

УДК 541.64:539.3

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ В РАМКАХ ДИЛАТОННОЙ ТЕОРИИ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. В. В. Шевелев, Э. М. Карташов

*Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова*

119831 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 14.07.92 г.

В рамках дилатонной теории разрушения полимеров получены выражения для энергии активации разрыва полимерной цепи и структурно чувствительного коэффициента, входящих в уравнение долговечности Журкова. Показана энергетическая невыгодность кооперативного разрыва связей нескольких соседних цепей. Полученные температурные зависимости параметров уравнения долговечности для ПММА удовлетворительно соглашаются с экспериментальными данными.

Характерной особенностью долговечности материалов в зависимости  $\lg \tau(\sigma, T)$  ( $\sigma = \text{const}$  – приложенное к образцу напряжение,  $T$  – температура) является наличие линейного участка в уравнении Журкова [1]

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

Здесь  $U_0$  – энергия активации процесса разрушения при  $\sigma = 0$ ,  $\gamma$  – структурно-чувствительный коэффициент,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-14}$  с – предэкспоненциальный множитель, теоретическое выражение для которого было получено в работах [2 - 4]. Экспериментальные исследования долговечности и прочности ряда полимеров, проведенные в работах [5 - 9] в широком температурном интервале, показали, что параметры уравнения долговечности  $U_0$  и  $\gamma$  в общем случае зависят от температуры испытания  $T$ . Эта зависимость в указанных работах объяснялась проявлением релаксационных процессов в полимерах, что требует, на наш взгляд, теоретического и экспериментального обоснования.

Так как разрыв связей в полимерах носит термофлуктуационный характер, температурная зависимость параметров  $U_0$  и  $\gamma$  должна определяться природой флуктуаций, приводящих к разрыву связей. Природа этих флуктуаций была исследована в работах [10 - 16] методом моделирования молекулярной динамики цепи на ЭВМ. Результаты моделирования показали [14], что флуктуационный механизм разрыва нагруженной цепочки атомов или молекул реализуется в два этапа. На первом этапе образуется мощная флуктуация энергии (причем вклад потенциальной энергии составляет 80% [14]), охватывающая около десяти атомов или молекул и характеризующаяся деформацией растяжения связей и коррелированным характером движения атомов или молекул в

области флуктуации. На втором этапе происходит разрыв одной из связей в области флуктуации в результате концентрации энергии на атомах или молекулах разываемой связи. Возникающая на первом этапе разрыва нагруженной цепочки мощная флуктуация плотности получили название дилатона [17, 18].

Теоретические исследования [19 - 23] характера колебаний нагруженной ангармонической цепочки атомов подтвердили существование протяженных флуктуаций растяжения – дилатонов.

Для реализации второго этапа термофлуктуационного разрыва одной из связей в области дилатона необходим в общем случае подвод тепловой энергии в область флуктуации. Поэтому пространственный размер дилатона должен определяться длиной свободного пробега фононов  $\Lambda$ , так как рассмотрение флуктуаций меньших размеров эквивалентно рассмотрению обмена энергией в интервале времени, который меньше времени между двумя актами столкновения, что физически бессмысленно [24].

Одновременно с обменом энергией между областью флуктуации и остальной цепочкой происходит конкурирующий процесс уменьшения деформации связей в дилатоне вследствие упругой релаксации.

Исследование этих конкурирующих процессов в работе [2] показало, что если деформация связей в дилатоне больше некоторой критической величины  $\epsilon_c$ , то тепловое расширение доминирует над релаксацией, что приводит к дальнейшей необратимой аккумуляции тепловой энергии в области дилатона. В результате возрастает интенсивность теплового движения в дилатоне, которая, по нашему мнению, ведет к разрыву одной из связей в области флуктуации вследствие того, что ее мгновенная деформация достигнет раз-

рывного значения. Позже явление фононной на-  
качки в дилатон было доказано эксперименталь-  
но [25].

Исходя из дилатонного механизма, т.е. из описанного выше двустадийного процесса разрыва связей, в работах [2 - 4, 24, 26] была определена энергия активации  $U$  разрыва связей. (Полную библиографию по дилатонной теории можно найти в обзоре [27].) При этом остался невыясненным до конца вопрос о вкладе каждого из двух этапов флюктуационного механизма разрыва связей в нагруженном твердом теле в величину  $U$ .

