

УДК 541.64:539.3

**ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ
СТЕКЛОЛ В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ**

Карташов Э. М., Бартнев Г. М.

Рассмотрена теория временной зависимости прочности полимерных стекол в поверхностно-активных средах. Предложены формулы скорости роста трещины и уравнения долговечности в этих средах, обобщающие полученные ранее аналогичные результаты для вакуума. Введены соотношения для безопасного напряжения, уровня понижения потенциального барьера, длины интервала напряжений, расширяющего область временной зависимости прочности стекол в среде; рассчитана константа Ребиндера в уравнении, раскрывающем эффект влияния среды на процесс разрушения. Приведены количественные расчеты для органического стекла в парах вакуумного масла и ПВХ в воде, согласующиеся с экспериментом.

В работах [1–3] рассмотрена термофлуктуационная теория хрупкого разрушения в инактивной среде или в вакууме. Некоторые соображения о ее применении в поверхностно-активных средах высказаны в работах [4, 5].

Цель настоящей работы — получение кинетического уравнения временной зависимости прочности и некоторых характеристик хрупкого разрушения в поверхностно-активных средах исходя из флуктуационной теории прочности [3].

Временная зависимость прочности хрупких твердых тел в вакууме и поверхностно-активных средах различна. В классическом случае среда влияет только на кинетику развития трещин, что характерно для хрупких тел (полимерные (органические) стекла в жидких средах). Среда, проникающая в поверхностные микродефекты, значительно ускоряет разрушение, так как свободная поверхностная энергия на границе твердого тела с окружающей средой снижается по сравнению с ее значением в вакууме [6, 7]. С точки зрения молекулярного механизма разрушения это означает, что взаимодействие атомов твердого тела с адсорбционно-активными молекулами или атомами среды облегчает перестройку и разрыв межатомных связей в вершинах микротрещин.

Берштейном с сотр. [8–10] изучена прочность неорганических стекол в парах воды; авторы связывают ускорение разрушения стекла в присутствии влаги с коррозионным действием последней на прочность. Этот вопрос не является предметом исследования в данной статье.

Механизм разрушения твердых тел в поверхностно-активных средах, как и в вакууме или в инактивных средах, является флуктуационным процессом [5]. Согласно Ребиндеру [4], давление молекул среды на материал в вершине трещины приводит к появлению добавочного растягивающего напряжения в вершине $\sigma_{\alpha}^* = C(\alpha - \alpha')$, где α и α' — свободная поверхностная энергия твердого тела в вакууме и в среде соответственно, C — постоянная, точное значение которой Ребиндером указано не было. Определение точного значения величины C — одна из важных задач теории прочности; этот вопрос рассмотрен ниже.

Так как в результате действия среды межатомные связи в вершине трещины напряжены, то энергия активации U разрыва связей в вакууме или инактивной среде снижается до некоторого ее значения U^0 и в тем большей степени, чем сильнее понижение величины α' . Долговечность хрупких тел в среде, как и в вакууме, определяется ростом одной, реже нескольких наиболее опасных трещин в разрывном сечении. К вершинам

трещин молекулы среды могут проникать путем объемной или поверхностной диффузии по стенкам трещин; для хрупких твердых тел объемной диффузией можно пренебречь, так как скорость ее значительно меньше скорости поверхностной [5]. Рассмотрим также интервал напряжений σ (в условиях одноосного растяжения цилиндрического образца или образца в виде тонкой пластины), когда скорость поверхностной диффузии молекул среды по стенкам трещины превышает скорость роста трещины разрушения. Согласно работе [11], этот случай в практическом отношении наиболее важный и соответствует долговечностям $\tau \geq (10^1 \sim 10^2)$ с достаточно большого числа полимерных стекол при их испытании на длительную прочность в различных средах. Для описания процесса разрушения в поверхностно-активных средах при долговечностях $\tau < (10 - 10^2)$ с необходимо учесть распределение молекул среды по скоростям, что будет сделано в последующей публикации с учетом математической теории трещин.

