

УДК 541.64:539.3

В. И. Веттегренъ, И. М. Ковалев, С. О. Лазарев,
Б. А. Петров

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

С позиций кинетического подхода проанализирована связь между долговечностью и напряжением при одноосном растяжении полимеров в высокоэластическом состоянии. Экспериментально оценены активационные характеристики разрушения и деформирования ниже и выше температуры стеклования. Переход от экспоненциальной (в стеклообразном) к степенной (в высокоэластическом состоянии) зависимости долговечности от напряжения обусловлен различием уравнений состояния.

Систематические исследования прочности широкого круга твердых тел позволили установить эмпирическую связь (уравнение Журкова) [1] между временем до разрушения τ (долговечностью), температурой T и величиной растягивающего напряжения σ

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}, \quad (1)$$

где U , γ — энергия активации и активационный объем разрушения; $\tau_0 = (10^{-12} - 10^{-14})$ с; k — постоянная Больцмана. Однако известно [2—5], что долговечность эластомеров не подчиняется выражению (1) с постоянными коэффициентами, но хорошо описывается уравнением, предложенным Бартеневым

$$\tau = C \sigma^{-b} \exp \frac{U}{kT}, \quad (2)$$

где C , b — константы материала. Причины различия силовых зависимостей долговечности в уравнениях (1) и (2) не выяснены. Одни исследователи [1, 2] отличие степенной зависимости $\tau(\sigma)$ от экспоненциальной связывают с особенностями структурных изменений (переменностью γ), другие [3—5] считают это следствием специфики механизма разрушения (переменностью U_0).

Цель настоящей работы — анализ с позиций кинетического подхода к разрушению функциональной связи долговечности τ с напряжением σ для полимеров в высокоэластическом состоянии. Для этого изучены активационные характеристики разрушения и деформирования в широком диапазоне температур и деформаций и проведено теоретическое обоснование перехода от экспоненциальной зависимости $\tau(\sigma)$ к степенной (2).

Экспериментальные исследования проводили на технических резинах — полярной ИРП-3012 (на основе СКН-18 и СКН-26) и неполярной БК-100 (СКМС-30 и АРКМ-15).

Поскольку установлено [2, 3], что формула (1) для эластомеров справедлива в стеклообразном состоянии, было решено начать исследования при температуре $T < T_c$ (T_c — температура стеклования).

Эксперимент проводили при статическом одноосном растяжении с постоянным напряжением (используя установку с фигурным рычагом [1]) на плоских образцах в форме двойной лопатки. Размеры каждого образца (ширина, длина, толщина рабочего участка) измеряли на оптиметрах ИЗВ-1 и ИЗА-2. В качестве расчетных напряжений брали истинные значения σ , которые определяли для разрывного сечения образца при условии постоянства его объема.

В результате исследований зависимости $\tau(\sigma, T)$ установили, что в температурном интервале между α - и β -релаксационными переходами экспериментальные точки в координатах $\lg \tau - \sigma$ и $\lg \tau - (1/T)$ (рис. 1) уклады-

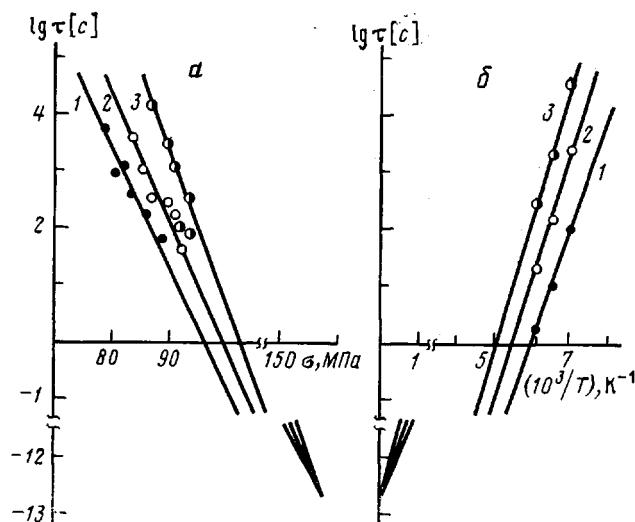


Рис. 1. Долговечность резины ИРП-3012 в низкотемпературном диапазоне при разных T (а) и σ (б). а: $T=163$ (1), 153 (2) и 143 К (3); б: $\sigma=95$ (1), 90 (2) и 85 МПа (3)

