

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1978

УДК 541.64:539.3

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

Готлиб Ю. Я., Добродумов А. В.

На основе простой модели поведения полимера под нагрузкой рассмотрено влияние необратимых релаксационных процессов локального деформирования на деформационно-прочностные свойства полимерного образца. Установлена различная зависимость долговечности от температуры, напряжения, условий и длительности предварительного нагружения для упрочняющихся и разупрочняющихся при деформировании полимерных систем.

К настоящему времени накоплены экспериментальные данные и развиты представления о взаимосвязи закономерностей и параметров деформационных и прочностных свойств полимеров [1–5]. Отвечающее термофлуктуационной концепции прочности [1, 6] соотношение Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U - \gamma\sigma}{kT}\right) \quad (1)$$

было в своих основных чертах подтверждено для широкого ряда веществ. Однако для некоторых систем, исследованных в широком интервале температур и напряжений, были обнаружены отклонения от уравнения (1). В работе [1] отклонения от поведения, описываемого формулой (1), связываются с зависимостью структурно-чувствительного фактора γ от температуры и напряжения. В работе [7] поведение долговечности эластомеров как функции от температуры и напряжения объясняется зависимостью энергии активации от температуры. В работе [5] было проведено детальное рассмотрение различных эффектов, обусловленных изменением структуры полимера (в том числе и релаксационных процессов), предшествующих и сопровождающих разрушение (на примере вулканизатов каучука). Была отмечена, в частности, сложная зависимость от температуры при данной скорости деформирования таких параметров, как разрывное удлинение, напряжение и дополнительная ориентация в вершине разрыва. Подобные явления связываются с переходом от высокоэластического механизма разрушения к хрупкому (в эластомерах) или с вынужденной эластичностью в твердых полимерах. В работе [8] также было обнаружено, что положение перегибов на зависимости разрушающего напряжения от температуры коррелирует как со скачкообразным изменением деформации ползучести, накопленной к моменту разрушения, так и с изменением локальной подвижности в полимерах как функции от температуры. Таким образом, из обобщения данных опыта было сформулировано положение о том, что в нагруженном полимере, как и в других погруженных телах, одновременно развиваются два кинетических процесса — деформирование и разрушение, которые следует учитывать при изучении механических свойств полимеров [4, 5, 9].

В данной работе предлагается простая «решаемая» модель поведения полимера под нагрузкой, которая учитывает протекание двух процессов, одним из которых является процесс разрушения, а другой может быть свя-

зан с локальным деформированием. Кроме того, модель допускает обобщение, необходимое для учета возможности протекания нескольких релаксационных процессов, а также других механо-химических процессов, связанных, например, с химической деструкцией полимерной цепи.

Модель. Предполагается, что твердое тело или часть его, определяющая разрушение образца, может быть представлена в виде совокупности из N независимых элементов, каждый из которых может либо необратимо разрушиться, либо в результате протекания локальных деформационных процессов изменить свое напряженное состояние. Для простоты деформирование также считается дискретным: начальное состояние — 1, конечное деформированное состояние — 2. После деформации разрушение данного элемента будет происходить уже из другого состояния 2 в соответствии с представлениями, развитыми в работе [5]. Каждый акт разрушения одного элемента или перехода в другое деформированное состояние дает вклад в общую деформацию ползучести всего тела, не зависящий от числа уже разрушившихся или деформированных элементов. Для простейшего случая двух состояний схема протекания процессов показана на рис. 1. Если приложенное напряжение в нагруженном теле достаточно велико и сильно смещает равновесие в сторону деформированного состояния 2, то в первом приближении процесс деформирования (переход из состояния 1 в 2) можно считать необратимым. Другими словами, рассматриваемый вариант модели относится к твердым (а не высокоэластическим) полимерам, когда обратимой частью деформации при больших нагрузках и временах можно пренебречь. Тогда при протекании процессов по схеме рис. 1 система уравнений, описывающих кинетику изменения «населеностей» состояний 1 и 2 будет иметь вид

$$\begin{aligned}\frac{dn_1}{dt} &= -\alpha_1 n_1 - \alpha_r n_1 \\ \frac{dn_2}{dt} &= -\alpha_2 n_2 + \alpha_r n_1,\end{aligned}\quad (2)$$

