УДК 541.64:539.3

КРИТЕРИЙ ГРИФФИТА И ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Бартенев Г. М.

Исследования прочности деформируемых твердых тел идут в двух основных направлениях. Первое, развиваемое механиками, связано с расчетом прочности материалов, деталей и конструкций с трещинами и основано на понятиях и методах линейной и нелинейной механики разрушения [1–5]. К этому направлению относится первая модель и теория хрупкого разрушения Гриффита [6]. Второе, развиваемое физиками, относится к разработке кинетического подхода к прочности и долговечности, предложенного Журковым [7], к исследованию элементарных актов разрушения [8] и развитию молекулярной термофлуктуационной теории прочности [9–12].

Для развития теории прочности характерно фактически отсутствие взаимосвязи между двумя направлениями, хотя недавно в работе [12] был рассмотрен объединенный подход к проблеме прочности и долговечности полимеров. Одним из неясных до сих пор вопросов остается истинный физический смысл критерия и формулы Гриффита и интерпретация критерия Гриффита σ_G на основе термофлуктуационной теории прочности и молекулярных представлений.

Гриффит рассматривал хрупкие образцы (стекло) с начальными микротрещинами, длина которых мала по сравнению с линейным поперечным размером образца. Поэтому напряжение в сечении, содержащем микротрещину, практически совпадает с номинальным напряжением растяжения. Не располагая данными о длительной прочности, Гриффит считал, что характер разрушения хрупкого образца происходит по механизму, который Смекаль назвал атермическим. Согласно этому механизму разрушения, ниже некоторого порогового напряжения σ_p микротрещины не растут, и долговечность $\tau=\infty$. По Гриффиту разрывное напряжение $\sigma_p=\sigma_G$. Выше этого порогового значения происходит катастрофически быстрое со скоростью, близкой к скорости звука, разрастание наиболее опасной микротрещины до разделения образца на две части.

Пороговое напряжение σ_G Гриффит рассчитывает из условия, что микротрещина может расти только тогда, когда уменьшение упругой энергии в образце за счет разгрузки материала около трещины равно увеличению свободной поверхностной энергии за счет образования новых поверхностей. Пороговое напряжение σ_G Гриффит считал критерием разрушения образца, и до сих пор в подавляющем числе работ, где используется критерий Гриффита, σ_G считается критерием разрушения.

Однако Гриффит не учитывал, что процесс разрушения сопровождается механическими потерями, которые рассеиваются в виде теплоты. Поэтому запасенная в образце упругая энергия за счет работы внешних сил идет не только на увеличение свободной поверхностной энергии (внутренней энергии), но и на теплоту. В соответствии с этим первое начало термодинамики в нашем случае будет иметь вид

$$-dW=d\varepsilon+\delta Q,$$

где $-dW$ — уменьшение упругой энергии при росте микротрещины на элементарную длину dl; $d\varepsilon$ — увеличение свободной поверхностной энергии; δQ — механические потери в процессе разрушения за время dt (скорость роста микротрещины $v=dl/dt$). Только при $\delta Q=0$ верна теория Гриффита. Но это условие реализуется только в случае $v=0$. При $v>0$ механические потери тем больше, чем больше скорость разрушения.

Отсюда следует вывод, что теория Гриффита строго неприменима к реальным процессам разрушения, протекающим с конечной скоростью, а критерий Гриффита не является критерием разрушения в общепринятом смысле.

Согласно физике разрушения [7, 8, 12—15], критерием атермического разрушения, протекающего со скоростью, близкой к скорости звука, является

$$\sigma_к = U_0 / V_A \beta, \qquad (1)$$

где U_0 — «нулевая» энергия активации процесса разрушения; V_A — флуктуационный объем [16]; β — коэффициент концентрации на-

