

УДК 541.64:539.3

## ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ САМОЗАТУПЛЕНИЯ НАДРЕЗОВ

Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К.

С помощью модели самозатупления надрезов определены значения критических напряжений, при достижении которых на определенном расстоянии впереди надрезов происходит разрушение образцов смесей поликарбонат-полиацетиленсульфоноксидный блок-сополимер. Величины критических напряжений соответствуют теоретической прочности образцов.

В работах [1–3] было показано, что для некоторых смесей поликарбонат-полиацетиленсульфоноксидный блок-сополимер (ПААСО) наблюдается увеличение напряжения разрушения по мере возрастания длины острого надреза. Это явление хорошо описывается в рамках модели самозатупления надрезов зоной локальной пластической деформации [1]. Такая модель [4, 5] предполагает, что разрушение образцов происходит тогда, когда на небольшом расстоянии с впереди надреза достигается критическое напряжение  $\sigma_c$ . Однако используемая модель носит в некоторой степени формальный характер, поскольку она не объясняет физический смысл основных параметров —  $\sigma_c$  и  $c$ , что не позволяет целенаправленно регулировать свойства полимера с целью усиления эффекта самозатупления надреза. Цель настоящей работы состоит в выяснении физической сущности параметров  $\sigma_c$  и  $c$  и определении тех факторов, которые влияют на степень самозатупления острых надрезов в пленочных образцах смесей ПК : ПААСО.

Исследовали смеси ПК на основе бисфенола А и полиблочного поликонденсационного сополимера ПААСО [3, 6] с содержанием ПК 10, 20, 50 и 80 вес. % (условные обозначения смесей ПК : ПААСО = 10 : 90, ПК : ПААСО = 20 : 80, ПК : ПААСО = 50 : 50 и ПК : ПААСО = 80 : 20 соответственно) и ПААСО. Подробности приготовления образцов описаны в работе [3], а методы испытаний — в работе [7].

Модель, обсуждаемая в работах [4, 5], дает следующие соотношения, приводившиеся в предыдущей работе [3] (там дана расшифровка обозначений)

$$\frac{K_{IB}}{K_{IC}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\rho}{2C} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$K_{IB} = \sigma_p \sqrt{\pi a} \quad (2)$$

$$\rho = \delta_t = \frac{K_{IB}^2}{E \sigma_b} \quad (3)$$

Что касается величины  $K_{IC}$ , то при ее оценке встречаются определенные трудности. Прежде всего необходимо отметить, что экспериментально получить величину  $K_{IC}$  нельзя. Для острого надреза  $\rho = 0$ , и, как следует из уравнения (3),  $K_{IC} = 0$ . Иначе говоря, на практике всегда наблюдается некоторое затупление острого надреза зоной локальной пластической деформации. Исходя из этого для оценки величины  $K_{IC}$  можно предложить два косвенных метода.

Во-первых, в качестве первого приближения можно заменить  $K_{IC}$  величиной  $K_{IB}$  для образца из серии испытанных, который имеет мини-

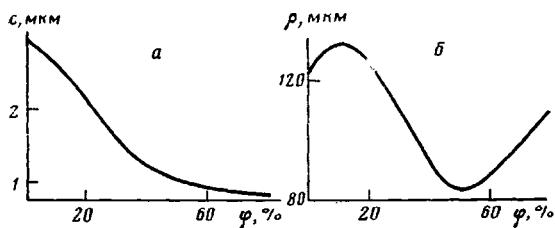


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости параметра  $c$  (а) и радиуса затупления  $r$  (б) от содержания ПК  $\varphi$  в смесях ПК : ПААСО

Рис. 2. Зависимость параметра  $c$  от отношения модуля упругости к параметру Грюнайзена  $E/G$  для смесей ПК : ПААСО