Согласно молекулярной модели трещины [4], при хрупком разрушении в ее вершине происходит последовательный разрыв или восстановление химических связей под действием тепловых флуктуаций и растягивающего напряжения. В неактивной среде (или вакууме) разрыву связей соответствует переход атомов, образующих связи, из одного потенциального минимума в другой через барьер $U - \omega\sigma^*$, процессу восстановления — переход в обратном направлении через барьер $U' + \omega\sigma^*$, где U и U' — потенциальные барьеры в отсутствие напряжения, $\sigma^* = \varphi(\sigma, l)$ — локальное напряжение (перенапряжение), действующее на связи в вершине трещины в объеме ω (флуктуационный объем); величина ω рассчитывается на основе предположений о строении полимера и механизма разрушения: $\omega = \lambda \lambda_n \lambda_m$, где λ — элементарный путь порядка межчастичного расстояния, на который продвигается вершина трещины при каждой флуктуации, приводящей к разрыву связей, λ_n — элементарный период фронта трещины, состоящий из одной или нескольких связей, одновременно охваченных флуктуацией. λ_m — расстояние между максимумом и минимумом кривой потенциальной энергии [12] (величина, несколько большая предразрывного удлинения связей; согласно работе [2], для органических стекол $\lambda_m = 1,5 \cdot 10^{-10}$ м, для неорганического (силикатного) стекла $\lambda_m = 1,64 \cdot 10^{-10}$ м [12]).

В присутствии молекул поверхностно-активной среды указанные барьеры следует записать в виде

$$U_1 = U - \omega\sigma^* - \omega\sigma_\alpha^* \quad U_2 = U' + \omega\sigma^* + \omega\sigma_\alpha^*, \quad (1)$$

где $\Delta U = \omega\sigma_\alpha^*$ — изменение потенциальных барьеров разрыва и восстановления связей, обусловленное присутствием в вершине трещины молекул поверхностно-активной среды. Разность $U_1 - U_2$ (в отсутствие напряжения) — свободная поверхностная энергия двух новых элементарных микроплощадок свободной поверхности, равных $2\lambda\lambda_n$, образующихся после разрыва связи у вершины трещины в результате однократной флуктуации

$$U_1 - U_2 = 2\lambda\lambda_n\alpha'$$

Согласно работе [12], в вакууме разность $U - U' = 2\lambda\lambda_n\alpha$. Отсюда и из соотношения (1) имеем $\omega\sigma_\alpha^* = \lambda\lambda_n(\alpha - \alpha')$, откуда $C = 1/\lambda_m$. Таким образом,

$$\sigma_\alpha^* = 1/\lambda_m(\alpha - \alpha') \quad (2)$$

При безопасном напряжении σ_0^c , когда вероятности разрыва и восстановления связей равны, что соответствует состоянию динамического равновесия между этими процессами (трещина не растет), имеем

$$U - \omega\sigma_0^{*c} - \omega\sigma_\alpha^* = U' + \omega\sigma_0^{*c} + \omega\sigma_\alpha^*,$$

откуда с учетом выражения (2) находим термофлуктуационный порог разрушения в среде

$$\sigma_0^{*c} = \alpha'/\lambda_m \quad (3)$$

Скорость роста трещины разрушения в поверхностно-активной среде на основании работы [2] для неактивной среды, но с учетом формулы (1)

может быть представлена в виде

$$V(l, \sigma^*, T) = 2\lambda\nu_0 \exp\left(-\frac{U - \omega\sigma_0^{*b}}{kT}\right) \operatorname{sh}\left[\frac{\omega}{kT}(\sigma^* - \sigma_0^{*c})\right], \quad (4)$$

где ν_0 — частота тепловых колебаний группы частиц или отдельной частицы, участвующих в разрыве или в восстановлении связей, T — температура испытания, k — постоянная Больцмана, $\sigma_0^{*b} = \alpha/\lambda_m$ — термофлуктуационный порог разрушения в вакууме. Выражение (4) справедливо при любом виде напряженного состояния в образце для трещин любой конфигурации и любом расположении их в образце (на поверхности или внутри), а также ориентированных любым образом в плоскости образца. Полученное соотношение обобщает и результаты работ [2, 3], если учесть, что в инактивной среде (или вакууме) термофлуктуационные пороги разрушения совпадают ($\sigma_0^{*c} = \sigma_0^{*b}$); в этом случае уравнение (4) приводит к известному выражению, указанному ранее в работах [2, 3].

