

**МЕТОД ОПИСАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ НАКОПЛЕНИЯ
МИКРОТРЕЩИН ПРИ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ
В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ В АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ**

Луковкин Г. М., Ярышева Л. М., Кабальнова Л. Ю., Волынский А. Л.,
Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.

Предложено уравнение, описывающее кинетику накопления микротрещин в зависимости от времени или деформации в условиях ползучести. Уравнение получено из предположения о пороговом характере зарождения микротрещин и наличии функции распределения по скоростям роста. Полученное выражение хорошо описывает кинетические кривые накопления микротрещин и зависимость предельного количества возникающих микротрещин от напряжения.

Исследования механики полимеров в присутствии адсорбционно-активных сред (AAC) показывают, что в этих условиях весь комплекс механических свойств материалов практически полностью определяется процессом зарождения и развития в них системы микротрещин серебра – крэзов [1–7]. Так, в частности, было показано, что величины пределов текучести и вынужденной эластичности определяются динамикой роста системы микротрещин и интенсивностью микрорастрескивания (количество возникающих микротрещин) [3, 4]. Скорость развития микротрещин также обуславливает переход при повышенных скоростях деформаций от механизма деформации через микрорастрескивание к смешанному механизму микрорастрескивание – шейка [4] и влияние масштабного фактора образца на предел текучести в AAC [5] и т. д. Таким образом, микрорастрескивание полимеров в AAC – ключевой процесс при оценке и прогнозировании механических свойств полимеров в AAC. В связи с этим возникает задача по выяснению условий зарождения микротрещин в полимерах и зависимости интенсивности микрорастрескивания от внешних условий: свойств AAC, скорости деформации, напряжения, а также от свойств самого полимера.

В работе [2] было показано, что микротрещины возникают при деформации полимера в AAC с постоянной скоростью, лишь начиная с некоторого порогового напряжения. Это указывает на критический характер их зарождения. В работе [5] проанализировано предположение о том, что инициирование роста микротрещины происходит при выполнении энергетического условия гриффитовского типа $\sigma_0^2 \sim \gamma E / r$, где σ_0 – напряжение инициирования; γ – удельная поверхностная энергия полимера на границе с AAC; E – модуль упругости полимера; r – размер поверхностного дефекта. С помощью указанного критерия нам удалось получить хорошо совпадающие с экспериментальными кривые зависимости интенсивности микрорастрескивания от скорости деформации и масштабного фактора образца, а также провести теоретическую оценку поверхностной микродефектности ПЭТФ, находящуюся в согласии с прямыми результатами, полученными несколькими методами изучения качества поверхности. В работах [4, 6] были изучены закономерности микрорастрескивания в условиях ползучести для ряда полимеров. В настоящей статье предпринята попытка использования энергетического критерия инициирования роста микротрещины для анализа кинетических кривых накопления микротрещин при деформации ПЭТФ в пропиловом спирте при постоянной нагрузке.

На рис. 1 представлены результаты экспериментального кинетического исследования с помощью оптической микроскопии числа возникающих под постоянной нагрузкой микротрещин в зависимости от величины деформации и напряжения для образцов ПЭТФ толщиной 110 мкм и размером рабочей части 6×22 мм в пропиловом спирте. Видно, что подавляющая часть микротрещин зарождается при малых деформациях (до 1%), что свидетельствует в пользу критического характера их инициирования. Помимо энергетического критерия зарождения микротрещин для теоретического построения кинетических кривых на рис. 1 необходимо привлечение ряда дополнительных экспериментальных фактов, обнаруженных в работах [1, 3, 6]. В этих работах показано, что в развивающемся ансамбле микротрещин скорости их линейного роста, оставаясь постоянными по величине для каждого отдельного крэза в процессе деформации, оказываются неодинаковыми для разных микротрещин. Функция распределения микротрещин по линейным скоростям удовлетворительно описывается соотношением

$$\frac{dn}{dv} = \frac{2N}{\bar{v}^2} e^{-v^2/\bar{v}^2} v, \quad (1)$$

где N – полное число микротрещин; v – линейная скорость их роста; \bar{v} – наиболее вероятная при данных условиях скорость роста, подчиняющаяся соотношению [2]: $\bar{v} = A \exp(\alpha c/RT)$.