Настоящая работа представляет собой дальнейшее развитие теории разрушения полимеров на основе представлений о двустадийности процесса разрыва связей в нагруженных полимерных цепях. Будет показано, что энергия активации разрыва нагруженной полимерной цепи определяется первой стадией этого процесса, представляющего собой изотермическое образование флюктуации растяжения. Далее мы обсудим влияние межцепного взаимодействия на величину  $U$ , а затем на основании полученного выражения для энергии активации исследуем зависимость параметров  $U_0$  и  $\gamma$  от температуры для ПММА.

Согласно теории флюктуаций [28], вероятность образования флюктуации растяжения в нагруженной полимерной цепи  $\omega \sim \exp(-(\Delta E - T\Delta S - \sigma^* \Delta V)/kT)$ , где  $\Delta E$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta V$  соответственно изменения энергии, энтропии, объема цепи в результате флюктуации;  $\sigma^* \Delta V$  - работа внешней силы  $f^*$ , растягивающей цепь;  $\sigma^* = f^*/S_0$ ;  $S_0$  - площадь поперечного сечения цепи<sup>1</sup>. Минимальная работа  $\Delta W = \Delta E - T\Delta S - \sigma^* \Delta V$  является функцией двух переменных: деформации  $\epsilon$  и температуры  $T$  в области флюктуации растяжения (дилатона). Величина  $U$ , очевидно, равна наименьшему значению  $\Delta W$ , которое соответствует образованию дилатона в полимерной цепи, еще способного к необратимому тепловому расширению в результате поглощения энергии из окружения.

Таким образом, для определения  $U$  необходимо найти стационарные точки функции  $\Delta W$  и исследовать их характер.

Для вычисления  $\Delta E$  и  $\Delta S$  зададимся потенциалом взаимодействия между молекулами цепи  $\phi$ , ограничившись взаимодействием только ближайших соседей. Разложим, как и в работе [2], потенциал взаимодействия в ряд Тейлора около  $r_0$  - равновесного при  $\sigma = 0$  расстояния между молекулами цепи, ограничившись третьим членом разложения

$$\phi(\epsilon) = E_0 r_0^3 ((\epsilon^2/2) - G(\epsilon^3/3)) - D. \quad (2)$$

Здесь  $E_0$  - модуль Юнга цепи;  $G$  - параметр Грюнайзена;  $D$  - энергия диссоциации связи;  $\epsilon =$

<sup>1</sup> Здесь  $T > T_k$ , где  $T_k \sim \hbar c / k\Lambda$  [28, 29], температура, ниже которой флюктуации становятся чисто квантовыми;  $c$  - скорость звука;  $T_k \sim 1 - 10$  К.

$= (r - r_0) / r_0$  - деформация связи;  $r$  - расстояние между ближайшими молекулами цепи.

Так как длина цепи  $L \gg \Lambda$ , при образовании дилатона можно считать, что состояние остальной цепи при этом не меняется. Тогда при определении  $\Delta W$  достаточно рассматривать только часть цепи, занятую дилатоном. При этом в силу условия  $L \gg r_0$  в предположении существования локального квазивесения состояние дилатона может быть описано термодинамически [24].

Так как мы учтем взаимодействие только ближайших соседей, в пренебрежении граничными эффектами деформацию связей внутри дилатона необходимо считать постоянной. В противном случае условия равновесия для молекул в области дилатона (т.е. существование равновесных положений молекул) не реализуются.

Величины  $\Delta E$  и  $\Delta S$  найдем исходя из выражения для термодинамического потенциала рассматриваемого участка цепи  $\Phi(\sigma^*, T, \epsilon)$ . Согласно работе [28], величину  $\Phi(\sigma^*, T, \epsilon)$  можно в соответствии с изложенными выше соображениями представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi(\sigma^*, T, \epsilon) = n \{ & -D + E_0 r_0^3 ((\epsilon^2/2) - \\ & - G(\epsilon^3/3)) + (1/2) \sum_q \hbar w(q) + \\ & + kT \sum_q \ln(1 - \exp(-\hbar w(q)/kT)) \} - \sigma^* V. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $w(q)$  - частоты нормальных колебаний в области дилатона<sup>2</sup>;  $\bar{q}$  - волновой вектор в области дилатона со значениями  $-\pi/r < q < \pi/r$ ;  $\hbar$  - постоянная Планка;  $n = \Lambda/r_0$  - число молекул в дилатоне;  $V = \Lambda S_0$  - объем дилатона. Зависимость  $w(q)$  имеет вид [2]

$$w(q) = w_m |\sin(qr/2)|, \quad (4)$$

где  $w_m = 2\sqrt{E_0 r_0 (1 - 2G\epsilon)}/m$  - максимальная частота,  $m$  - масса молекулы.

