi(x)$ , а уменьшение скорости роста концентрации разорванных связей при малых  $\mu$  обязано уменьшению общего числа связей вследствие термического разрыва.

Зависимость  $\ln \tau_p - \mu$ , приведенная на рис. 4, при  $\mu > 1$  хорошо описывается уравнением прямой. Отметим, что результаты точного расчета по

уравнению (6) при  $\mu > 2$  удовлетворительно совпадают с результатами, полученными по асимптотическим соотношениям (9), (10).

Рассмотренные ранее модели разрушения хрупких полимеров с учетом распределения связей по напряжениям, основанные на иных конкретных предположениях о структуре и прочностных свойствах тела [6, 7], описываются в рамках изложенной выше теории с помощью других выражений для параметров  $\kappa(x)$ ,  $\psi(x)$  и  $\varphi(x)$ , входящих в соотношения (6), (9), (10). Так, например, в работе [6] рассмотрен случай, соответствующий значениям параметров  $\kappa=1$ ,  $\varphi=1$ ,  $\psi(x)=x=\gamma$ , где  $\gamma$  — коэффициент перенапряжения. В работе [7] предполагалось, что причиной неравномерной нагруженности связей является различная ориентация их по отношению к оси растяжения, и проанализирован случай, отвечающий значениям параметров  $\kappa=1$ ,  $\psi=(1+2v)\cos^2\theta-2v$ ,  $x=\cos\theta$  и  $\varphi=\psi\cos\theta$ , где  $\theta$  — угол между химической связью и осью растяжения,  $v$  — коэффициент Пуассона. При этом принималось во внимание, что связи в процессе деформации могут менять свою ориентацию, но было показано, что в течение большей части времени жизни образца под нагрузкой, изменение  $\theta$  остается несущественным.

В заключение авторы выражают свою благодарность А. Я. Дубовицкому за полезные советы при проведении численных расчетов.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
21 III 1977

#### Литература

1. H. H. Kausch, C. C. Hsiao, S. R. Moghe, J. Appl. Phys., 38, 201, 1967.
2. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полиантчик, С. Н. Блошенко, Высокомолек. соед., A19, 86, 1977.
3. В. И. Веттерен, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 1417, 1973.
4. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 150.
5. Г. И. Баренблatt, В. М. Енгов, Р. Л. Салганик, Механика твердого тела, 1967, № 1, 122.
6. В. П. Тамуж, П. В. Тихомиров, Механика полимеров, 1973, 227.
7. H. H. Kausch-blecken von Schmelting, C. C. Hsiao, J. Appl. Phys., 39, 4915, 1968.

#### SIMULATION OF THE KINETICS OF THE VOLUME FRACTURE OF BRITTLE POLYMERS TAKING INTO ACCOUNT THE STRETCH DISTRIBUTION OF BONDS

Manelis G. B., Poliantchik E. V., Smirnov L. P.

#### Summary

Equations for description of the sample evolution at the arbitrary law of strain or loading are obtained taking into account the stretch distribution of bonds. Regularities of the volume fracture at the constant stress are analyzed. It is shown that the irregular distribution of the loading on the bonds results in decrease of the long term life time of the sample. The dependence of the logarithm of the life time on the stress is linear at the sufficiently high stress values.