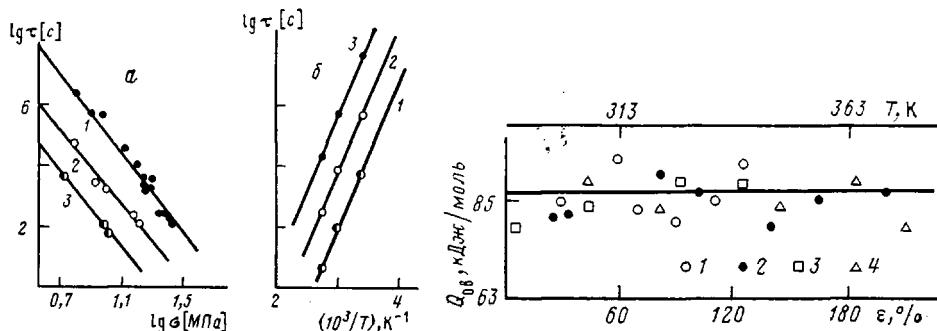


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Долговечность резины ИРП-3012 в высокоэластическом состоянии при разных T (а) и σ (б). а: $T=293$ (1), 333 (2) и 363 К (3); б: $\sigma=1,2$ (1); 0,8 (2) и 0,6 МПа (3)

Рис. 3. Энергия активации ползучести при $T=\text{const}$ (1, 2), $\varepsilon=\text{const}$ (3, 4) для ИРП-3012 (1, 3) и БК-100 (2, 4)

ваются на прямые линии, которые образуют веера, сходящиеся в точке (полюсе) $\lg \tau \approx -13$ (τ в с). Плотность группировки точек вдоль прямых, наличие и положение полюсов свидетельствуют о справедливости формулы (1). По экспериментальным зависимостям рис. 1 были определены активационные параметры U_0 и γ (таблица), оказавшиеся постоянными в изученном температурно-силовом интервале.

При $T > T_c$ под действием внешних нагрузок эластомеры развиваются большие деформации и дополнительно ориентируются. В отличие от стеклообразного состояния экспериментальные точки временной зависимости уже в согласии с уравнением (2) в координатах $\lg \tau - \lg \sigma$ и $\lg \tau - (1/T)$ (рис. 2) ложатся на параллельные прямые. Используя полученные зави-

Значения параметров в уравнении долговечности

Резина	$U_0 = Q_{0C}$, кДж/моль	$\gamma = \alpha_C \cdot 10^{18}$, мм ³	U , кДж/моль	b	$\lg C$	Q_{0B} , кДж/моль
	стеклообразное состояние					
ИРП-3012	100±15	1,08±0,1	87±10	5,6±0,3	-4±1	87±15
БК-100	100±15	1,37±0,1	-	-	-	87±15

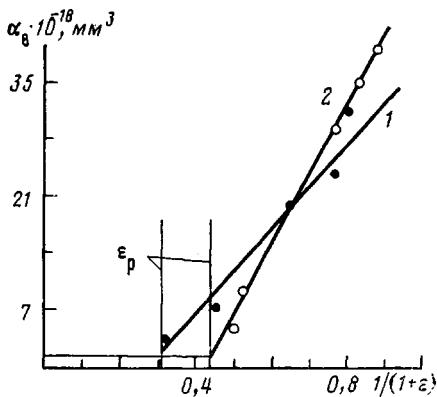


Рис. 4

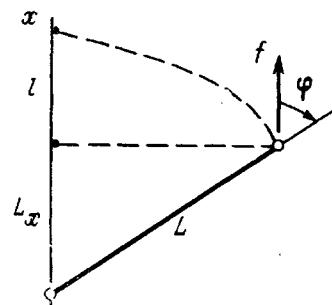


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость активационного объема ползучести для ИРП-3012 (1) и БК-100 (2) от степени вытяжки (ε_p – разрывная деформация)

Рис. 5. Сегмент макромолекулы

сности, определили параметры U, C, b (таблица), которые входят в уравнение (2).