Из формулы (3) обычным образом [28] получим в пределе высоких ( $T/\theta \gg 1$ ) и низких ( $T/\theta \ll 1$ ) температур соответственно

$$\begin{aligned} \Phi(\sigma^*, T, \epsilon) = n \{ & -D + E_0 r_0^3 ((\epsilon^2/2) - \\ & - G(\epsilon^3/3)) + kT \ln(\theta/(2T)) \} - \sigma^* V, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Phi(\sigma^*, T, \epsilon) = n \{ & -D + E_0 r_0^3 ((\epsilon^2/2) - \\ & - G(\epsilon^3/3)) + k\theta/\pi - \pi k T^2/(3\theta) \} - \sigma^* V. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $\theta(\epsilon) = \hbar w_m(\epsilon) / k \equiv \theta_0 \sqrt{1 - 2G\epsilon}$  - температура Дебая;  $\theta_0 \equiv \theta(0) = 2\hbar \sqrt{E_0 r_0 / m} / k$ . Из выражений (5) и (6) получим следующие формулы для энергии  $E$

<sup>2</sup> Рассматриваются только продольные колебания.

и энтропии  $S$  рассматриваемой части цепи, воспользовавшись соотношениями [28]  $\Phi = E - TS - \sigma^* V$  и  $S = -(\partial\Phi/\partial T)_{\sigma^*}$

$$E = n \{ -D + E_0 r_0^3 ((\varepsilon^2/2) - G(\varepsilon^3/3)) + kT \}; \quad (7)$$

$$S = nk \{ 1 - \ln(\theta/(2T)) \}, \quad T/\theta \gg 1,$$

$$E = n \{ -D + E_0 r_0^3 ((\varepsilon^2/2) - G(\varepsilon^3/3)) +$$

$$+ k\theta/\pi + k\pi T^2/(30) \}, \quad S = 2\pi nkT/(30), \quad (8)$$

$$T/\theta \ll 1.$$

Величины  $\Delta E$  и  $\Delta S$  представляют собой разности энергии и энтропии соответственно после и до образования дилатона, т.е.  $\Delta E = E(T', \varepsilon) - E(T, \bar{\varepsilon})$ ,  $\Delta S = S(T', \varepsilon) - S(T, \bar{\varepsilon})$ , где  $\bar{\varepsilon}$  – исходная (равновесная) деформация в области дилатона. При этом в зависимости от значений  $\bar{\varepsilon}$ ,  $T$ ,  $\varepsilon$ ,  $T'$  может оказаться, что для исходного состояния цепи в области дилатона и состояния, возникшего в результате его образования, справедливы выражения для  $E$  и  $S$ , принадлежащие разным температурным разложениям. Это обстоятельство не учитывалось в работе [29] и будет учтено в данной работе. Поскольку деформация связей в дилатоне  $\varepsilon_k \leq 1/(2G)$  [2] и  $\bar{\varepsilon} \ll \varepsilon_k$ , в широком температурном интервале реализуется ситуация, когда в исходном состоянии  $(T/\theta) \ll 1$ , а после образования дилатона  $(T/\theta) \gg 1$ . Поэтому  $\Delta E$  и  $\Delta S$  в этом случае имеют вид

$$\Delta E = n \{ E_0 r_0^3 ((\varepsilon^2 - \bar{\varepsilon}^2)/2 - G(\varepsilon^3 - \bar{\varepsilon}^3)/3) +$$

$$+ kT' - k\theta(\bar{\varepsilon})/\pi - k\pi T^2/(30(\bar{\varepsilon})) \}, \quad (9)$$

$$\Delta S = nk \{ 1 - \ln(\theta(\varepsilon)/(2T')) -$$

$$- 2\pi T/(30(\bar{\varepsilon})) \}. \quad (10)$$

С учетом соотношений (9) и (10) имеем для минимальной работы образования дилатона выражение

$$\Delta W = n \{ E_0 r_0^3 ((\varepsilon^2 - \bar{\varepsilon}^2)/2 - G(\varepsilon^3 - \bar{\varepsilon}^3)/3) +$$