мальную величину  $K_{Ic}$  и, следовательно, минимальную величину  $\rho$  (уравнение (3)). Во-вторых, можно построить зависимость  $K_{Ic}=f(\rho)$ , которая для образцов одного и того же материала должна быть линейной, и, экстраполируя  $K_{Ic}$  к  $\rho=0$ , оценить  $K_{Ic}$ . В настоящей работе использован второй метод. Зависимость  $K_{Ic}=f(\rho)$  для пяти исследованных составов смесей была приведена в работе [3] на рис. 3. Из него следует, что величина  $K_{Ic}$  составляет для ПААСО и смесей ПК : ПААСО = 10 : 90 и 20 : 80  $\sim 2,4 \text{ МН} \cdot \text{м}^{-\frac{1}{2}}$ , а для смесей ПК : ПААСО = 50 : 50 и 80 : 20  $\sim 2,0 \text{ МН} \cdot \text{м}^{-\frac{1}{2}}$ . Зависимость, показанная на рис. 3 в работе [3], предполагает, что величина  $K_{Ic}$  не зависит от длины острого надреза  $a$ , поскольку различными  $\rho$  при построении графика соответствовали разные величины  $a$ . Кроме того, тот факт, что величины  $K_{Ic}$  близки по значениям для всех исследованных полимеров, в дальнейшем значительно облегчает трактовку параметров модели.

Зависимости, соответствующие уравнению (1), также приведены в работе [3] на рис. 5. Наклон линейных графиков позволяет определить величину  $c$ . Зависимости рассчитанных по уравнениям (1) и (3) величин  $c$  и  $\rho$  от состава смесей показаны на рис. 1. Наибольшей степенью самозатупления надреза обладают смеси с содержанием ПК 50 и 80% [1–3]. Однако, как следует из рис. 1, б, смесь ПК : ПААСО = 50 : 50 имеет наименьшую величину  $\rho$  из исследуемых составов полимеров, а смесь ПК : ПААСО = 80 : 20 имеет величину  $\rho$  меньшую, чем смеси, у которых наблюдается уменьшение напряжения разрушения  $\sigma_c$  с увеличением  $a$  (т. е. для которых характерна гораздо меньшая степень самозатупления надреза по сравнению со смесью ПК : ПААСО = 80 : 20 [1, 2]). В то же время увеличение степени самозатупления надреза по мере увеличения содержания ПК в смеси хорошо коррелирует с уменьшением параметра  $c$  (рис. 1, а). Это позволяет утверждать, что из двух параметров ( $c$  и  $\rho$ ) основное влияние на степень самозатупления надреза оказывает величина  $c$ , определяющая скорость увеличения  $K_{Ic}$  по мере увеличения  $\rho$ .

Величину критического напряжения  $\sigma_c$  можно оценить из уравнения [4]

$$K_{Ic} = \sigma_c \sqrt{2\pi c} \quad (4)$$

Рассчитанные по уравнению (4) величины  $\sigma_c$  довольно высоки (565–870 МПа), и это позволяет предположить, что разрушение исследуемых пленок лимитируется достижением теоретической прочности полимера  $\sigma_{th}$  на расстоянии  $c$  от вершины надреза. Величину  $\sigma_{th}$  можно рассчитать по уравнению [8]

$$\sigma_{th} = E \varepsilon_*, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_*$  – относительное удлинение, при котором межатомные связи теряют устойчивость и разрушаются.

В работе [8] дано следующее выражение, определяющее прочность твердого тела:

$$\sigma_p = \frac{E \varepsilon_*}{\chi} - \frac{\alpha ET}{3\chi} \ln \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (6)$$

**Основные расчетные параметры модели самозатупления надрезов**

Материал	$\sigma_c$	$\sigma_{th} (S=1)$	$G$	$\gamma$
	МПа			
ПААСО	564,7	707	0,535	10,2
ПК : ПААСО				
10 : 90	601,5	745	0,564	11,1
20 : 80	654,8	816	0,617	13,5
50 : 50	782,5	903	0,683	14,7
80 : 20	870,7	903	0,683	16,1

где  $\chi$  — коэффициент локальной перегрузки в месте разрыва межатомной связи;  $\alpha$  — коэффициент теплового линейного расширения;  $T$  — температура испытаний;  $\tau$  — время до разрушения;  $\tau_0$  — параметр, приблизительно равный периоду колебаний атомов в твердом теле ( $\sim 10^{-12}-10^{-13}$  с).

