ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № 10

УДК 541.64:536.4

ВАРИАНТ ОБОБЩЕННОГО ОПИСАНИЯ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Бокшицкий М. Н., Бокшицкий Д. М., Лапшина Н. Ф.

На основе представлений феноменологической теории объемной поврежденности твердых тел приводятся количественные оценки, необходимые для прогнозирования долговечности полимеров в условиях механодеструкции и старения.

В ряде практических ситуаций, обусловленных воздействием повышенных температур и агрессивных сред, кинетические кривые механодеструкции и старения полимеров приобретают специфическую форму [1]. Их начальный участок характеризуется интенсивным разрушением материала. В дальнейшем скорость деструкции резко падает и процесс стабилизируется. Настоящая статья содержит его анализ в рамках феноменологической теории объемной поврежденности [2, 3].

В обобщенной феноменологической трактовке [3] скорость механодеструкции твердого тела может быть выражена следующим кинетическим уравнением [4]

$$\dot{\psi}=-A(t)\varphi(\psi)f(\psi, \sigma) \quad (1)$$

Здесь $\psi=\psi(t)$ – монотонная функция времени, характеризующая сплошность твердого тела [2], а множители правой части соответствуют эффективной константе скорости деструкции, ее кинетическому закону и функции внешней нагрузки. Предполагается, что $\psi(0)=1$, а $\psi(\tau)=0$ (τ – долговечность), причем эффективная константа скорости $A(t)$ зависит от времени [1].

Первоначально рассмотрим процесс механодеструкции ($\sigma>0$). Ограничимся режимом $\sigma=\text{const}$ и представим с учетом известных результатов [4] функции A, φ и f в виде

$$A(t)=\lambda(1+t')^{-\mu}, \quad (2)$$

$$\varphi(\psi)=\psi^n \quad (3)$$

$$f(\psi, \sigma)=e^{\alpha\sigma}/\psi^{\alpha\sigma} \quad (4)$$

В этих формулах эмпирические параметры α, n и μ неотрицательны, а $\lambda>0$. Нетрудно заметить, что функция f отвечает критериальному условию [1] $f(\psi, 0)=1$. Безразмерное время $t'=t/t_0$ (t_0 – единичная размерная постоянная, например, $t_0=1$ ч).

Таким образом,

$$\dot{\psi}=-\lambda(1+t')^{-\mu}\psi^{n-\alpha\sigma}e^{\alpha\sigma} \quad (5)$$

Из этого уравнения модуль разрушения [4] вычисляется как

$$F=\psi(0)=-\lambda e^{\alpha\sigma}, \quad (6)$$

а модуль старения

$$F_0=-\lambda \quad (7)$$

Решение формулы (5) по известной схеме [4] приводит к уравнению механодеструкции

$$\psi=\left\{1-\lambda t_0 e^{\alpha\sigma}\left(\frac{1+\alpha\sigma-n}{1-\mu}\right)\left[(1+t')^{1-\mu}-1\right]\right\}^{\frac{1}{1+\alpha\sigma-n}} \quad (8)$$

и к силовой зависимости долговечности

$$\tau=t_0\left\{\left[\frac{e^{-\alpha\sigma}}{\lambda t_0\mu'(1+\alpha\sigma-n)}+1\right]^{\mu'}-1\right\}, \quad (9)$$

где $\mu'=(1-\mu)^{-1}$. Проанализируем эти результаты.

Обычно $\tau\gg t_0$, т. е. $\tau\gg 1$. Тогда формула (9) упрощается

$$\tau=t_0[\lambda t_0\mu' e^{\alpha\sigma}(1+\alpha\sigma-n)]^{-\mu'} \quad (10)$$

Однако при $\tau\leqslant t_0$ следует использовать уравнение (9). Введем безопасное напряжение [4]

$$\sigma_c=\frac{n-1}{\alpha}, \quad (11)$$

при котором формально $\tau\to\infty$. Преобразуем выражения (9) и (10) с учетом формулы (11) в

$$\tau=t_0\left\{\left[\frac{e^{-\alpha\sigma}}{\lambda t_0\mu'\alpha(\sigma-\sigma_c)}+1\right]^{\mu'}-1\right\} \quad (12)$$

и

$$\tau=t_0[\lambda t_0\mu' e^{\alpha\sigma}\alpha(\sigma-\sigma_c)]^{-\mu'} \quad (13)$$

Эти выражения рекомендуются для технических расчетов. Безопасное напряжение определяется из независимого эксперимента, либо по кривой долговечности [5].