Отметим, что величина энергии активации U в пределах точности измерений близка к величине энергии активации разрушения в стеклообразном состоянии U_0 . Однако простое сравнение полученных значений U и U_0 не позволяет [5] характеризовать природу разрушения, поскольку не ясно, имеет ли U в формуле (2) тот же физический смысл, что U_0 в формуле (1). Кроме того, из проведенных экспериментов не ясно, какова величина активационного объема разрушения γ в высокоэластическом состоянии для исследуемых резин. Чтобы найти U_0 и γ в высокоэластической области, воспользуемся связью активационных характеристик двух взаимообусловленных процессов – разрушения и деформирования, поскольку, как известно [1, 6], кинетические параметры разрушения и скорости ползучести совпадают.

Для определения активационных параметров скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ – энергии активации Q_0 и активационного объема α использовали предложенный Дорном [7, 8] дифференциальный метод, который позволяет получить Q_0 и α , не зная точного вида функции $\dot{\varepsilon}(\sigma, T)$. Параметры Q_0 и α рассчитывают по отношению скоростей ползучести $\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$ до и после скачка температуры ΔT или напряжения $\Delta\sigma$ по зависимостям

$$Q_0 = Q(\sigma) + \alpha\sigma, \quad \alpha = kT \left(\frac{\ln(\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1)}{\Delta\sigma} \right)_T \quad (3)$$

$$Q(\sigma) = k \left(\frac{\ln(\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \right)_\sigma$$

Значения скоростей $\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$ определяли из экспериментальных кривых ползучести $\dot{\varepsilon} - t$, полученных при испытании образцов на одноосное растяжение с постоянным усилием. В качестве образцов использовали, как и при испытании на разрушение, плоские полоски в форме двойной лопатки, которые готовили из одной партии резиновой смеси. Испытания проводили на модернизированной установке ИД-15 (описание дано в работе [9]) в диапазоне температур 283–373 К и деформаций $\varepsilon = 10\%$ до ε_p (ε_p – разрывная деформация; для ИРП-3012 $\varepsilon_p \approx 125\%$, для БК-100 $\varepsilon_p \approx 220\%$). Напряжения при подгрузке изменяли на $\Delta\sigma \approx (0,1–0,005)\sigma_0$ (σ_0 – напряжение до скачка), а температуру на $\Delta T \approx 5$ К. За время скачка структура и кинетические параметры Q_0 и α считали постоянными. Неизменность структуры гарантировалась восстановлением скорости ползучести после обратного скачка напряжения $\Delta\sigma$ или температуры ΔT . Измерения $\dot{\varepsilon}$ в опытах со скачком проводили на участке кривой ползучести, соответствующем малым приращениям деформации. Значения кинетических параметров Q_{0b} и α_b , вычисленных по формуле (3) (индекс «b» означает высокоэластическое состояние), представлены на рис. 3, 4.

Как видно из рис. 3, величина энергии активации Q_{0b} в области высокой эластичности постоянна (таблица) и не зависит от температуры и де-

формации образца. В то же время величина активационного объема α_a при деформировании резко уменьшается (рис. 4).

Полагаем, что для исследуемых эластомеров при $T < T_c$, когда выполняется уравнение (1), оказывается справедливой связь $\tau \dot{\varepsilon} = \text{const}$ (т. е. $U_0 = Q_{\infty}$ и $\alpha_c = \gamma$, где индекс « ∞ » означает стеклообразное состояние). Согласно данным таблицы и рис. 3, величины энергий активации разрушения для стеклообразного и ползучести для высокоэластического состояний близки: $U_0 = Q_{\infty} \approx Q_{\infty} \approx U$ (в пределах погрешности измерений). Следует отметить, что величина активационного объема α в области $T > T_c$ увеличивается более чем на порядок. Однако при деформировании она уменьшается и при достижении разрывной деформации ε_p совпадает со значением активационного объема разрушения в стеклообразном состоянии γ (рис. 4, $\alpha \cdot 10^{-18} = -1,4 \pm 0,15 \text{ мм}^3$ для БК-100 и $1,1 \pm 0,15 \text{ мм}^3$ для ИРП-3012).