В работе [9] приведен аналог уравнения (6)

$$\sigma_p \approx \frac{1}{6} \frac{E}{G\chi} - \frac{2GkT}{na_0^3\chi} \ln \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (7)$$

где  $G$  — параметр Грюнайзена;  $k$  — постоянная Больцмана;  $n$  — число атомов в разрушающей отрицательной флюктуации плотности — дилатоне;  $a_0^3$  — средний объем атома.

Первые члены в правых частях уравнений (6) и (7) — атермические компоненты прочности; приравнивая их, получим

$$\varepsilon_* \approx \frac{1}{6G} \quad (8)$$

Оценить величину  $G$  можно из уравнения [8]

$$G = \frac{\alpha E a_0^3}{C}, \quad (9)$$

где  $C$  — атомная теплоемкость ( $C \approx 3k$  [8]).

Величину  $\alpha$  определяли по уравнению Баркера [10]

$$\alpha^2 E = 15 \text{ Н}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}^2) \quad (10)$$

Для оценки  $a_0^3$  использована простая методика, описанная в работе [11].

Для сравнения значения теоретической прочности  $\sigma_{th}$ , рассчитанные по уравнению (5), и критического напряжения  $\sigma_c$ , рассчитанные по уравнению (4), сведены в таблицу. Как видно, величины  $\sigma_{th}$  и  $\sigma_c$  по мере изменения состава смеси изменяются идентично, причем расхождение между ними не превышает 20%. Однако необходимо учесть, что Баркер, устанавливая соотношение (10), предусматривал введение в его правую часть коэффициента  $S$  (для некоторых материалов типа органических стекол  $0,5 \leq S \leq 2$ ) [12]. Вариацией коэффициента  $S$  в вышеуказанных пределах при расчете  $\alpha$  по уравнению (10) можно добиться практически полного соответствия между  $\sigma_{th}$  и  $\sigma_c$ . Поскольку величины  $K_{Ic}$  для исследуемых систем полимеров близки по значениям, из уравнения (4) следует однозначное соответствие между  $\sigma_c = \sigma_{th}$  и критическим расстоянием  $c$ , на котором достигается это напряжение. Следовательно, величина  $c$  должна уменьшаться по мере увеличения  $E$  и уменьшения  $G$ , характеризующего ангармонизм межатомных связей, как следует из уравнений (4), (5) и (8). Корреляция между величиной  $c$  и отношением  $E/G$ , показанная на рис. 2, подтверждает этот вывод.

Как известно [3], скорость распространения фронта пластической волны  $V$ , равная скорости фононов  $V_\phi$ , определяется следующим образом:

$$V_\phi = V = \sqrt{(d\sigma^0/d\varepsilon^0)/P}, \quad (11)$$

где  $d\sigma^0/d\varepsilon^0$  — локальный наклон диаграммы напряжение — деформация,  $P$  — плотность.

В точке вынужденной эластичности  $d\sigma^0/d\varepsilon^0=0$ , и из уравнения (11) можно получить критерий начала вынужденной эластичности

$$V_\phi = 0 \quad (12)$$

Величину  $V_\phi$  можно выразить через скорость фононов в недеформированном полимере  $V_\phi^0$ , деформацию  $\varepsilon$  и параметр Грюнайзена  $\gamma$  [14]

$$V_\phi = V_\phi^0(1 - 2\varepsilon\gamma) \quad (13)$$

Из уравнений (12) и (13) получим еще один критерий начала вынужденной эластичности при деформации  $\varepsilon_b$

$$\varepsilon_b = \frac{1}{2\gamma} \quad (14)$$

В уравнениях (13) и (14) величина  $\gamma$  является параметром Грюнайзена межмолекулярных связей в отличие от используемого выше параметра Грюнайзена внутримолекулярных связей  $G$  [15].