Потенциальными зародышами микротрещин являются поверхностные дефекты [5] различных размеров, которые для используемого аморфного ПЭТФ описываются функцией распределения по размерам

$$\frac{dn}{dr} = \frac{2N}{\bar{r}_0^2} e^{-r^2/\bar{r}_0^2} r, \quad (2)$$

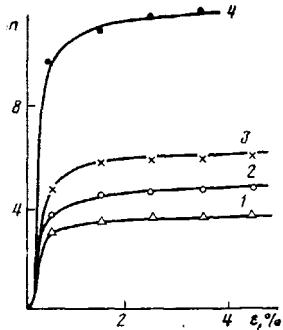


Рис. 1

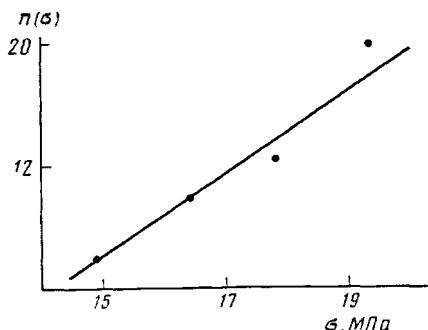


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления микротреции в ПЭТФ в присутствии пропилового спирта для $\sigma=14,9$ (1); 16,4 (2); 17,8 (3) и 19,3 МПа (4). Точки – эксперимент, кривые – расчет

Рис. 2. Зависимость предельного количества микротреции, возникающих на 1 мм длины образца ПЭТФ при деформации в пропиловом спирте от напряжения. Точки – эксперимент, прямая – расчет

где r – размер поверхностного дефекта, r_0 – размер наиболее вероятного дефекта. Переходим теперь к выводу формулы зависимости интенсивности микрорастрескивания в условиях ползучести от напряжения и времени или деформации. Отметим прежде всего, что процессы микрорастрескивания твердых материалов под механической нагрузкой изучаются различными методами. Однако независимо от методики регистрации микротреции можно обнаружить лишь по достижении ими длины l , характерной для каждого метода их изучения. Поскольку растущие микротреции различаются по скоростям их образования (уравнение (1)), то, даже будучи инициированными при одном и том же времени t_0 , они достигнут обнаружимого размера l к разному времени t , что макроскопически проявится как кинетический процесс их накопления. Получить кинетическое уравнение для таких микротреций довольно легко. С учетом уравнения (1) количество микротреций, достигших к моменту t длины l (размер обнаружения), равно

$$n(t, l) = \frac{2N(\sigma)}{\bar{v}^2} \int_{l/t}^{\infty} e^{-v^2/\bar{r}_0^2} v dv = N(\sigma) e^{-l^2/l_0^2 v^2}, \quad (3)$$

где $N(\sigma)$ – полное число крэйзов, зародившихся при механическом напряжении σ . Для того чтобы найти $N(\sigma)$, достаточно проинтегрировать функцию распределения (2) в пределах от $r_c=4E\gamma/\sigma^2$ до ∞ , где r_c – минимальный размер поверхностного дефекта, при котором еще происходит инициирование роста микротреции при данном напряжении σ

$$N(\sigma) = \frac{2N}{\bar{r}_0^2} \int_{\frac{4E\gamma}{\sigma^2}}^{\infty} e^{r^2/\bar{r}_0^2} r dr = N \exp\left(-\frac{16E^2\gamma^2}{\sigma^4\bar{r}_0^2}\right), \quad (4)$$

где N – полное число дефектов на поверхности. Таким образом, полное кинетическое уравнение имеет вид

$$n(\sigma, t, l) = N \exp\left\{-\left[\frac{16E^2\gamma^2}{\sigma^4\bar{r}_0^2} + \frac{l^2}{\bar{v}^2 t^2}\right]\right\} \quad (5)$$

При изучении микрорастрескивания в условиях ползучести для сопоставления результатов, полученных при разных напряжениях, удобно пользоваться вместо переменной времени деформацией ϵ , которая легко вводится в уравнение (5) с помощью очевидного соотношения

