

3. Санголов Ю. А., Ясман Ю. Б., Нелькенбаум Э. М., Бадретдинова В. Я., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1588.
 4. Санголов Ю. А., Нелькенбаум Ю. Я., Ишмуратова Н. М., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 875.

Институт химии БФАН СССР

Поступила в редакцию
3.II.1982

УДК 541.64 : 539.3

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ГОМОГЕННОМ РАЗРУШЕНИИ В МОДЕЛИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

Зайцев М. Г., Разумовская И. В., Трегубенкова О. Н.

Одним из механизмов релаксации напряжений в полимерах является термофлуктуационный разрыв химических связей в напряженных макромолекулах [1, 2]. В случае ориентированных аморфно-кристаллических полимеров этот механизм должен, по-видимому, вносить основной вклад в процесс релаксации напряжений. Поскольку, как установлено в работах [2, 3], ползучесть ориентированных полимеров также обусловлена в основном разрывами напряженных проходных цепей в аморфной прослойке, представляет интерес сравнить макроскопические термоактивационные характеристики этих процессов. В работах [4, 5] была рассмотрена модель гомогенного разрушения полимера типа элемента разрушения Регеля в режиме ползучести (т. е. при постоянном напряжении σ) и на основе решения кинетического уравнения для функции распределения несущих цепей по длинам получены термоактивационные параметры макроразрушения полимера U_0 , τ_0 и γ , входящие в формулу Журкова для долговечности τ и определяющие также температурно-силовую зависимость скорости установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$. В настоящей работе рассматривается та же модель в режиме релаксации напряжений (т. е. при постоянной деформации).

Кинетическое уравнение для функции распределения несущих цепей по длинам имеет вид

$$\frac{d\rho(l, t)}{dt} = -\frac{l\rho(l, t)}{\theta(l, a)},$$

где a — длина растянутого элемента Регеля (в нерастянутом состоянии $a=1$); $\theta=\theta_0 \exp \frac{u(f)}{kT}$ — среднее время ожидания разрыва цепи, нагруженной силой f , зависящей от ее деформации $x=\frac{a-l}{l}$; $\theta_0=10^{-14}$ с.

Как и в работе [5], для силовой зависимости энергии активации разрыва цепи $u(f)$ и для зависимости силы ее натяжения от деформации $f(x)$ примем

$$f(x)=4F_0[e^{-bx}-e^{-2bx}]$$

$$u(f)=D \left[\sqrt{1-f/F_0} - \frac{f}{2F_0} \ln \frac{1+\sqrt{1-f/F_0}}{1-\sqrt{1-f/F_0}} \right],$$

причем $F_0 = \frac{bD}{2r_0}$, $b=4$, где r_0 — равновесное расстояние между атомами

в цепи. Функцию распределения по длинам в начальный момент времени выберем в виде

$$\rho(l, 0) = C \exp \left[-\frac{(l-l_0)^2}{2\delta^2} \right] \quad 1 \leq l < \infty \quad (1)$$

(C_∞ — нормировочная константа, определяемая из условия $\int_1^\infty \rho(l, 0) dl = 1$).

Такой выбор функции распределения обусловлен прежде всего необходимостью сопоставления с результатами работ [4, 5], полученными в режиме ползучести, где использована функция распределения типа (1). Сама по себе функция (1) является, безусловно, модельной. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что функция $\rho(l, 0)$ может иметь более сложный вид [6]. Однако в первом, довольно грубо приближении экспериментально определенную функцию $\rho(l, 0)$ можно аппроксимировать гауссовой функцией, обрезанной при малых l . В дальнейших исследованиях целесообразно учесть более тонкие особенности функции распределения.