$$+ kT' - k\theta(\bar{\varepsilon})/\pi + k\pi T^2/(30(\bar{\varepsilon})) -$$

$$- kT(1 - \ln(\theta(\varepsilon)/(2T'))) -$$

$$- \sigma^* S_0 (\varepsilon - \bar{\varepsilon}) r_0 \}.$$

Стационарные точки  $\Delta W$  определяются условиями  $\partial\Delta W/\partial T' = 0$  и  $\partial\Delta W/\partial\varepsilon = 0$ . С учетом формулы (11) первое условие приводит к результату  $T' = T$ . Второе условие дает уравнение

$$E_0 r_0^3 (\varepsilon - G\varepsilon^2) - \frac{GkT}{1 - 2G\varepsilon} - \sigma^* S_0 r_0 = 0. \quad (12)$$

Уравнение (12) на промежутке  $(0, 1/(2G))$  имеет два корня. Один из них  $\varepsilon_1$  при обычных условиях испытания можно оценить, если во втором

слагаемом уравнения (12) учесть, что  $\varepsilon_1 \ll 1/(2G)$ . Тогда, как и в работе [2], получим

$$\varepsilon_1 \approx (1 - \sqrt{4G(GkT + \sigma^* S_0 r_0)/(E_0 r_0^3)}). \quad (13)$$

Второй корень найдем, положив, следуя работе [2], в первом слагаемом левой части уравнения (12)  $\varepsilon_2 \approx 1/(2G)$

$$\varepsilon_2 \approx (1 - 4G^2 k \times$$

$$T/(E_0 r_0^3 (1 - 4G\sigma^*/E_0))) / ((2G)). \quad (14)$$

Установим характер найденных стационарных точек функции  $\Delta W(T, \varepsilon)$ . Имеем из формулы (11):  $\partial^2 \Delta W / \partial T'^2 = nkt/(T')^2$ ;  $\partial^2 \Delta W / \partial \varepsilon = n(E_0 r_0^3 (1 - 2G\varepsilon) - 2G^2 kT/(1 - 2G\varepsilon)^2)$ ;  $\partial^2 \Delta W / \partial T' \partial \varepsilon = 0$ . Тогда легко видеть, что точка  $(T, \varepsilon_1)$  является минимумом  $\Delta W(T', \varepsilon)$  (т.е.  $\varepsilon_1 = \bar{\varepsilon}$ ), так как в этой точке  $\Delta(T, \varepsilon_1) = \partial^2 \Delta W / \partial T'^2 \partial^2 \Delta W / \partial \varepsilon^2 - (\partial^2 \Delta / \partial \varepsilon \partial T')^2 > 0$ . В точке  $(T, \varepsilon_2)$  имеем  $\Delta(T, \varepsilon_2) < 0$  и  $\partial^2 \Delta W / \partial \varepsilon^2 < 0$  и, следовательно данная точка не является точкой экстремума  $\Delta W$ . Анализ показывает, что указанная точка является седловой точкой функции  $\Delta W$ , причем линия  $T = T'$  является линией наискорейшего спуска из седловой точки, а  $\varepsilon = \varepsilon_2$  – линией наиболее крутого подъема. Это означает, что увеличение деформации и температуры в критическом дилатоне (т.е. в дилатоне при деформации  $\varepsilon_2 = \varepsilon_k$ ) в результате его теплообмена с остальной частью цепи ведет к уменьшению  $\Delta W$  и следовательно, не требует затрат энергии. Увеличение среднего расстояния между колеблющимися в дилатоне молекулами (т.е. увеличение деформации связей) уменьшает устойчивость этого движения, так что в какой-то момент времени произойдет разрыв одной из связей в результате ее мгновенного удлинения до разрывного значения, например, по механизму, наблюдавшемуся в работе [14].

Таким образом, полученные результаты показывают, что энергия активации разрыва нагруженной полимерной цепи определяется первым этапом двуступенчатого механизма ее разрыва, представляющим собой изотермический процесс образования протяженной флюктуации растяжения (дилатона). Следовательно,

$$U = \Delta W(T, \varepsilon_k) = \Phi(\sigma^*, T, \varepsilon_k) - \Phi(\sigma^*, T, \bar{\varepsilon}) \quad (15)$$

Здесь  $\Delta W = \Delta\Phi(\sigma^*, T)$ , где  $\Delta\Phi(\sigma^*, T)$  – изменение термодинамического потенциала рассматриваемой части цепи при образовании в ней дилатона с деформацией  $\varepsilon_k$  [3, 4].