где $\alpha_1 = 1/\tau_1$, $\alpha_2 = 1/\tau_2$, $\alpha_r = 1/\tau_r$ — средние частоты элементарных актов соответствующих процессов, n_1 , n_2 — среднее число неразрушившихся элементов, находящихся в состояниях 1 и 2 соответственно. Для процессов, происходящих при стационарных внешних условиях, α_1 , α_2 и α_r являются величинами, независящими от времени. Тогда, решая систему уравнений (2) при начальных условиях $n_1(0) = N$, $n_2(0) = 0$, получаем

$$\begin{aligned}n_1 &= Ne^{-(\alpha_1 + \alpha_r)t} \\ n_2 &= N \frac{\alpha_r}{\alpha_2 - \alpha_1 - \alpha_r} (e^{-(\alpha_1 + \alpha_r)t} - e^{-\alpha_2 t})\end{aligned}\quad (3)$$

Тогда среднее число элементов n , не разрушившихся к моменту времени t , будет

$$n = N \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)e^{-(\alpha_1 + \alpha_r)t} - \alpha_r e^{-\alpha_2 t}}{\alpha_2 - \alpha_1 - \alpha_r}\quad (4)$$

Очевидно, что величина $1/N \cdot dn/dt$ есть плотность вероятности разрушения одного элемента в момент времени от t до $t+dt$. Среднее время жизни одно-

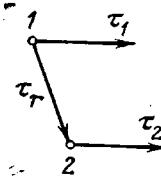


Рис. 1. Схема протекания процессов деформирования и разрушения в полимере под нагрузкой:

τ_1 , τ_2 — среднее время жизни элемента в состояниях 1 и 2 до разрушения; τ_r — среднее время ожидания локального деформирования

(2)

(3)

(4)

го элемента определится как

$$\tau_{\text{эл}} = \frac{\int_0^{\infty} t \frac{dn}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dn}{dt} dt} \quad (5)$$

и в нашем случае

$$\tau_{\text{эл}} = \frac{\alpha_2 + \alpha_r}{(\alpha_1 + \alpha_r) \alpha_2} \quad (6)$$

За критерий разрушения примем убыль до определенного уровня числа неразрушенных элементов. Тогда долговечность системы τ определится из уравнения

$$n(\tau) = N\xi, \quad (7)$$

где $0 < \xi < 1$. Для определения явной зависимости τ от параметров необходимо проведение численного решения уравнения (7). В целях получения более наглядной и интерпретируемой картины явления мы аппроксимируем сложную кинетику убыли неразрушенных элементов (4) экспоненциальной зависимостью вида $N e^{-\alpha t}$. Величина средней частоты акта разрушения α берется такой, чтобы получалось правильное среднее время жизни одного элемента. Тогда долговечность системы τ будет просто пропорциональна $\tau_{\text{эл}}$.

$$\tau = m(\xi) \frac{\tau_2 + \tau_r}{\tau_1 + \tau_r} \tau_i, \quad (8)$$

где $m(\xi) = \ln \frac{1}{\xi}$. Поскольку специальное рассмотрение масштабных эффектов не является целью данной работы, то в дальнейшем мы будем полагать $m=1$, т. е. $\xi=1/e$.

Рассмотрим на предлагаемой модели деформацию системы при постоянном напряжении. Поскольку каждый акт разрушения или перехода элемента в другое состояние вносит определенный вклад (ε_{01} , ε_{02} и ε_{0r} соответственно) в деформацию всего образца, скорость ползучести образца под нагрузкой $\dot{\varepsilon}$ будет

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_{01} \left(\frac{dn_1}{dt} \right)_{\text{разр}} + \varepsilon_{02} \left(\frac{dn_2}{dt} \right)_{\text{разр}} + \varepsilon_{0r} \left(\frac{dn_1}{dt} \right)_{\text{рел}}, \quad (9)$$

где $(dn_1/dt)_{\text{разр}} = \alpha_1 n_1$, $(dn_2/dt)_{\text{разр}} = \alpha_2 n_2$; $(dn_1/dt)_{\text{рел}} = \alpha_r n_1$