Поскольку в отличие от работ [4, 5] в настоящей задаче длина элемента Регеля считается постоянной, величина θ не зависит от времени. Поэтому для $\rho(l, t)$ имеем

$$\rho(l, t) = \rho(l, 0) e^{-t/\theta(a-l)}$$

Тогда получим, что напряжение σ , действующее в модели, уменьшается со временем по закону

$$\sigma(t) = m \int_1^a f(a, l) \rho(l, 0) e^{-t/\theta(a-l)} dl,$$

где m — концентрация несущих цепей в момент $t=0$. Каждую группу термофлуктуационно распадающихся цепей длиной l можно рассматривать как элементарный «релаксатор» с временем релаксации $\theta(a, l)$. Тогда рассматриваемая модель элемента Регеля, состоящая из разнодлинных цепей, характеризуется спектром времен релаксации $H(\ln \theta)$ и действующее напряжение можно рассматривать в виде

$$\sigma(t) = (a-1) \int_{\ln(\theta_{\min})}^{\infty} H(\ln \theta) e^{-t/\theta} d(\ln \theta)$$

Отсюда получим выражение для спектра времен релаксации

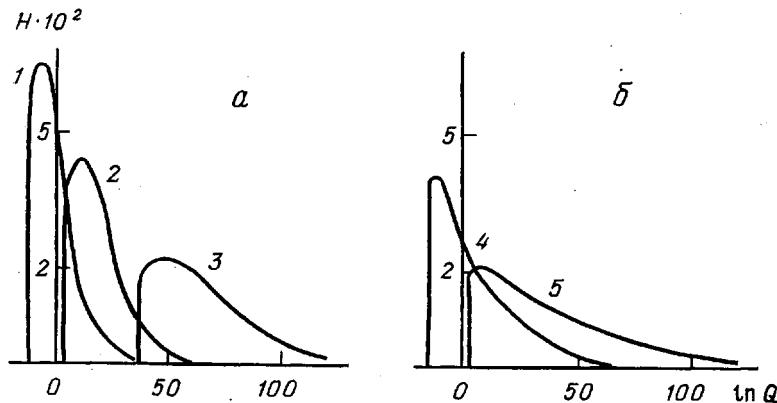
$$H(\ln \theta) = \frac{kT \rho(l, 0) f(a, l)}{\frac{du}{df} \cdot \frac{df}{dx} \cdot \frac{dx}{dl} (a-1)} \quad (2)$$

В этом выражении все величины (кроме постоянных kT и a) зависят от l , а l следует формально считать функцией $\ln \theta$.

Результат вычислений $H(\ln \theta)$ по формуле (2) с учетом выражения (1) представлен на рисунке. Видно, что спектр времен релаксации рассматриваемой модели чрезвычайно широк. Увеличение деформации (и соответствующего ей начального напряжения σ_0) и температуры сдвигает спектр влево и суживает его. Однако даже при максимальных рассмотренных в работе значениях деформации и температуры для разброса по длинам всего в 1% (рис. 1, а, кривая 1) ширина спектра составляет ~ 18 десятичных

порядков. При увеличении разброса по длинам (рис. 1, б) максимум $H(\ln \theta)$ смещается к началу спектра, а значения $H(\ln \theta)$ при больших θ возрастают, т. е. спектр становится еще более «размытым».

Поскольку явное выражение для спектра $H(\ln \theta)$ очень громоздко, целесообразно ввести некий эффективный временной параметр, с помощью



Спектры времен релаксации в модели аморфно-кристаллического полимера при гомогенном разрушении для $\delta=1$ (а) и 5% (б) при следующих значениях параметров: $kT=0,01 D$, $\sigma=0,47 \sigma_{\max}$ (1); $kT=0,01 D$, $\sigma=0,25 \sigma_{\max}$ (2); $kT=0,005 D$, $\sigma=0,25 \sigma_{\max}$ (3); $kT=0,01 D$, $\sigma=0,12 \sigma_{\max}$ (4); $kT=0,005 D$, $\sigma=0,12 \sigma_{\max}$ (5)

которого можно представить температурно-силовую зависимость релаксации в компактной форме. Однако в отличие от процесса ползучести, где роль такого параметра выполняет долговечность, выбор эффективного времени процесса релаксации напряжений носит весьма условный характер. Эта условность усугубляется отмеченной размытостью спектра времен релаксации. Наиболее естественными характеристиками релаксации представляются среднее время τ_e , определяемое по формуле

$$\ln \tau_e = \int_{\ln(\theta_{\min})}^{\infty} \ln \theta H(\ln \theta) d \ln \theta,$$

и время τ_{\max} , соответствующее максимуму на кривой $H(\ln \theta)$. В эксперименте нередко в качестве характеристик релаксации принимают произвольно выбранные условные временные параметры: время снижения напряжения до определенного уровня, или время, необходимое для уменьшения скорости релаксации в определенное число раз. Поэтому в настоящей работе рассмотрены такие характеристики: t_1 и t_2 — времена, необходимые для уменьшения скорости релаксации в 10^2 и в 10^4 раз по сравнению с начальной величиной, t_3 и t_4 — времена снижения действующего напряжения до уровня соответственно $0,9\sigma_0$ и $0,8\sigma_0$. В интервале времен, доступных для измерения в эксперименте, температурно-силовая зависимость всех рассмотренных эффективных времен релаксации может быть аппроксимирована формулой

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp \left[\frac{U_{0i} - \gamma_i \sigma_0}{kT} \right]$$

где σ_0 — начальное напряжение на элементе Регеля.