Подставляя в формулу (15) выражение для  $\Phi(\sigma^*, T, \varepsilon_k)$ , определяемое соотношениями (5), (18), а для  $\Phi(\sigma^*, T, \bar{\varepsilon})$  выражениями (6), (19) или (21) (см. ниже), получим

$$U = n \{ E_0 r_0^3 ((\varepsilon_k^2 - \bar{\varepsilon}^2) / 2 - G (\varepsilon_k^3 - \bar{\varepsilon}^3) / 3) + \\ + k T \ln (\theta(\varepsilon_k) / (2T)) - k \theta(\bar{\varepsilon}) \pi + \\ + k \pi T^2 / (3 \theta(\bar{\varepsilon})) - \sigma^* (\varepsilon_k - \bar{\varepsilon}) S_0 r_0 \}. \quad (16)$$

Формула (16) справедлива при  $\theta(\varepsilon_k) / T \ll 1$ , что с учетом соотношения (14) дает  $T \gg \theta_0^2 4kG^2 / (E_0 r_0^3) \equiv T_1$ .

В температурном интервале  $T \ll T_1$  в области дилатона до и после образования флюктуации справедливы низкотемпературные разложения  $E$  и  $S$ . В этом случае на основе выражений (8) по рассмотренной выше схеме придем к следующему уравнению для деформаций  $\bar{\varepsilon}$  и  $\varepsilon_k$ :

$$E_0 r_0^3 (\varepsilon - G \varepsilon^2) - \frac{G k \theta_0}{\pi \sqrt{1 - 2G\varepsilon}} - \\ - \frac{k \pi T^2 G}{3 \theta_0 \sqrt{(1 - 2G\varepsilon)^3}} - \sigma^* S_0 r_0 = 0 \quad (17)$$

и формуле энергии активации образования критического дилатона

$$U = n \{ E_0 r_0^3 ((\varepsilon_k^2 - \bar{\varepsilon}^2) / 2 - G (\varepsilon_k^3 - \bar{\varepsilon}^3) / 3) + \\ + \frac{k \theta_0}{\pi} (\sqrt{1 - 2G\varepsilon_k} - \sqrt{1 - 2G\bar{\varepsilon}}) - \\ - \frac{k \pi T^2}{3 \theta_0} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - 2G\varepsilon_k}} - \frac{1}{\sqrt{1 - 2G\bar{\varepsilon}}} \right) - \\ - \sigma^* S_0 r_0 (\varepsilon_k - \bar{\varepsilon}) \}. \quad (18)$$

В области очень низких температур, когда выполняется условие  $T_k < T \ll 4\theta_0^2 kG^2 / (\pi^2 E_0 r_0^3) \equiv T_2$ , второй член левой части уравнения (17) много больше третьего. Тогда, учитывая, что  $\bar{\varepsilon} \ll 1 / (2G)$ , а  $\bar{\varepsilon}_k \sim 1 / (2G)$ , получим как и выше

$$\bar{\varepsilon} \approx \frac{(1 - \sqrt{1 - 4G(Gk\theta_0/\pi + \sigma^* S_0 r_0)/(E_0 r_0^3)})}{(2G)} \quad (19)$$

$$\varepsilon_k \approx \frac{(1 - (4k\theta_0 G^2 / (\pi (E_0 r_0^3 - 4G\sigma^* S_0 r_0)))^2)}{(2G)} \quad (20)$$

При температурах, удовлетворяющих условию  $T_2 \ll T \ll T_1$ , третий член уравнения (17) много больше второго, и по тем же соображениям получим для  $\bar{\varepsilon}$  и  $\varepsilon_k$  выражения

$$\varepsilon \approx 1 - \frac{-\sqrt{1 - 4G(\pi Gk T^2 / (3\theta_0) + \sigma^* S_0 r_0) / (E_0 r_0^3)) / (2G)}}{(2G)} \quad (21)$$

$$\varepsilon_k \approx (1 - (4kG^2 \pi T^2 / (3\theta_0 (E_0 r_0^3 - 4G\sigma^* S_0 r_0)))^{2/3}) / (2G). \quad (22)$$

Подставляя в формулу (18) выражения (19), (20) или (21), (22), получим значение энергии активации  $U$  образования критического дилатона, т.е. разрыва связей напряженной цепи, в соответствующем температурном интервале.