Таким образом, полученные результаты позволяют полагать, что энергия активации $U_0 = Q_0 = \text{const}$ и активационный объем $\alpha = \gamma = \text{const}$ в силовой зависимости уравнения (1) при разрушении эластомеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях сохраняются. Следовательно, в рамках существующих подходов физическую природу степенной зависимости $\tau(\sigma)$ для полимеров в высокоэластическом состоянии невозможно объяснить переменностью U_0 и γ .

Нам представляется, что изменение функционального вида зависимости для долговечности τ при переходе от одной области температур ($T < T_c$) к другой ($T > T_c$) можно объяснить, если обратиться к дилатонной модели разрушения [10–13]. Согласно этой модели, величина $U = U_0 - \gamma\sigma$ соответствует энергии образования дилатонов, при распаде которых образуются зародышевые трещины. Существенно [12], что силовая зависимость $\gamma\sigma$ отражает гуковскую связь средней деформации межатомных связей ε с приложенным напряжением σ , т. е. $\gamma\sigma = \gamma E\varepsilon$ (E – модуль упругости). Известно [4, 14], что для твердых тел характерны малые деформации ε с энергетической природой упругости. Напротив, для полимеров в высокоэластическом состоянии ε характеризуется энтропийной природой упругости. По нашему мнению, отличие физической природы деформации ε твердых тел и полимеров приводит к изменению силовой зависимости в формуле (1) для высокоэластического состояния.

Рассмотрим эластомер после завершения стадии высокоэластической деформации, переведшей полимерную макромолекулу из статистического клубка в распрямленное состояние под действием силы [4]

$$f_0 = \frac{3kT}{L}, \quad (4)$$

где L – длина сегмента. Сегмент является статистически независимой кинетической единицей полимерной цепи. Формой его движения выступает свободное вращение «конца» относительно «начала», которое можно при этом считать точкой закрепления сегмента. Характерная величина $L \sim 10a$ (a – звено цепи) [4]. При действии силы $f > f_0$ цепь становится более жесткой. Для пояснения обратимся к рис. 5, где изображен сегмент, один конец которого закреплен в начале координат, а другой совершает вращение вокруг оси x в пределах угла φ . При $f = f_0$ $\varphi = 90^\circ$, а при $f > f_0$ $\varphi < 90^\circ$ – сегментальное движение ограничено углом φ , и в этом смысле цепь стала более жесткой (с меньшим числом степеней свободы). При растяжении вдоль оси x мерой деформации ε является величина соответствующей проекции сегмента L_x , нормированная на его длину L , т. е.

$$\varepsilon = \frac{L_x}{L} = \cos \varphi \quad (5)$$

Здесь $\varepsilon \in [0, 1]$.

Будем полагать, что эта деформация носит энтропийный характер (как и высокоэластическая деформация). Для нахождения ее силовой зависимости найдем уравнение термодинамического состояния сегмента, полагая, что вследствие тепловых флуктуаций угол вращения сегмента оказывается

случайной величиной, а ϕ — его максимальное значение. По определению сегмента потенциальная энергия при вращении не меняется, так что незакрепленный конец можно представить как движение свободной частицы в потенциальном ящике с шириной

$$l=L-L_x=L(1-\varepsilon) \quad (6)$$

Внутри потенциального ящика одномерное стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx'^2} + \frac{2mW}{\hbar^2} \psi = 0,$$

где $x' \in [0, l]$ — координата внутри ящика. Граничное условие $\psi(0)=\psi(l)=0$ приводит к спектру собственных значений энергии

$$W_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ml^2} n^2, \quad n=1, 2, \dots$$

где m — масса сегмента, \hbar — постоянная Планка. Таким образом, число Ω состояний сегмента с энергией W

$$\Omega = \frac{\sqrt{2mW}}{\pi\hbar},$$

а его энтропия

$$S=3k \ln \Omega = 3k \ln \frac{\sqrt{2mWl}}{\pi\hbar},$$

множитель 3 учитывает трехмерный характер вращения. Температура ансамбля рассматриваемых объектов