При одноосном растяжении образца в виде тонкой пластины шириной L , когда толщина растет в плоскости, перпендикулярной направлению максимальных растягивающих напряжений [13], локальное напряжение σ^* в малой окрестности вершины поверхностной трещины длиной l равно [3]

$$\sigma^* = \beta\sigma\sqrt{l/l_0}, \quad (5)$$

где $\beta = 0,79\sqrt{l_0/\lambda}$ — коэффициент концентрации напряжения в вершине трещины, l_0 — начальная длина трещины, σ — напряжение, приложенное к образцу; соотношение (5) справедливо при условии $\lambda \ll l \ll L$, что практически всегда имеет место [14]. Для безопасного напряжения σ_0^c справедливо

$$\sigma_0^{*c} = \beta\sigma_0^c,$$

откуда с учетом уравнения (3) находим

$$\sigma_0^c = \alpha'/\beta\lambda_m \quad (6)$$

Для инактивной среды (или вакуума) соответствующая величина, согласно работе [3], есть

$$\sigma_0^c = \alpha/\beta\lambda_m$$

Отсюда и из соотношения (6) следует, что при хрупком разрушении материалов в поверхностно-активной среде происходит расширение области временной зависимости прочности на величину

$$\Delta\sigma_0 = (\alpha - \alpha')/\beta\lambda_m = (1 - \sigma_0^c/\sigma_0^b)\sigma_0^b, \quad (6a)$$

и разрушение происходит также при напряжениях, которые в вакууме считаются безопасными. Заметим, что существование безопасного напряжения для органических и неорганических стекол в вакууме и в среде подтверждается рядом экспериментальных результатов [14–16].

Для напряжений σ , не слишком близких к безопасному σ_0^c , вероятностью восстановления связей в выражении (4) по отношению к вероятности их разрыва можно пренебречь, и скорость роста трещины с учетом уравнения (5) будет иметь следующий вид:

$$V(l, \sigma, T) = \lambda\nu_0 \exp\left[-\frac{U - \omega\beta(\sigma_0^b - \sigma_0^c)}{kT}\right] \exp(\bar{\alpha}\sigma\sqrt{l/l_0}), \quad (7)$$

где введено обозначение $\bar{\alpha} = \omega\beta/kT$.

В процессе роста трещины от начальной длины l_0 напряжение в ее вершине возрастает и при некоторой длине l_k (критическая длина) достигает значения $\sigma_k^* = \beta\sigma\sqrt{l_k/l_0}$, что соответствует переходу от термофлуктуационного механизма к атермическому с практически постоянной скоростью роста трещины ν_k . Следовательно, долговечность τ можно представить

в виде

$$\tau = \tau_{\phi} + \tau_{\kappa} = \int_{l_0}^{l_{\kappa}} \frac{dl}{V(l, \sigma, T)} + \frac{L - l_{\kappa}}{v_{\kappa}}, \quad (8)$$

где $V(l, \sigma, T)$ — выражение (7); первое слагаемое в соотношении (8) отражает вклад в долговечность термофлуктуационной стадии разрушения, второе — атермической. Вычисляя интеграл и используя формулу Робертса и Уэллса для предельной скорости распространения разрушения в твердом теле [17]

$$v_{\kappa} = 0,38\sqrt{E/\rho}, \quad (9)$$

где E — модуль Юнга, ρ — плотность, приходим к выражению

$$\tau = \frac{2l_0 \exp(-q/k)}{\lambda v_0 \bar{\alpha} \sigma} \exp\left(\frac{U_0^* - \omega\beta\sigma}{kT}\right) + 2,63L\sqrt{\rho/E} \left(1 - \frac{l_{\kappa}}{L}\right) \quad (10)$$

Здесь q — температурный коэффициент энергии активации процесса разрушения U , уменьшающейся с возрастанием температуры в первом приближении по линейному закону $U = U_0 - qT$; через U_0^* обозначена величина

$$U_0^* = U_0 - \lambda\lambda_{\pi}(\alpha - \alpha'), \quad (11)$$

имеющая смысл «нулевой» энергии активации в поверхностно-активной среде, U_0 — ее значение в вакууме. Выражение (11) можно записать также в виде

$$U_0^* = U_0 - \omega\beta(\sigma_0^a - \sigma_0^c), \quad (12)$$

если воспользоваться соотношениями (6), (7)