Приближенно параметру n можно придать смысл порядка реакции деструкции. Во многих случаях эта реакция имеет первый порядок: соответственно упрощаются уравнение механодеструкции и силовая зависимость долговечности. Параметр μ характеризует спектр эффективных констант скорости деструкции. Из анализа приведенных зависимостей следует, что этот параметр необходимо удовлетворяет следующему физическому неравенству: $0\leqslant\mu<1$. При $\mu=0$ спектр исчезает, а силовая зависимость долговечности (9) принимает следующий вид:

$$\tau=\frac{e^{-\alpha\sigma}}{\lambda(1+\alpha\sigma-n)} \quad (14)$$

Если $n=1$, то эта формула совпадает с флуктуационной теорией Г. М. Бартенева [6], т. е.

$$\tau=e^{-\alpha\sigma}/\lambda\alpha\sigma \quad (15)$$

По мере увеличения μ и, следовательно, параметра μ' кривизна изотермы долговечности в координатах $\sigma-\lg\tau$ возрастает. Расчеты показывают [4], что обычно параметр n принимает дробные значения, т. е. отсутствует полная аналогия между формальной кинетикой и механизмом деструктивного процесса, соответствующего феноменологической модели (5).

Для условий старения, когда $\sigma=0$ [1], формула (8) трансформируется в уравнение термодеструкции

$$\psi=\left\{1-\lambda t_0\frac{1-n}{1-\mu}\left[(1+t')^{1-\mu}-1\right]\right\}^{\frac{1}{1-n}}, \quad (16)$$

сохраняющее физический смысл для любых значений n, кроме $n=1$. Для последней ситуации из кинетического уравнения (5) при неизменных начальных условиях получаем экспоненциально-степенное выражение

$$\psi=\exp\left\{\frac{\lambda t_0}{1-\mu}[1-(1+t')^{1-\mu}]\right\}, \quad (17)$$

которое при $\mu=0$ трансформируется в обычную экспоненту

$$\psi=e^{-\lambda t}, \quad (18)$$

широко используемую в расчетной практике. В аналогичной ситуации

($\mu=0$) соотношение (16) принимает биноминальную форму

$$\psi=[1-\lambda t_0(1-n)t']^{\frac{1}{1-n}} \tag{19}$$

При $\sigma=0$ долговечность определяется по критическому значению коэффициента старения [1], т. е. $\psi(\tau)=\psi_к$. Тогда из выражений (16) и (17) соответственно получаем

$$\tau=t_0\left\{\left[\frac{1-\psi_к^{1-n}}{\mu'\lambda t_0(1-n)}+1\right]^{\mu'}-1\right\} \tag{20}$$

$$\tau=t_0\left[\left(1-\frac{\ln\psi_k}{\mu'\lambda t_0}\right)^{\mu'}-1\right] \tag{21}$$

Обратимся далее к проблеме прогнозирования долговечности, т. е. определения параметров полученных формул. С помощью интегральных результатов это сделать достаточно сложно. Поэтому воспользуемся кинетическим уравнением (5). При наличии кривых механодеструкции для двух уровней напряжения σ_1 и σ_2 можно с учетом формулы (6) вычислить параметры α и λ