Отсюда

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{01} \int_0^t \alpha_1 n_1(t) dt + \varepsilon_{02} \int_0^t \alpha_2 n_2(t) dt + \varepsilon_{0r} \int_0^t \alpha_r n_1(t) dt, \quad (10)$$

т. е. $\varepsilon(t) = \varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t) + \varepsilon_r(t)$, где ε_1 , ε_2 и ε_r — вклады в ползучесть за счет разрушения и локального деформирования. Окончательно

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_{01} \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_r} (1 - e^{-(\alpha_1 + \alpha_r)t}) \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon_{02} \left[\frac{\alpha_r}{\alpha_1 + \alpha_r} + \frac{\alpha_2 \alpha_r}{\alpha_2 - \alpha_1 - \alpha_r} \left(\frac{e^{-\alpha_2 t}}{\alpha_2} - \frac{e^{-(\alpha_1 + \alpha_r)t}}{\alpha_1 + \alpha_r} \right) \right] \\ \varepsilon_r &= \varepsilon_{0r} \frac{\alpha_r}{\alpha_1 + \alpha_r} (1 - e^{-(\alpha_1 + \alpha_r)t}) \end{aligned} \quad (11)$$

Полученные формулы могут быть применены для определения параметров модели из кривых ползучести и тем самым для установления природы элементарного акта разрушения и деформирования.

Деформационно-прочностные свойства модели при постоянной нагрузке. На предложенной модели может быть изучено поведение упрочняющейся ($\tau_2 > \tau_1$) и разупрочняющейся ($\tau_2 < \tau_1$) при деформации систем. На рис. 2 представлены характерные зависимости долговечности τ от напряжения σ для разных температур T , рассчитанные по формуле (8) для обоих типов систем. При расчете τ вид функциональной зависимости τ_1, τ_2 от σ и T был взят в соответствии с соотношением (1), а для τ_r была взята простая экспоненциальная зависимость вида $\tau_r = \tau_{r0} \cdot e^{U_r/T}$. Были использованы характерные по порядку величины для полимеров значения параметров γ

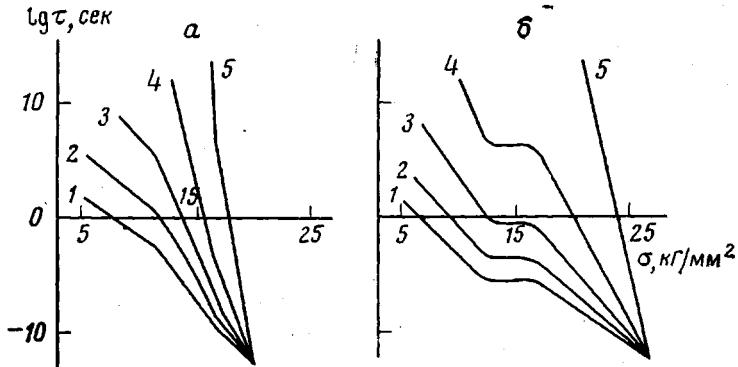


Рис. 2. Температурно-силовые зависимости долговечности при 200 (1), 100 (2), 0 (3), -100 (4) и -200 (5)

a — случай упрочнения, *b* — разупрочнения при деформировании;
 $U_1 = U_2 = 40$, $U_r = 15$ ккал/моль; $\tau_{r0} = \tau_{02} - \tau_{01} = 10^{-13}$ сек; $\gamma_1 = 2.0$; $\gamma_2 = 1.5$ ккал·
 $\cdot \text{мм}^2/\text{моль} \cdot \text{кг}$ (*a*) и $\gamma_1 = 1.5$, $\gamma_2 = 2.0$ ккал· $\text{мм}^2/\text{моль} \cdot \text{кг}$ (*b*)