В качестве примера оценим величину U_0^* для органического стекла при его разрушении в парах вакуумного масла. Имеем: $U_0 = 134 \cdot 10^3$ Дж/моль [14], $\lambda = 12 \cdot 10^{-10}$ м, $\lambda_{\pi} = 8 \cdot 10^{-10}$ м [3], $\alpha = 39 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [3], $\alpha' = 20 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [11]; находим $U_0^* = 117 \cdot 10^3$ Дж/моль, что соответствует экспериментальному значению величины $U_0^* = 113 \cdot 10^3$ Дж/моль, приведенному в работе [5]. Для ПВХ (неориентированного), согласно работе [11], в вакууме $U_0 = 134 \cdot 10^3$ Дж/моль, $\lambda = 12 \cdot 10^{-10}$ м, $\lambda_{\pi} = 8 \cdot 10^{-10}$ м [3], $\alpha = 39 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $\alpha' = 9 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [11]; находим из соотношения (12) $U_0^* = 105 \cdot 10^3$ Дж/моль, что близко к экспериментальному значению $U_0^* = 97 \cdot 10^3$ Дж/моль, указанному в работе [11].

Заметим далее, что в инактивной среде (или в вакууме), где $\sigma_0^a = \sigma_0^c$, величина $U_0^* = U_0$ и формула (10), таким образом, совпадает с предложенным в работе [3] кинетическим уравнением для длительной прочности хрупких твердых тел в вакууме, являясь естественным обобщением рассмотренного в работе [3] случая. Но отсюда следует, что выражение (10) можно рассматривать как кинетическое уравнение температурно-временной зависимости прочности в поверхностно-активной среде и в вакууме, если считать, что

$$U_0^* = \begin{cases} U_0 & \text{(для инактивной среды)} \\ U_0 - \lambda\lambda_{\pi}(\alpha - \alpha') & \text{(для поверхностно-активной среды).} \end{cases}$$

Здесь $\sigma_{\kappa} = (U_0 - qT)/\omega\beta$ — критическое напряжение [3], соответствующее атермической стадии разрушения, когда трещина с самого начала растет с максимально возможной скоростью и действие среды на кинетику ее роста не проявляется; долговечность образца для напряжений $\sigma \geq \sigma_{\kappa}$ рассчитывается по формуле

$$\tau_{\kappa} = 2,63L\sqrt{\rho/E}(1 - \lambda\beta^2/L) \quad (13)$$

Здесь было учтено, что при $\sigma \geq \sigma_{\kappa}$ справедливо равенство $l_{\kappa} = l_0 \approx \lambda\beta^2$ на основании определения коэффициента β . Например, для органического стекла при $E = 4 \cdot 10^9$ Па, $\rho = 1,2 \cdot 10^3$ кг/м³ находим из выражения (9) $v_{\kappa} = 680$ м/с, что совпадает с экспериментальным значением $v_{\kappa} = 700$ м/с,

приведенным в работе [2]; учитывая далее соотношение $l_0 \ll L$, экспериментально установленное фрактографическими исследованиями поверхности разрушения полимерных стекол [14], находим из уравнения (13) $\lg \tau_k = -5,6$ (при $L = 3 \cdot 10^{-3}$ м), что соответствует экспериментальным результатам временной зависимости прочности органического стекла при долговечностях микросекундного диапазона ($\lg \tau_k = (-5 \sim -6)$) [18].