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{ut}{l_0}, \quad (6)$$

где l_0 – начальная длина образца и u – скорость ползучести, определяемая формулой $u=B e^{\beta\sigma/\alpha T}$. Для наиболее простого случая, когда активационные параметры процессов роста микротреции и ползучести совпадают ($A=B$; $\alpha=\beta$) (см. разъяснение к формуле (1)), уравнение (5) приобретает вид

$$n(\sigma, \epsilon, l) = N \exp\left\{-\left[\frac{16E^2\gamma^2}{\sigma^4\bar{r}_0^2} + \frac{l^2}{l_0^2\epsilon^2}\right]\right\} \quad (7)$$

На рис. 1 представлены экспериментальные данные и рассчитанные для ряда напряжений по формуле (7) кривые накопления микротреции в ПЭТФ, деформируе-

мом в режиме ползучести в среде пропилового спирта. При этом использовались следующие значения параметров: $N=33,1 \text{ мм}^{-4}$, $16 E^2 \gamma^2 \tau_0^{-2}=8,5 \text{ (кг/мм}^2\text{)}^2$; $l^2/l_0^2=4,81 \cdot 10^{-6}$. Из рисунка видно хорошее соответствие эксперимента расчету.

Интересно отметить также следующее: процессы микрорастескивания твердых материалов различной природы под механическим воздействием являлись предметом детальных исследований, в результате которых установлено (см., например, [8]), что скорость накопления субмикротреции и микротреции на начальном участке кинетической кривой экспоненциально зависит от приложенного напряжения. Продифференцировав выражение (5) по времени и определив значение производной dn/dt на начальном участке кинетической кривой, например при $n=N/2$, нетрудно показать, что

$$\frac{dn}{dt} (n=N/2) = c \frac{N}{l} \bar{v}, \quad (8)$$

где c – числовой множитель, зависящий от выбора точки на кривой. Учитывая, что $\bar{v}=Ae^{\alpha\sigma/RT}$, получаем экспоненциальную зависимость скорости микрорастескивания на начальном участке от напряжения. Таким образом, полученные нами формы кинетических кривых для накопления микротреции хорошо описывают основные закономерности процессов, связанных с зарождением в твердых телах микротреции произвольной природы. На наш взгляд это свидетельствует об известной общности процессов инициирования микротреции в различных твердых телах и обусловлено, с одной стороны, критическим характером инициирования, а с другой – наличием в ансамбле растущих микротреций статистического распределения по скоростям роста.

На рис. 2 приведена зависимость предельного количества возникающих на 1 мм длины образца микротреции от начального напряжения в образце, измеренная экспериментально и рассчитанная по формуле (4) с приведенными выше параметрами. Как видно, и в этом случае наблюдается хорошее совпадение эксперимента с расчетом.

Предложенный в данной работе метод описания кинетических кривых накопления микротреции в полимерах хорошо отражает основные закономерности этого процесса и позволяет связать кинетическую кривую с характеристиками ААС, полимера и выбранного метода регистрации микротреции.

ЛИТЕРАТУРА

- Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Кабанов Н. М., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 388.
- Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2149.
- Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2357.
- Шитов Н. А., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1843.
- Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2193.
- Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Бородулина Т. А., Заварова Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2380.
- Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 1, с. 189.
- Журков С. Н., Куксенко В. С., Случкер А. И. Физика твердого тела, 1969, т. 11, с. 296.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.III.1986

THE METHOD OF DESCRIPTION OF KINETIC CURVES OF ACCUMULATION OF CRAZES DURING DEFORMATION OF AMORPHOUS POLYMERS IN CREEP CONDITIONS IN ADSORPTION-ACTIVE MEDIA

Lukovkin G. M., Yarysheva L. M., Kabal'nova L. Yu.,
Volynskii A. L., Kozlov P. V., Bakeev N. F.

Summary

The equation for the amount of crazes as a function of time and deformation in creep conditions is proposed. This equation has been derived basing on the assumption about the threshold character of crazes appearance and existence of the function of growth rates distribution. The obtained expression describes well the kinetic curves of crazes accumulation and the dependence of limit amount of appearing crazes on the stress.