$$\alpha=\frac{\ln(F_1/F_2)}{\sigma_1-\sigma_2} \tag{22}$$

$$\lambda=-F_1e^{-\alpha\sigma_1}=-F_2e^{-\alpha\sigma_2} \tag{23}$$

Здесь F_1 и F_2 – соответствующие модули разрушения, определяемые по экспериментальным кривым механодеструкции. При $\sigma=0$ параметр λ непосредственно выражается через модуль старения, т. е. $\lambda=-F_0$. Остальные постоянные находятся следующим образом. На кривой механодеструкции или старения произвольно выбираются три точки так, чтобы

$$\frac{\psi_1}{\psi_2}=\frac{\psi_2}{\psi_3}=a \tag{24}$$

Затем на основе выражения (5) записываются два отношения

$$\frac{\dot\psi_1}{\dot\psi_2}=\left(\frac{t_0+t_2}{t_0+t_1}\right)^{\mu}a^{n-\alpha\sigma} \quad \text{и} \quad \frac{\dot\psi_2}{\dot\psi_3}=\left(\frac{t_0+t_3}{t_0+t_2}\right)^{\mu}a^{n-\alpha\sigma}, \tag{25}$$

из которых

$$\mu=\frac{\lg(\dot\psi_1\cdot\dot\psi_3/\dot\psi_2^2)}{\lg\left[\frac{(t_0+t_2)^2}{(t_0+t_1)(t_0+t_3)}\right]} \tag{26}$$

$$n=\frac{\lg(\dot\psi_1/\dot\psi_2)-\lg\left(\frac{t_0+t_2}{t_0+t_1}\right)^{\mu}}{\lg a}+\alpha\sigma \tag{27}$$

В режиме старения формула (27) упрощается, а параметр λ вычисляется как

$$\lambda=\dot\omega_i(1+t_1')^{\mu}\psi_i^{-n}, \tag{28}$$

где $i=1, 2, 3$. В некоторых случаях удобней использовать это выражение, нежели определять модуль старения.

Параметр n также можно вычислить непосредственно из уравнения (5), если остальные постоянные известны. Тогда

$$n=\frac{\ln\dot\omega_i-\ln[\lambda(1+t')^{-\mu}]-\alpha\sigma}{\ln\psi_i} \tag{29}$$

Из формулы (26) следует, что параметр $\mu=0$, если

$$\dot\psi_2=\sqrt{\dot\psi_1\cdot\dot\psi_3} \tag{30}$$

С этой проверки целесообразно начинать расчет после выбора трех исходных точек и определения соответствующих скоростей деструкции. В свою очередь из выражения (29) при $\sigma=0$ и $t'>0$ легко установить условия протекания деструктивных реакций нулевого и первого порядка. В первом случае

$$\dot{\omega}_i=\lambda(1+t_i')^{-\mu} \tag{31}$$

во втором

$$\psi_i=\frac{\dot{\omega}_i}{\lambda}(1+t_i')^{\mu} \tag{32}$$

При $n=1$ и $t'\gg1$ реализуется экспоненциально-степенное соотношение

$$\psi=\exp\left[-\frac{\lambda t_0}{1-\mu}(t')^{1-\mu}\right] \tag{33}$$

В этом нетрудно убедиться, проверив линейность аноморфозы кинетической кривой старения в координатах $\lg\ln\frac{1}{\psi}-\lg t'$. Наклон прямой составляет $(1-\mu)$, а свободный член $-\lg\frac{\lambda t_0}{1-\mu}$. Таким образом, параметры μ и λ легко вычисляются.

В качестве типичного примера использования разработанной методики определения параметров кинетического уравнения (5) рассмотрим аппроксимацию формулой (16) известных экспериментальных данных, относящихся к высокотемпературной деструкции (пиролизу) поли-α-метилстирола [7] и старению поликарбоната «дифлон» [8].

Для количественного анализа деструкции дифлона были выбраны четыре кинетические кривые, характеризующие изменение прочности полимера под воздействием 50 и 70%-ного раствора уксусной кислоты при температуре 50 и 70°. Исходные данные для расчета приведены в табл. 1.