На рис. 1 представлена принципиальная зависимость долговечности полимерных стекол в поверхностно-активных средах, вытекающая из обработки экспериментальных данных по этому вопросу [4-7; 11, 12, 14,

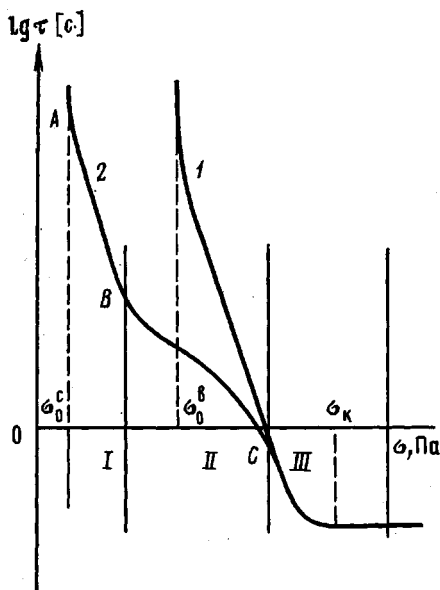


Рис. 1

Рис. 1. Температурно-временная зависимость прочности полимерных стекол (схема): 1 — полная изотерма долговечности в вакууме [3], 2 — то же в поверхностно-активной среде. Пояснения в тексте

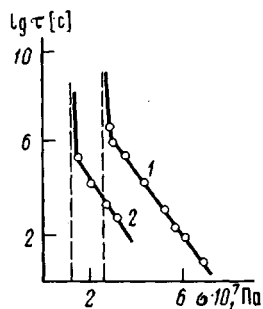


Рис. 2

Рис. 2. Временная зависимость прочности органического стекла при 18°C: 1 — вакуум, 2 — пары вакуумного масла; сплошная линия — теоретическая, рассчитанная по формуле (10), точки — экспериментальные данные [20]

15] (кривая 2). Эта зависимость имеет три участка. На участке I (AB — область достаточно малых напряжений) зависимость $\lg \tau(\sigma)$ прямолинейна. Расположение прямой на этом участке обусловлено снижением свободной поверхностной энергии твердого тела в среде и соответственно уменьшением потенциального барьера разрыва химических связей в вершине трещины, поскольку скорость проникновения среды в этом случае значительно больше скорости продвижения фронта трещины. Произведение флуктуационного объема на коэффициент концентрации напряжения $\omega \beta$ на этом участке близко к его значению в вакууме. Значение безопасного напряжения σ_0^c определяется свойствами среды и должно быть меньше в тех средах, которые вызывают большее снижение свободной поверхностной энергии тела по сравнению с вакуумом. Расчет долговечности на участке I производится по формуле (10).

На участке II (BC — область средних напряжений) зависимость $\lg \tau(\sigma)$ криволинейна и не может быть описана уравнением (10); этот случай рассмотрен авторами в первом приближении в работе [19]. На этом участке долговечность образца составляет, как правило, 10–100 с и определяется соотношением скорости поверхностной диффузии молекул среды к вершине трещины разрушения и скорости ее роста. При этом разрушение материала происходит значительно быстрее, чем в вакууме (кривая 1).

На участке III (область высоких напряжений) взаимодействие среды

с материалом проявляется слабо, так как скорость роста трещины разрушения высока. Долговечность образца для этого участка напряжений составляет диапазон микросекундной длительности и рассчитывается по формулам (10) и (13) для вакуума.

На рис. 2 представлена временная зависимость прочности органического стекла в вакууме (кривая 1) и в парах вакуумного масла (кривая 2); точки — экспериментальные данные [14] (кривая 1) и [20] (кривая 2), сплошная линия — теоретическая, рассчитанная по уравнениям (10) и (13) при следующих значениях постоянных [3]: $\omega=1,4 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$; $\beta=10$; $l_0=2,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$; $L=3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $q=17 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$; $v_0=10^{13} \text{ с}^{-1}$; $U_0^*=113 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$; $U_0=134 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$; $T=291 \text{ К}$, $\sigma_0^*=2,6 \cdot 10^7 \text{ Па}$, $\sigma_0^c=1,3 \cdot 10^7 \text{ Па}$ (остальные постоянные приведены выше). На рис. 3 аналогичная

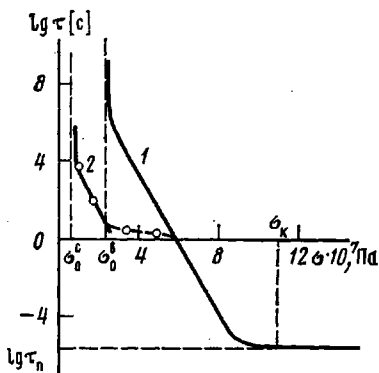


Рис. 3. Временная зависимость прочности ПВХ при 20°: 1 — вакуум; сплошная линия — теоретическая кривая (полная изотерма долговечности), рассчитанная по формуле (10), точки — экспериментальные данные [11] (наклонный участок) и [18] (горизонтальный участок); 2 — вода; сплошная линия — теоретическая, рассчитанная по формуле (10), точки — экспериментальные данные [11]