Уравнение (14) позволяет определить величину  $\gamma$  для исследуемых полимеров по экспериментально определенным значениям деформации вынужденной эластичности  $\varepsilon_b$ . Параметр Грюнайзена межмолекулярных связей  $\gamma$  увеличивается по мере увеличения содержания ПК в смесях от 10,2 для чистого ПААСО до 16,1 для смеси ПК : ПААСО = 80 : 20 (таблица). Увеличение  $\gamma$  соответствует более быстрому уменьшению сил межмолекулярного взаимодействия по мере деформирования полимера и, следовательно, облегчению протекания процесса вынужденной эластичности [16].

Изложенные выше результаты позволяют заключить, что увеличение прочности пленочных образцов смесей ПК — ПААСО определенных составов (с содержанием ПК 50 и 80 вес. %) с увеличением длины надреза обусловлено благоприятным сочетанием некоторых факторов. С одной стороны, оно связано с высокими значениями  $E$ , определяющими высокую теоретическую прочность  $\sigma_{th}$  (уравнение (5)) и малыми (порядка микрона) величинами  $c$  (уравнение (4)). Высокий модуль упругости смесей ПК : ПААСО = 50 : 50 и 80 : 20 (~3,7 ГПа) обусловлен наличием двухфазной структуры, о чем свидетельствует хорошее соответствие экспериментальных величин  $E$  модели Клейнера [17], и довольно высокой кристалличностью этих смесей (17 и 32 % соответственно [17]). С другой стороны, усиление ангармонизма межмолекулярных связей, характеризуемое величиной параметра Грюнайзена  $\gamma$ , облегчает протекание локальной пластической деформации, что в свою очередь может способствовать увеличению  $P$ . Исходя из рассмотренных соображений высокую степень самозатупления надрезов, позволяющую создать материалы, для которых характерно самоторможение трещины [2], следует ожидать в полимерах с высоким модулем упругости и сильно развитым ангармонизмом межмолекулярных связей.

## ЛИТЕРАТУРА

- Микитаев А. К., Козлов Г. В., Шогенов В. Н. Пласт. массы, 1985, № 2, с. 32.
- Микитаев А. К., Шогенов В. Н., Козлов Г. В. Техника и наука, 1985, № 2, с. 22.
- Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Газаев М. А., Микитаев А. К. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 11.
- Kinloch A. J., Williams J. G. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, № 4, p. 987.
- Williams J. G., Hodgkinson J. M. Proc. Roy Soc. London A, 1981, v. 375, p. 231.
- Микитаев А. К., Коршак В. В., Газаев М. А., Шустов Г. Б., Беев А. А., Керев-фов А. А. А. с. 1002327 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1983, № 9, с. 81.
- Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 205.
- Журков С. И. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3344.
- Кусов А. А., Веттергенъ В. И. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3350.
- Barker P. E. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 11, p. 4234.

11. *Перепечко И. И., Голубь П. Д., Насонов А. Д.* Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 470.
12. *Перепечко И. И.* Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977, с. 252.
13. *Маккленток Ф., Аргон А.* Деформация и разрушение материалов. М.: Мир, 1970, с. 204.
14. *Абдульманов Р. Р., Веттегрен В. И., Воробьев В. М.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1830.
15. *Wada Y., Itani A., Nichi T., Nagai S.* J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 1, p. 201.
16. *Песчанская Н. Н., Берштейн Б. А., Степанов В. А.* Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 11, с. 3371.
17. *Шогенов В. Н., Газаев М. А., Лиеев А. Х., Кештов М. М., Карданов Х. К., Шустров Г. Б., Хапаев Ю. П.* В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1985, с. 100.

Институт высокомолекулярных соединений  
при Кабардино-Балкарском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
16.IV.1985

### PHYSICAL SENSE OF PARAMETERS OF NICKS SELF-DULLING MODEL

Shogenov V. N., Kozlov G. V., Mikitaev A. K.

#### Summary

The values of critical stresses corresponding to the fracture of a sample on the definite distance ahead of nicks have been determined for polycarbonate – polyarylate-arylene sulfonoxide block copolymer blends using the nicks self-dulling model. The values of critical stresses correspond to the theoretical strength of samples.