Наконец, при  $T \gg \theta_0$  до и после образования дилатона справедливы высокотемпературные разложения  $E$  и  $S$ , определяемые формулами (7). Тогда энергия активации разрыва связей имеет вид

$$U = n \{ E_0 r_0^3 ((\varepsilon_k^2 - \bar{\varepsilon}^2) / 2 - G (\varepsilon_k^3 - \bar{\varepsilon}^3) / 3) + \\ + \frac{1}{2} k T \ln \left( \frac{1 - 2G\varepsilon_k}{1 - 2G\bar{\varepsilon}} \right) - \sigma^* S_0 r_0 (\varepsilon_k - \bar{\varepsilon}) \}, \quad (23)$$

где  $\bar{\varepsilon}$  и  $\varepsilon_k$  определены формулами (13), (14).

Рассмотрим теперь разрыв цепей в полимерном материале. В отличие от изолированных цепей в полимерных материалах между цепями имеется межмолекулярное взаимодействие (которое ведет к образованию различных надмолекулярных структур), что существенно влияет на механические свойства полимеров [30, 31]. Это связано с тем, что наличие надмолекулярных образований в полимере делает его структуру гетерогенной. Каждая цепь может одновременно входить в состав нескольких надмолекулярных образований, которые образуют "внутренние зажимы" цепи [32]. В случае кристаллических полимеров роль таких зажимов играют очевидно кристаллические области полимера, а в случае аморфных полимеров – упорядоченные области различного типа [31].

Наличие таких зажимов должно сказываться на величине локального напряжения  $\sigma^*$  той области материала, в которой находится рассматриваемый участок цепи и на  $\Lambda$  – длине свободного пробега фононов при низких температурах, когда она становится сравнимой с характерной длиной участка цепи, находящегося между двумя зажимами.

Кроме указанных, имеется еще один аспект влияния взаимодействия между цепями на параметры уравнения долговечности (1)  $U_0$  и  $\gamma$ : взаимодействие между цепями может привести при понижении температуры к групповому разрыву связей [33 - 35].

Данный вопрос был подробно рассмотрен в работе [36], где была показана энергетическая

невыгодность кооперативного разрыва полимерных цепей. Поэтому температурная зависимость параметров уравнения долговечности определяется тем, как изменяются с температурой величины, входящие в полученные выше выражения для энергии активации разрыва изолированной полимерной цепи (16), (18), (23). Неопределенными остались величины  $n = \Lambda / r_0$  и  $\sigma^*$ . Длину свободного пробега фононов определим как в работе [29], но учтем, что в соответствии с изложенными выше соображениями длина свободного пробега фононов ограничена сверху величиной  $\Lambda_0$ , где  $\Lambda_0$  – характерный размер свободной от зажимов части цепи. Тогда зависимость числа частиц в дилатоне имеет вид

$$(T) = \begin{cases} E_0 r_0^3 \frac{(1 - 2G\bar{\epsilon})}{(G^2 k T)}, & T \geq \theta_0 \sqrt{1 - 2G\bar{\epsilon}} \equiv \theta(\bar{\epsilon}), \\ \left( \frac{E_0 r_0^3 (1 - 2G\bar{\epsilon})}{(G^2 k \theta(\bar{\epsilon}) \sqrt{e})} \right) \exp\left(\frac{\theta(\bar{\epsilon})}{(2T)}\right), & T_0 < T < \theta(\bar{\epsilon}) \\ \Lambda_0 / r_0, & T \leq T_0, \end{cases} \quad (24)$$

где  $T_0$  определяется условием  $n(T) = \Lambda_0 / r_0 \equiv n_0$ .

Температурная зависимость  $\sigma^*$  определяется, по нашему мнению, зависимостью коэффициента концентрации напряжений  $\beta$  от температуры в той локальной области материала, где находится цепь, так как  $\sigma^* = \beta\sigma$ . Эта зависимость определяется структурой материала и релаксационными процессами в полимерах.

Из полученных выше выражений для энергии активации  $U = U_0 - \gamma\sigma$  следует, что структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma$  после отбрасывания малых членов имеет вид

$$\gamma = n(T) r_0 S_0 \epsilon_{\kappa} \beta. \quad (25)$$

Выражения для  $U_0$  получаются из соотношений (16), (18), (23), если положить в них  $\sigma^* = 0$ . Для иллюстрации теории рассмотрим температурную зависимость энергии активации разрыва полимерной цепи в ПММА.