и U (рис. 2). Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что для случаев упрочнения и разупрочнения кривые имеют различный характер. В первом случае переходная область от зависимости $\tau = \tau_2(\sigma, T)$ к $\tau = \tau_1(\sigma, T)$ характеризуется большим наклоном $d \ln \tau / d\sigma$, чем наклоны τ_1 и τ_2 . Во втором случае переходная область представляет собой плато, на котором $\tau = \tau_r$. Кроме того, при условии $\tau_r \ll \tau_1$ получаем $\tau = \tau_2 + \tau_r$, а при $\tau_2 \ll \tau_r, \tau = (\tau_1 \cdot \tau_r)/(\tau_1 + \tau_r)$, т. е. в этих областях мы имеем последовательное или параллельное протекание процессов разрушения и деформирования соответственно. Ширину и границы переходной зоны можно определить из неравенств $\tau_1 \geq \tau_r \geq \tau_2$ (разупрочнение) и $\tau_1 \leq \tau_r \leq \tau_2$ (упрочнение). На рис. 3 представлены экспериментальные данные из работ [10] и [7], из которых видно, что имеют место два типа поведения долговечности от напряжения и температуры. Можно высказать предположение, что в этих системах реализуются рассмотренные выше случаи влияния локального деформирования на закономерности разрушения. На рис. 4 приведены зависимости разрушающего напряжения σ_p и накопленной к моменту разрушения деформации ползучести ε_p от температуры в предположении, что основной вклад в деформацию дают переходы элементов из одного состояния в другое при локальных процессах деформирования ε_r . За разрушающее напряжение σ_p при данной температуре принято σ , отвечающее некоторой фиксированной долговечности образца τ , а деформация ползучести к моменту разрушения рассчитана с помощью уравнения (11), где подставлено значение $t = \tau$ из формулы (8). Форма кривых и их относительное положение аналогичны наблюдаемым на опыте [8]. Однако на опыте зависимость имеет менее резкий переход, чем полученный нами в модельном расчете, что может быть связано с наличием спектра времен релаксации для набора

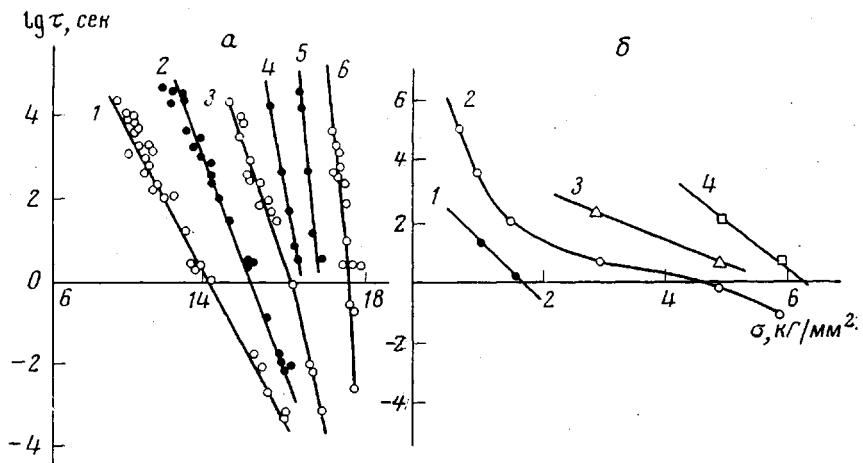


Рис. 3. Экспериментальные зависимости долговечности от напряжения и температуры:

a — поливинилбутираль [10]; температура, °С: 1 — 50, 2 — -70, 3 — -100, 4 — -123, 5 — -165, 6 — -196; *b* — каучук СКЭПТ (вулканизат) [7]; температура, °С: 1 — 80, 2 — 25, 3 — 20, 4 — -50

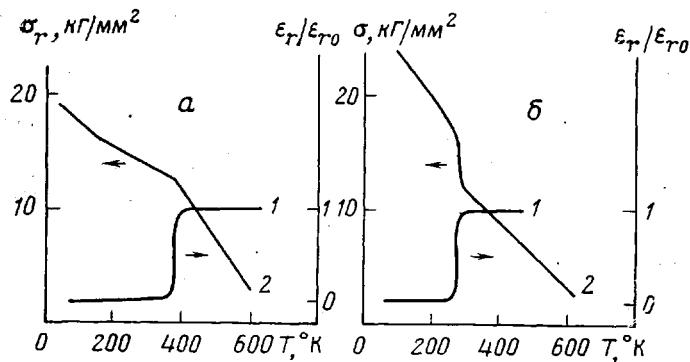


Рис. 4. Температурные зависимости накопленной к моменту разрушения деформации ползучести (1) и разрушающего напряжения (2)

a — упрочнение, *b* — разупрочнение при деформации ($\tau=1$ сек.).
Значения параметров U , γ , τ_0 см. рис. 2