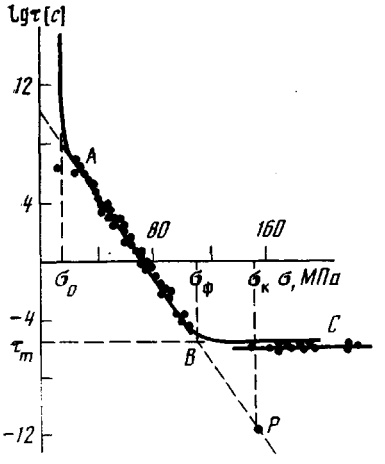

Рис. 1

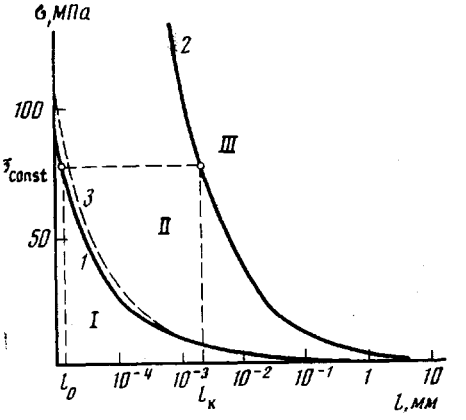

Рис. 2

Рис. 1. Полная изотерма долговечности ПММА при растяжении образца — полоски с начальной краевой микротрещиной l=0,6 мкм и шириной полоски L=10 мм (20°). Кривая ABC — теория, точки — эксперимент (σ_0 и $\sigma_к$ — безопасное и критическое напряжения; $\sigma_ф$ — переход разрушения от термофлуктуационного к атермическому; τ_m — долговечность при атермическом разрушении). U_0=134 кДж/моль, V_A=4,8·10^{-23} см^3, A=2,5·10^{-12} с, λ_m=0,9·10^{-8} см, λ_*=4,2·10^{-8} см, α=39 эрг/см^2; P — полюс, соответствующий критическому напряжению $\sigma_{кр}$

Рис. 2. Диаграмма прочностных состояний полимерного стекла (ПММА) в области квазихрупкого разрушения (20°) для образцов — полосок с краевыми микротрещинами l различной длины: *1* и *2* — безопасное σ_0 и критическое $\sigma_к$ напряжения; *3* — пороговое напряжение Гриффита σ_G: I—III — области микротрещин безопасных, медленно растущих под действием тепловых флуктуаций и распространяющихся с критической скоростью (в атермической области разрушения)

пряжения в вершине микротрещины, рассчитываемый методами механики разрушения.

Термофлуктуационная теория разрушения вводит и другое понятие — пороговое напряжение σ_0, называемое безопасным напряжением. Оно, как и $\sigma_к$, рассчитывается из структурных и молекулярных констант

$$\sigma_0 = \alpha / \beta \lambda_m, \qquad (2)$$

где α — свободная поверхностная энергия твердого тела; λ_m — удлинение химической связи С—С или другой при ее разрыве в вершине растущей микротрещины; β имеет прежнее значение.

На рис. 1 приведена полная кривая долговечности ПММА, согласно термофлуктуационной теории прочности [12] и указаны границы σ_0 и $\sigma_к$, практически не зависящие от температуры. Таким образом, как следует из приведенного выше анализа, подход Гриффита приводит к понятию о пороговом напряжении σ_G, которое по физическому смыслу есть безопасное, а не критическое напряжение. При $\sigma \leqslant \sigma_G$ скорость роста микротрещины будет равна нулю.

Если это так, то безопасное напряжение σ_0 и пороговое напряжение Гриффита должны быть по физическому смыслу идентичны.

Приведем вначале расчет σ_0 и σ_G для полимерного стекла ПММА. Для определенности в дальнейшем будем иметь дело с разрушением тонкой одноосно нагруженной пластинки (плоское напряженное состояние) с поперечной микротрещиной длиной l. Критерий Гриффита в этом случае равен

$$\sigma_G = \varkappa \sqrt{\frac{\alpha E}{l}}, \tag{3}$$

где E — модуль Юнга, а $\chi=0{,}80$ в случае краевой и $\chi=1{,}13$ в случае внутренней микротрещины.

Для ПММА $\alpha=39$ эрг/см^2 [17] и, по данным Долля [18], модуль Юнга $E=4{,}9$ ГПа. Затем учтем, что для ПММА $\lambda_m=0{,}9\cdot10^{-7}$ мм, $V_A=4{,}8\cdot10^{-20}$ мм^3, $U_0=134$ кДж/моль [12, 16], β рассчитывается по формуле [4, 12]

$$\beta \simeq c_0 \sqrt{l/\lambda_*}, \tag{4}$$

где для полоски ПММА с краевой трещиной $c_0=0{,}79$, а с внутренней $c_0=0{,}50$. Формула верна при $l \gg \lambda_*$, где λ_* — межмолекулярное расстояние ($4{,}2\cdot10^{-7}$ мм). При ширине образца (полоски) $L=10$ мм, все трещины до $l=1$ мм могут считаться короткими. Расчет σ_G, σ_0 и $\sigma_к$ для ПММА велся по формулам (3), (2) и (1), где β определялось формулой (4).