Для количественного анализа термодеструкции поли-α-метилстирола выбраны три кинетические кривые, характеризующие суммарное количество летучих продуктов, выделяющихся при довольно длительном (до 50 ч) пиролизе на электронных термовесах. По физической природе этот процесс характеризует накопление структурной поврежденности. У ПС он практически аналогичен механодеструкции, что было подтверждено прямыми физическими измерениями [9]. Исходные данные для расчета приведены в табл. 2.

Легко установить, что условие (30) не выполняется во всех случаях, т. е. $\mu>0$. Поэтому параметры рассчитывали по формулам (26)—(28). Их изотермические значения для дифлона и поли-α-метилстирола приведены в табл. 3 и 4.

Проверка показала, что модель (5) вполне адекватна эксперименту. На рисунке, *а* сплошными линиями изображены расчетные кинетические кривые термодеструкции поли-α-метилстирола. Они хорошо согласуются с опытными точками. Установлено, что начальные скорости деструкции, характеризуемые параметром λ, практически совпадают с константами скорости пиролиза, определенными графически [7]. При этом в работе [7] ошибочно предполагается, что независимо от температуры деструктивная реакция имеет первый порядок.

Выявлено качественное влияние среды и температуры на кинетические параметры деструкции дифлона. Что касается поли-α-метилстирола, то для него получены и количественные оценки.

Судя по результатам расчета кинетики пиролиза поли-α-метилстирола (табл. 4 и рисунок, *б—г*), температура заметно влияет на скорость деструкции.

Наиболее резкому тепловому воздействию подвержена стартовая скорость (модуль) химического старения λ. Из анализа опытных данных сле-

Таблица 1

Экспериментальные данные по старению дифлона в растворах уксусной кислоты

$T°$	Концентрация раствора, %	t, ч	ψ_i	ω_i	a
20	50	1000	0,892	0,108	
		2000	0,802	0,198	1,112
		3100	0,791	0,279	
20	70	1000	0,915	0,086	
		2000	0,885	0,165	1,096
		3100	0,762	0,238	
50	50	100	0,932	0,068	
		200	0,870	0,130	1,070
		295	0,813	0,187	
50	70	100	0,950	0,050	
		200	0,904	0,096	1,050
		300	0,861	0,139	

Таблица 2

Экспериментальные данные по пиролизу поли-α-метилстирола

$T°$	ψ_i	ω_i	$\dot{\omega}_i$, ч$^{-1}$	t_i, ч	a
228,8	0,9675	0,0325	0,009	3,0	
	0,9412	0,0588	0,0080	6,0	1,028
	0,9155	0,0845	0,0074	9,35	
239,4	0,9310	0,0690	0,0200	3,0	
	0,8770	0,0123	0,0160	6,0	1,062
	0,8260	0,0174	0,0132	9,55	
247,1	0,844	0,156	0,040	3,0	
	0,739	0,261	0,029	6,0	1,142
	0,647	0,352	0,022	9,6	

Таблица 3

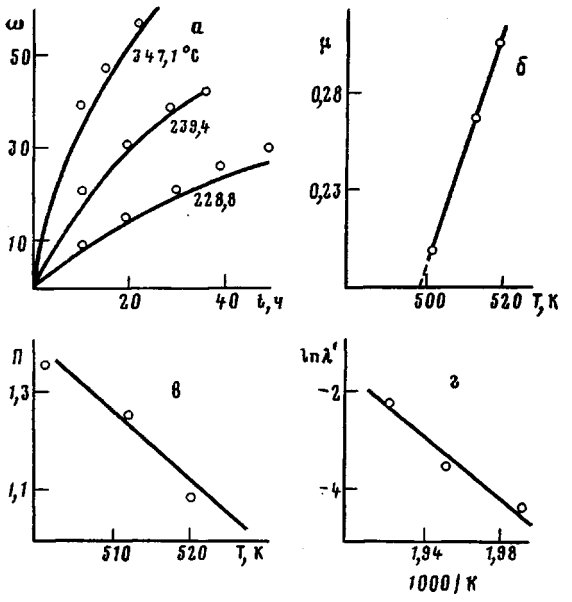
Значения параметров кинетического уравнения (5), аппроксимирующего старение дифлона в уксусной кислоте