промежуточных состояний и состояний, из которых возможно разрушение. В тех случаях когда справедлива предложенная выше модель, ползучесть системы в соответствии с (11) можно представить в виде

$$\varepsilon = f_1(1 - e^{-\alpha_1 t}) + f_2(1 - e^{-(\alpha_1 + \alpha_r)t}),$$

где f_1 и f_2 не зависят от времени, а зависят от параметров системы (предполагается, что параметры системы являются только функциями внешних условий). Тогда кривая ползучести в полулогарифмических координатах $\varepsilon = f(\lg t)$ будет иметь два линейных участка, середины которых по оси времени примерно соответствуют условиям $t \cdot \alpha_1 = 1$, $t \cdot (\alpha_1 + \alpha_r) = 1$. В зависимости от соотношения времен τ_2 и величин f_1 и f_2 кривая ползучести будет иметь различный вид (смотрите рис. 5, *a*), и из кривой ползучести, применяя соответствующие численные или аналитические методы, можно определить параметры, определяющие долговечность образца в той

части будет иметь различный вид (смотрите рис. 5, *a*), и из кривой ползучести, применяя соответствующие численные или аналитические методы, можно определить параметры, определяющие долговечность образца в той

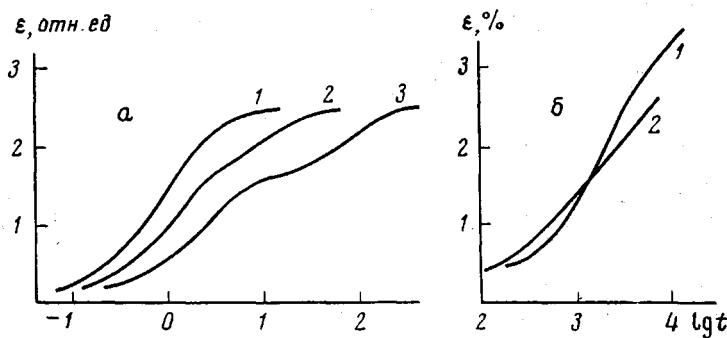


Рис. 5. Кривые ползучести:

a — модельный расчет по формуле $\varepsilon = f_1(1 - e^{-\alpha_1 t}) + f_2(1 - e^{-\alpha_2 t})$,
 $f_1/f_2=1,5$; $\alpha_1/\alpha_2=4$ (1), $\alpha_1/\alpha_2=10$ (2), $\alpha_1/\alpha_2=40$ (3); *b* — экспериментальные
 кривые для неориентированных полимеров [10]: 1 — полиэтилен, -30° ;
 $\sigma=2 \text{ кГ/мм}^2$, 2 — полиметилметакрилат, 20° ; $\sigma=6,5 \text{ кГ/мм}^2$

области внешних условий, где прямые измерения представляют определенные трудности. На рис. 5, б представлены экспериментальные кривые ползучести, взятые из работы [10]. Для аморфно-кристаллических полимеров линейный участок кривой ползучести в координатах ε , $\lg t$ может простираться на 3–4 порядка по оси времени. Это говорит о том, что при рассмотрении долговечности и ползучести аморфно-кристаллических полимеров следует учитывать все релаксационные процессы, которые проявляются, например, в механических релаксационных спектрах таких полимеров.

Влияние предварительного нагружения. Развиваемая модель допускает изучение закономерностей изменения долговечности при предварительной вытяжке материала. В приведенном выше расчете предполагалось, что в начальный момент времени все элементы находились в состоянии 1. Если приложить к телу нагрузку, часть элементов перейдет в деформированное состояние 2, обладающее иной долговечностью, и если этот переход необратим, то последующее нагружение образца при других внешних условиях (другие σ и T) обнаружит изменение его долговечности. В результате предварительного нагружения установится новое начальное распределение элементов по состояниям (новое напряженное состояние тела)

$$\begin{aligned} n_1(0) &= Nc \\ n_2(0) &= N(1-c), \end{aligned} \tag{12}$$

где c является функцией от условий вытяжки. Решая систему (2), при начальных условиях (12) получим долговечность «подгруженной» системы

$$\tau = \frac{1}{\alpha_2} + c \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{(\alpha_1 + \alpha_r)\alpha_2} \tag{13}$$