Результаты расчетов приведены на рис. 2. Они позволяют сделать следующие выводы: во-первых, пороговое напряжение Гриффита σ_G практически совпадает с безопасным σ_0; во-вторых, σ_G не имеет отношения к критическому напряжению $\sigma_к$, которое на порядок больше. Это подтверждает заключение о том, что критерий Гриффита не является критерием разрушения твердых тел, но характеризует пороговое напряжение, которое по физическому смыслу и величине совпадает с безопасным напряжением.

Диаграмма $\sigma-l$, приведенная на рис. 2, представляет большой практический интерес, так как определяет границы существования прочностных состояний данного материала. Так, ниже кривой *1* располагается область безопасных напряжений и соответственно безопасных микротрещин. Разрушения в этой области не происходит и, следовательно, $\tau=\infty$ (область I). Выше этой кривой и ниже кривой *2* находится область термофлуктуационного разрушения (область II), где микротрещина растет ($v>0$). При увеличении напряжения стартовая скорость возрастает, пока при $\sigma_к$ не достигнет критической $v_к$. Выше кривой 2 находится область атермического разрушения (область III), где скорость роста трещины сохраняет предельное значение $v_к$ и практически не зависит от напряжения и температуры (атермический механизм разрушения). Долговечность в этой области $\tau_m=L/v_к$ также предельно мала.

Из диаграммы $\sigma-l$ (рис. 2) легко определяют границы прочностных состояний полимера. Например, при заданном уровне напряжения $\sigma=\text{const}$ можно найти область безопасных микротрещин с $\tau=\infty$ ($l<l_0$); область медленно растущих микротрещин, где долговечность конечна и нарастает с увеличением l ($l_0<l<l_к$) и затем область атермического катастрофического разрушения ($l>l_к$), где микротрещины растут со скоростью $v_к$, близкой к скорости звука, и долговечность достигает минимальной величины τ_m (рис. 1).

Таким образом, критерий Гриффита, строго говоря, не может быть отнесен к критериям разрушения. Как и безопасное напряжение, он является критерием неразрушения хрупких твердых тел.

Можно показать, пользуясь соотношением Сандитова [19] для модуля Юнга

$$E=\frac{\alpha}{\lambda_m}B=\frac{\alpha}{\lambda_m}\frac{12(1+\mu)}{(1-2\mu)},$$

где μ — коэффициент Пуассона. После подстановки в формулу Гриффита получим

$$\sigma_G=\frac{\alpha}{\beta\lambda_m}\left[c_0\varkappa\sqrt{\frac{\lambda_m}{\lambda_*}B}\right].$$

Это уравнение совпадает с формулой (2) термофлуктуационной теории, если выражение в скобках равно единице. Константы $\varkappa$ и c_0 для пластинки находятся в пределах 0,80—1,13 и 0,79—0,50 соответственно. Их произведение $c_0\varkappa$ лежит в узких пределах 0,63—0,56. Для ПММА постоянные $\lambda_m=0{,}9\cdot10^{-8}$ и $\lambda_*=4{,}2\cdot10^{-8}$ см известны, $B(\mu)$ может быть рассчитано для обычного значения для твердых тел ($\mu=0{,}25$). Величина в скобках близка к единице и равна 1,6. Соответственно этому на рис. 2 кривая для σ_G проходит несколько выше кривой для σ_0. Практически хорошее численное совпадение ($\sigma_G/\sigma_0=1{,}6$) подтверждает сделанный ранее вывод и эквивалентность формул механики и физики разрушения.