В качестве потенциала взаимодействия между молекулами цепи выберем потенциал Морзе

$$\phi(r) = D(\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))). \quad (26)$$

Тогда  $E_0 = 2D\alpha^2/r_0$ ,  $G = 3r_0\alpha/2$ ,  $\theta_0 = 4\hbar\ln 2 \sqrt{2D/m} / (k\lambda_m)$ ,  $\lambda_m = 2\ln 2/\alpha$  – предразрывное удлинение связей [37].

При расчетах были выбраны следующие значения параметров:  $D = 2.083 \times 10^{-19}$  Дж,  $\alpha = 1.54 \times 10^{10}$  м,  $r_0 = 1.5 \times 10^{-10}$  м,  $\lambda_0 = 4.2 \times 10^{-10}$  м,  $\lambda_0$  – межмолекулярное расстояние. Предполагалось, что разрушение образцов ПММА под действием постоянного растягивающего напряжения  $\sigma$  происходит в результате роста краевой трещины раз-

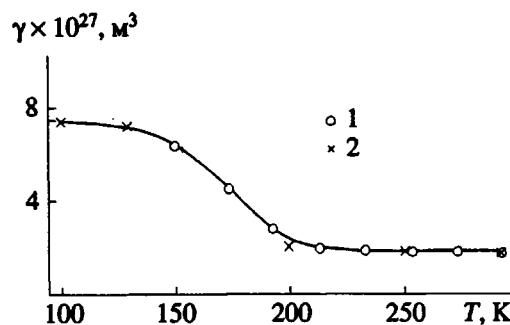


Рис. 1. Зависимость параметра  $\gamma$  уравнения (1) от температуры: 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по формуле (25).

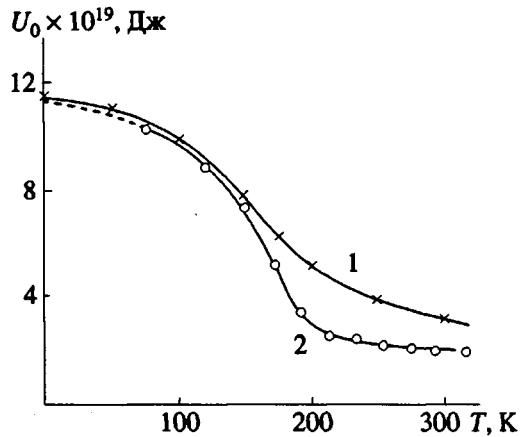


Рис. 2. Зависимость  $U_0$  от температуры: 1 – теоретическая зависимость, 2 – экспериментальная.

рушения начальной длины  $l_0$ , что характерно для кинетики разрушения низкопрочных материалов [4]. Тогда коэффициент концентрации напряжений  $\beta$  определяется по формуле [37, 38]:  $\beta = 0.792 \sqrt{l_0 / \lambda_*}$ , где  $\lambda_* = \lambda_0$  для ориентированного полимера;  $\lambda_* = 3\lambda_0$  для неориентированного полимера в хрупком состоянии; в квазихрупком состоянии  $\lambda_*$  представляет собой характерный размер пластической зоны впереди растущей трещины.

Результаты расчета представлены на рис. 1 и 2. Экспериментальные кривые получены по результатам работы [9]. Для достижения согласия между теоретическими и экспериментальными значениями  $\gamma$  неизвестная начальная длина трещины находилась из условия их совпадения при низких температурах (на низкотемпературном плато). При этом  $\gamma = 7.4 \times 10^{-27}$  м³. Тогда, полагая  $S_0 = 3\lambda_0^2$  [21],  $\epsilon_{\kappa} = 1/(2G)$ ,  $\lambda_* = 3\lambda_0$  и рассчитывая  $n(T)$  по формуле (24), получим  $\beta = 7.8$ . Зная  $\beta$ ,  $l_0$ , найдем по формуле  $l_0 = (\beta^2 / 0.63)\lambda_*$ . В результате получим  $l_0 = 1.2 \times 10^{-7}$  м, что согласуется с экспериментальными данными [37]. Аналогично при высоких температурах получим  $\gamma = 1.4 \times 10^{-27}$  м³ и  $\beta = 3.2$ . Зная  $l_0$  и  $\beta$ , находим, что  $\lambda_* = 6\lambda_0$ , что со-

гласуется с соображениями, изложенными в работе [37].