$T°$	Концентрация раствора, %	n	λ, ч$^{-1}$	μ
20	50	1,51	0,00020	0,078
50		0,853	0,00103	0,080
20	70	1,56	0,00012	0,032
50		1,03	0,00064	0,056

Таблица 4

Значение параметров кинетического уравнения (5), аппроксимирующего пиролиз поли-α-метилстирола

$T°$	μ	n	λ, ч$^{-1}$	$T°$	μ	n	λ, ч$^{-1}$
228,8	0,200	1,38	0,0133	247,1	0,311	1,10	0,0741
239,4	0,267	1,23	0,0316				



Анализ кинетики термодеструкции (пиролиза) поли-α-метилстирола: *а* — кинетические кривые термодеструкции (точки — эксперимент, кривые — расчет), *б*, *в*, *г* — температурные зависимости параметров μ, *n*, λ

дует, что эта величина соответствует уравнению Аррениуса

$$\lambda=\lambda_0 \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \qquad (34)$$

Здесь λ_0 — параметр, зависящий от структурных факторов и характера внешней среды, а U — энергия активации процесса деструкции.

На рисунке, *г* изображена зависимость (34) для поли-α-метилстирола. Она построена в аррениусовых координатах и имеет устойчивую линейную форму, подтверждающую адекватность формулы (34) эксперименту. Ее постоянные для поли-α-метилстирола имеют следующие значения:

$$U=203{,}5 \text{ кДж/моль}; \quad \lambda_0=3{,}5\cdot 10^{20} \text{ ч}^{-1}$$

С ростом температуры наблюдается линейное снижение параметра n и увеличение параметра μ (рисунок, *б*, *в*).

Таким образом:

$$n=n_0-k_nT, \qquad (35)$$

а

$$\mu=k_\mu T-\mu_0 \qquad (36)$$

Постоянные этих формул для поли-α-метилстирола следующие: $\mu_0=6{,}8$; $k_\mu=0{,}014\ k^{-1}$; $n_0=9{,}3$; $k_n=0{,}016\ k^{-1}$.

Экстраполируя прямые, соответствующие выражениям (35) и (36), можно, во-первых, определить температуру

$$T_n=\frac{n_0}{k_n}, \qquad (37)$$

обусловливающую протекание деструктивной реакции нулевого порядка и, во-вторых, установить условия вырождения спектра скоростей деструкции, когда $\mu=0$. Последнее наблюдается при температуре

$$T_\mu=\frac{\mu_0}{k_\mu}$$

Например, для поли-α-метилстирола $T_n=317°$, а $T_\mu=224°$.

Таким образом, в работе предложена методика прогнозирования долговечности полимеров, хорошо согласующаяся с экспериментальными результатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бокшицкий М. Н.* Длительная прочность полимеров. М.: Химия, 1978, с. 312.
2. *Качанов Л. М.* Основы механики разрушения. М.: Наука, 1974, с. 311.
3. *Бокшицкий М. Н.* Механика полимеров, 1970, № 4, с. 654.
4. *Бокшицкий М. Н.* Пласт. массы, 1982, № 7, с. 14.
5. *Бокшицкий М. Н.* Пласт. массы, 1983, № 7, с. 17.
6. *Бартенев Г. М.* Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 1955, № 9, с. 53.
7. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 325.
8. *Карапотницкий А. М.* Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИХМ, 1970.
9. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский З. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 550.

Поступила в редакцию
5.III.1984

A VARIANT OF GENERALIZED DESCRIPTION OF DEGRADATION OF POLYMERS

Bokshitskii M. N., Bokshitskii D. M., Lapshina N. F.

Summary

The quanitative evaluations being necessary for prediction of durability of polymers in conditions of mechanical degradation and ageing are presented basing on concepts of the phenomenological theory of the volume damage of solids.