В заключение необходимо сказать о поправках, которые следуют из более глубокого анализа проблем. Во-первых, из термофлуктуационной теории следует, что переход к атермическому механизму (рис. 1) происходит раньше, чем достигается $\sigma_к$. Как видно, физически более оправданно считать критическим напряжением напряжение $\sigma_ф$, несколько меньшее, чем $\sigma_к$. С понижением температуры $\sigma_ф$ стремится к $\sigma_к$ и при абсолютном нуле сливается с ним. Во-вторых, анализ молекулярного механизма показывает [10, 12, 20], что при разрушении возникает особый вид механических потерь, связанных со сбросом упругой энергии атома после разрыва химической связи и излучением нетепловых фононов (акустическая эмиссия). Эти механические потери пропорциональны числу разорванных связей, а следовательно, образованной новой поверхности, и не зависят от скорости роста микротрещины. Поэтому они должны наблюдаться и при бесконечно медленной скорости разрушения, когда все другие виды потерь исчезают. Оценка показывает, что для ПММА «поверхностные потери» составляют 5—10 эрг/см^2, тогда как свободная поверхностная энергия равна 39 эрг/см^2.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Черепанов Г. П.* Механика хрупкого разрушения. М., 1974. 640 с.
2. *Качанов Л. М.* Основы механики разрушения. М., 1974. 312 с.
3. *Панасюк В. В., Саврук М. П., Дацишин А. П.* Распределение напряжений околотрещин. Киев, 1976. 443 с.
4. *Броек Д.* Основы механики разрушения. М., 1980. 323 с.
5. *Нарисава И.* Прочность полимерных материалов. М., 1987. 400 с.
6. *Griffith A. A.* // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 1920. V. 221 P. 162.
7. *Журков С. Н.* // Вестн. АН СССР. 1968. № 3. С. 46.
8. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
9. *Бартенев Г. М., Зуев Ю. С.* Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М., 1964. 387 с.
10. *Бартенев Г. М.* Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., 1974, 240 с.
11. *Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров. М., 1978. 328 с.
12. *Бартенев Г. М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
13. *Бартенев Г. М.* // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. 1955. № 9. С. 53.
14. *Бартенев Г. М., Тулинов Б. М.* // Механика полимеров. 1977. № 1. С. 3.
15. *Карташов Э. М., Бартенев Г. М.* // Физ.-хим. механика материалов. 1980. Т. 16. № 5. С. 3.
16. *Бартенев Г. М.* // Физ.-хим. механика материалов. 1985. Т. 21. № 1. С. 3.

17. *Bartenev G. M., Akopjan L. A.* // Plaste und Kautschuk. 1969. B. 16. № 9. S. 655.
18. *Doll W.* // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. S. 935.
19. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. 259 с.
20. *Бартенев Г. М., Разумовская И. В.* // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. № 2. С. 341.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
4.III.1988

УДК 541.64:539.3

РАСЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РАДИУСА ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ ОТ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ И СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Кузнецов Д. В.

В имеющихся экспериментальных исследованиях перехода глобула — клубок в изолированных макромолекулах в разбавленном полимерном растворе измеряются, как правило, две характеристики степени сжатия макромолекулы — ее радиус инерции и гидродинамический радиус. Однако в теоретических подходах до настоящего времени вычислялся только радиус инерции, поскольку эта величина унарная (выражается только через распределение плотности звеньев вокруг центра глобулы), тогда как гидродинамический радиус — величина бинарная (т. е. выражается через парную корреляционную функцию). В настоящей работе сообщается о результатах вычисления гидродинамического радиуса глобулы вблизи ее перехода в клубок. В основе использовавшегося подхода лежит теория полимерных глобул И. М. Лифшица.

Аналитический расчет показывает, что основные параметры макромолекулы, характеризующие ее в области перехода клубок — глобула (число звеньев N, размер звена a, второй и третий вириальные коэффициенты взаимодействия квазимономеров B и C), входят в выражение для гидродинамического радиуса, как и в другие термодинамические характеристики, в виде комбинаций $q=6^{3/4}BN^{1/2}C^{-1/4}a^{-3/2}$ и $\sqrt{C}/a^3$, так что коэффициент набухания по гидродинамическому радиусу относительно θ-точки выражается для глобулы соотношением

$$\alpha_H^{-1}=\frac{3\sqrt{\pi}\varkappa^2(q)}{6^{3/4}\cdot 8q^3}\left(\frac{\sqrt{C}}{a^3}\right)^{-1/2}\left[\iint\frac{\chi^2(\mathbf{r}_1)\chi^2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2+\right.$$
$$\left.+6^{3/2}\cdot 2\frac{\sqrt{C}}{a^3}\iint\frac{\Phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\right],$$

где $\mathbf{r}$, $\chi^2(\mathbf{r})$ и $\Phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ — безразмерные радиус-вектор, плотность и корреляционная функция плотностей внутри глобулы. Функции $\chi(\mathbf{r})$ и $\varkappa(q)$ вычислены в работе [1].

Уравнение для корреляционной функции в настоящей работе было составлено в приближении самосогласованного поля и решено численно на ЭВМ. Основная трудность решения связана с сингулярностью уравнения в точке $\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$. Для характеристики клубкового состояния вблизи θ-точки можно воспользоваться теорией возмущений. Расчеты в первом