Предварительное нагружение будет переводить часть элементов в состояние 2, и, если состояние упрочняющее, то предварительное нагружение при некоторых T_b и σ_b приведет к увеличению долговечности в другом интервале T и σ . С другой стороны, всякое нагружение вызывает убыль общего числа несущих нагрузку элементов из-за их разрушения, что является фактором, уменьшающим τ . Долговечность τ_s системы после предварительного нагружения при T_b и σ_b , когда система характеризуется временами τ_{1b} , τ_{2b} , τ_{rb} при других «рабочих» условиях (T , σ , τ_1 , τ_2 , τ_r) будет

$$\tau_s = \ln \left(\frac{n_1(t) + n_2(t)}{N} \right) \left(\tau_2 + c(T_b, \sigma_b, t) \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 + \tau_r} \tau_r \right), \tag{14}$$

где t — время нахождения тела под нагрузкой при T_B и σ_B ,

$$c(T_B, \sigma_B, t) = \frac{n_1(t)}{n_1(t) + n_2(t)} \approx e^{-\left(\frac{1}{\tau_{1B}} + \frac{1}{\tau_{rB}} + \frac{1}{\tau_B}\right)t}, \quad (15)$$

τ_B — долговечность системы при T_B и σ_B , или окончательно

$$\ln \tau_s = \ln \left(1 - \frac{t}{\tau_B}\right) + \ln \left(\tau_2 + \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 + \tau_r} \tau_r e^{-\left(\frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_{rB}} + \frac{1}{\tau_{1B}}\right)t}\right), \quad (16)$$

где τ_B определяется по формуле (8). Влияние первого члена в уравнении (16) на величину τ_s и T , σ — зависимость долговечности — существенно,

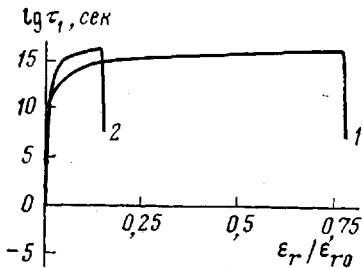


Рис. 6. Зависимость долговечности от степени и условий вытяжки

Условия испытаний: -100° , $\sigma = 16 \text{ кГ/мм}^2$; условия вытяжки: 1 — 50° , $\sigma = 12 \text{ кГ/мм}^2$; 2 — 0° , $\sigma = 13 \text{ кГ/мм}^2$

для различных температур может иметь место как упрочнение, так и разупрочнение образца, даже для упрочняющейся системы ($\tau_2 > \tau_1$), если заданная степень вытяжки попадает в ту область, где сказывается убыль элементов, несущих нагрузку из-за их разрушения. Аналогичный эффект, по-видимому, и наблюдался в работе [11].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
2. Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева, «Химия», 1972, стр. 76.
3. М. И. Бессонов, Успехи физ. наук, 83, 107, 1968.
4. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнов, Структура и механические свойства полимеров, Изд. 2, «Высшая школа», 1972.
5. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971.
6. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
7. Ю. В. Зеленев, А. П. Молотков, А. М. Лоев, Механика полимеров, 1975, 804.

8. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Механика полимеров, 1971, 30.
9. В. А. Степанов, Механика полимеров, 1975, 95.
10. Н. Н. Песчанская, Кандидатская диссертация, Ленинград, Физико-технический институт, 1970.
11. В. В. Жигков, Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Механика полимеров, 1972, 176.

KINETIC MODEL OF THE DEFORMATION AND FAILURE OF SOLID POLYMERS

Gotlib Yu. Ya., Dobrodumov A. V.

Summary

The influence of irreversible relaxation processes of local deformation on the strain-strength properties of a polymer sample has been studied with the use of a simple model of the behavior of polymer under load. The dependence of durability on temperature, stress, conditions and length of preloading has been found to differ for polymer systems strengthening and weakening upon deformation.