зависимость представлена для ПВХ в воде при 293 К: точки — экспериментальные данные [11], кривая 2 (сплошная) теоретическая, рассчитанная при следующих данных: $\omega=1,4 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$ [3]; $\beta=12$, $l_0=3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $U_0^*=96 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$, $\lambda_m=1,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [3], $q=34 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$, $L=3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ (остальные постоянные приведены выше); кривая 1 — полная изотерма долговечности [3] для ПВХ в вакууме в интервале напряжений от безопасного $\sigma_0=2,2 \cdot 10^7 \text{ Па}$ до критического $\sigma_k=11 \cdot 10^7 \text{ Па}$ при 293 К, рассчитанная по формуле (10) при $U_0^*=U_0=126 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$, $L=3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $v_k=800 \text{ м/с}$. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений долговечности свидетельствует о правомерности принятой схемы влияния поверхностно-активных сред на кинетику разрушения полимерных стекол, в основе которой лежит эффект адсорбционного понижения прочности молекулами среды, приводящий к снижению свободной поверхностной энергии материала и к уменьшению потенциального барьера разрыва химических связей в вершине трещины разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баргенов Г. М. Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 1955, № 9, с. 53.
2. Баргенов Г. М., Тулинов Б. М. Механика полимеров, 1977, № 1, с. 3.
3. Карташов Э. М., Баргенов Г. М. Физико-химическая механика материалов, 1980, № 5, с. 3.
4. Баргенов Г. М., Разумовская И. В., Ребиндер П. А. Коллоидн. ж., 1968, т. 20, № 2, с. 654.
5. Баргенов Г. М., Разумовская И. В. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 1, с. 784.
6. Лигтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика металлов. М.: АН СССР, 1962, с. 300.
7. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев: Наукова думка, 1975, с. 208.
8. Берштейн В. А., Шамрей Л. М. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 1, с. 196.
9. Берштейн В. А., Никитин В. В., Степанов В. А., Шамрей Л. М. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 1, с. 3260.
10. Берштейн В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ, 1980, с. 35.
11. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980, с. 320.
12. Баргенов Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974, с. 240.

13. *Си Г. С., Парис Р. С., Эрдоган Е.* Прикл. механика, 1962, т. 29, № 2, с. 101.
14. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
15. *Бартенев Г. М., Щербакова В. М., Тулинов Б. М.* Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 3, с. 267.
16. *Щукин Е. Д., Кочанова Л. А., Занозина З. М.* Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 5, с. 1061.
17. *Финкель В. Н.* Физика разрушения. М.: Metallurgy, 1970, с. 376.
18. *Воловец Л. Д., Златин Н. А., Пугачев Г. С.* Письма в ж. техн. физики, 1978, т. 4, № 4, с. 451.
19. *Бартенев Г. М., Разумовская И. В., Каргашов Э. М.* Физико-химическая механика материалов, 1967, т. 3, № 3, с. 592.
20. *Журков С. Н., Левин Б. Я., Томашевский Э. Е.* Физика твердого тела, 1960, т. 2, № 9, с. 2066.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
30.1.1981

TIME DEPENDENCE OF THE STRENGTH OF POLYMER GLASSES IN SURFACE-ACTIVE MEDIUM

Kartashov E. M., Bartenev G. M.

Summary

The theory of the time dependence of the strength of polymer glasses in surface-active media is described. The expressions of the rate of the crack growth and equations of durability in these media generalizing the analogous results obtained earlier for vacuum are proposed. The relations for secure stress, the level of lowering of potential barrier, the value of stresses range increasing the region of the time dependence of the strength of glasses in a medium are derived. The Rehbinder constant in the equation describing the medium effect on the fracture process is calculated. The quantitative calculations for organic glass in vapors of vacuum oil and PVC in water are given being in accordance with an experiment.