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial W} = \frac{3k}{2W}$$

и соответственно действующая сила в условиях равновесия с терmostатом при температуре T есть

$$\frac{f}{T} = \frac{\partial S}{\partial l} = \frac{3k}{l}$$

Подставим сюда выражения (6) и (4), тогда приходим к искомой связи между деформацией и напряжением σ , которое определим¹ как силу f , нормированную на a^2

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1-\varepsilon} \quad (7)$$

Согласно формуле (7), максимальная деформация $\varepsilon=1$ достигается при $\sigma \rightarrow \infty$, так что при конечных σ величина $\varepsilon \ll 1$. При $\varepsilon \ll 1$ имеем

$$\sigma = \sigma_0(1+\varepsilon) \quad (8)$$

Модуль упругости E при $\varepsilon \ll 1$ равен

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \sigma_0, \quad (9)$$

а выражение (8) в этом случае может быть преобразовано к виду

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \simeq \varepsilon \quad (10)$$

Будем полагать, что связь между напряжением σ и деформацией ε для полимеров в высокоэластической области при удлинениях, близких к разрывным, можно описать с помощью зависимости (10).

¹ Интересно, что подобная зависимость была получена на эксперименте в работе [15].

Перейдем к рассмотрению разрушения. Согласно модели дилатона [12], время до разрушения

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma E \varepsilon}{kT} \quad (11)$$

Подставив сюда выражения для модуля (9) и деформации (10), имеем

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{\sigma_0}{\sigma} \right)^b \exp \frac{U_0}{kT}, \quad b = \frac{\gamma E}{kT}, \quad (12)$$

что аналогично температурно-силовой зависимости формулы (2), если $C = \tau_0 \sigma_0^b$, $U = U_0$. Проведем количественную оценку параметров уравнения (12). Воспользуемся опытными данными (таблица) для резины ИРП-3012, взяв значения параметров γ , U_0 , τ_0 для стеклообразного состояния, когда выполняется уравнение (1). Измерения показали², что модуль упругости E для этой резины $E \approx 25$ МПа. Таким образом, для температурного диапазона 283–360 К имеем $b = \gamma E / kT = 5,8 \pm 0,6$, $\tau_0 \sigma_0^b = 10^{-4 \pm 1}$ (если $\sigma_0 = E$ в МПа, τ_0 в с). Сопоставляя полученные результаты с опытными значениями параметров b , C , U уравнения (2) (таблица), отметим их хорошее совпадение. Это указывает на количественную выполнимость зависимости (12) в эксперименте.

Таким образом, отличие функциональной связи между долговечностью τ и напряжением σ в формулах Журкова (1) и Бартенева (2) объясняется различием уравнений состояния полимеров в стеклообразном и высокозластическом диапазонах температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
2. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. М., 1984. 224 с.
3. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокозластических материалов. М., 1964. 387 с.
4. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. 391 с.
5. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 327 с.
6. Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шнейман В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 246 с.
7. Песчанская Н. Н., Степанов В. А., Якушев П. Н. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 12. С. 3576.
8. Sherby O. D., Dorn J. E. // J. Mech. and Phys. Solids. 1958. № 6. Р. 145.
9. Модернизация устройства измерения деформации образцов в релаксометрах: Информ. листок. Л., 1985. 4 с.
10. Физика прочности и пластичности. Л., 1986. 150 с.
11. Веттегренъ В. И. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 6. С. 1699.
12. Петров В. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1420.
13. Веттегренъ В. И. // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 11. С. 3417.
14. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., 1953. 240 с.
15. Кусов А. Б. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 6. С. 1327.
16. Бронников С. В., Веттегренъ В. И., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1963.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
11.01.88

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

V. I. Vettegren', I. M. Kovalev, S. O. Lazarev, V. A. Petrov

DURABILITY OF POLYMERS IN THE RUBBER-LIKE STATE

Summary

Relation between durability and stress in the uniaxial stretching of polymers in the rubber-like state has been analysed from the view-point of the kinetic approach. The activation characteristics of fracture and strain below and above T_c were experimentally evaluated. The transition from the exponential (in glassy state) to the power (in the rubber-like state) dependence of durability on stress is shown to be a result of the difference in equations of the state.

² Величину E определяли согласно работам [3, 16] путем экстраполяции температурной зависимости модуля $E(T)$ из области высокой эластичности к $T=0$ К.