Термофлуктуационные макропараметры релаксации U_{0i} и γ_i зависят от разброса несущих цепей по длинам, причем эти зависимости качественно такие же, как найденные в работе [5] для случая ползучести: $U_0(\delta)$ резко убывает при малых δ , после чего выходит на плато, а $\gamma(\delta)$ возрастает. Значения U_0 , γ и τ_0 , характеризующие температурно-силовую зависи-

мость рассмотренных эффективных времен релаксации, для двух различных разбросов цепей по длинам, представлены в таблице. Для сравнения в таблице приведены также соответствующие параметры долговечности τ_0 в режиме ползучести.

Термофлуктуационные параметры релаксации при гомогенном разрушении

Параметры	U_0/D	$\gamma \frac{m}{r_0}$	$\lg \tau_0 *$	U_0/D	$\gamma \frac{m}{r_0}$	$\lg \tau_0 *$
	$\delta=0,05$			$\delta=0,1$		
τ_0	0,42	0,78	-13,0	0,42	1,43	-12,8
τ_e	0,44	0,46	-11,0	0,44	1,06	-10,9
$\tau_{(H_{\max})}$	0,45	1,08	-13,9	0,45	2,50	-13,9
t_1	0,44	1,13	-11,8	0,44	2,18	-11,9
t_2	0,42	1,20	-10,0	0,42	2,21	-10,0
t_3	0,43	0,88	-14,3	0,43	1,66	-14,3
t_4	0,42	0,55	-14,5	0,42	1,02	-14,5

* τ_0 — в секундах.

Из таблицы видно, что наименее чувствительно к изменению режима нагружения и условному выбору эффективного времени релаксации значение энергии активации U_0 . Во всех случаях оно остается равным (0,42–0,45) D . Напротив, значения γ и τ_0 сильно зависят от выбора временного параметра (в зависимости от этого выбора τ_0 меняется на 4 десятичных порядка), причем они могут быть как больше, так и меньше соответствующих параметров долговечности τ_0 . Коэффициент γ при релаксации оказывается меньше, чем при ползучести (τ_e, t_4) в случае, если за время, равное выбранному эффективному времени релаксации, процесс релаксации напряжений успевает пройти достаточно глубоко, так что заметный вклад в снижение напряжений вносят и разрывы достаточно длинных (и потому не слишком напряженных) цепей. Напротив, если за время релаксации заметный вклад в снижение напряжений вносят разрывы лишь самых коротких цепей, γ при релаксации больше, чем при ползучести ($\tau_{(H_{\max})}, t_1, t_2, t_3$).

Таким образом (как и в процессе ползучести [4, 5]) при релаксации напряжений за счет гомогенного разрушения напряженных макромолекул в полимере термофлуктуационные макроскопические параметры U_0, γ, τ_0 определяются не только атомным механизмом разрушения, но также микроструктурой полимера и кинетикой процесса. Значение U_0 при релаксации практически совпадает с соответствующей энергией активации разрушения в режиме ползучести и не чувствительно к условному выбору эффективного времени релаксации. В то же время значения γ и τ_0 сильно зависят от этого выбора, что затрудняет их использование в качестве характеристик процесса релаксации. Этот факт должен учитываться при интерпретации экспериментальных данных по релаксации напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

- Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.-Л.: Химия, 1964, с. 351.
- Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 564.
- Регель В. Р., Бобоев Г. Б., Черный Н. М. Механика полимеров, 1969, № 4, с. 636.
- Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 198.
- Зайцев М. Г. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 1104.
- Жиженков В. В., Егоров Е. А., Кусенко В. С. Физика твердого тела, 1979, т. 21, вып. 7, с. 2184.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19.II.1982