Как видно из рис. 1, имеется хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными значениями  $\gamma$  при высоких и низких температурах. В промежуточной области температур  $140 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ , содержащей температуру хрупкости для достижения такого же согласия, необходим расчет  $\beta$  с учетом зависимости степени вынужденной высокоэластической деформации в вершине трещины от температуры. Однако этот вопрос, по нашему мнению, до настоящего времени не является разработанным настолько, чтобы его можно было учесть при расчетах  $\beta$ .

Что касается расчетов  $U_0$ , то как видно из рис. 2, несмотря на качественное согласие теоретической и экспериментальной кривых, имеется некоторое количественное расхождение, что, по нашему мнению, объясняется недостаточно точным описанием молекулярного движения с помощью дисперсионного закона (4), который не учитывает движение боковых групп в повторяющемся звене полимера и т.п. Необходимость такого учета отмечалась в монографии [39].

Полученные результаты показывают также, что в отличие от параметра  $\gamma$  величина  $U_0$  в широком температурном интервале не является структурно-чувствительной. Это подтверждается независимостью  $U_0$  от вида напряженного состояния полимера [9] и степени его ориентации [31] и является, по нашему мнению, свидетельством в пользу дилатонной теории разрушения полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журков С.Н., Нарзуллаев Б.Н. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. С. 1677.
2. Кусов А.А., Веттегрен В.И. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3350.
3. Шевелев В.В., Карташов Э.М. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 9. С. 71.
4. Шевелев В.В., Карташов Э.М. // Проблемы прочности. 1990. № 3. С. 9.
5. Песчанская Н.Н., Степанов В.А. // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 10. С. 2962.
6. Бартенев Г.М., Ляхович И.С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 538.
7. Ляхович И.С., Мусаелян И.Н., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 715; Б. 1968. Т. 10. № 3. С. 154.
8. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В., Ляхович И.С. // Механика полимеров. 1971. № 5. С. 886.
9. Ситамов С., Карташов Э.М., Хукматов А.И. // Проблемы прочности. 1989. № 1. С. 37.
10. Разумовская И.В., Зайцев М.Г. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 1. С. 248.
11. Мелькер А.И., Кузнецова Т.Е. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 3. С. 796.
12. Мелькер А.И., Михайлин А.И., Золотаревский Н.Ю. // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 5. С. 1545.
13. Михайлин А.И., Мелькер А.И. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 8. С. 2518.
14. Мелькер А.И., Михайлин А.И. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 6. С. 1746.
15. Лагунов В.А. // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 11. С. 3466.
16. Михайлин А.И., Слуцкер И.А. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 2. С. 80.
17. Мелькер А.И., Кузнецова Т.Е. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 4. С. 1039.
18. Кусов А.А. // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 10. С. 3095.
19. Веттегрен В.И., Кусов А.А., Михайлин А.И. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 5. С. 1433.
20. Мелькер А.И., Иванов А.В. // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 11. С. 3396.
21. Мелькер А.И. // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 11. С. 3407.
22. Сабиров Р.Х. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 4. С. 167.
23. Беклемишев С.А., Клочихин В.Л. // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 9. С. 2728.
24. Петров В.А. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 3124.
25. Веттегрен В.И., Абдульманов Р.Р. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 11. С. 3266.
26. Журков С.Н. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3344.
27. Карташов Э.М. // Итоги науки и техники. Серия Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1991. Т. 27.
28. Ландau Л.Д., Лишин Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.
29. Кусов А.А. // Нелинейные эффекты в кинетике разрушения: Тематический сб. науч. тр. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1988. С. 155.
30. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978.
31. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.
32. Томашевский Э.Е. // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. № 11. С. 3201.
33. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2341.
34. Карташов Э.М., Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 904.
35. Бартенев Г.М., Савин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1420.
36. Шевелев В.В. // Механика и технология полимерных и композиционных материалов и конструкций. С-Пб. 1992. С. 70.
37. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия. 1984.
38. Карташов Э.М. // Физика. 1978. № 2. С. 30.
39. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.

# Temperature Dependence of Parameters of the Durability Formula in the Dilaton Theory of Polymer Fracture

V. V. Shevelev and E. M. Kartashov

*Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Ul. M. Pirogovskaya 1, Moscow, 119831 Russia*

**Abstract** – Expressions for the activation energy of polymer chain rupture and for the structure-sensitive factor, which enters Zhurkov's durability formula, were obtained in terms of the dilaton theory of polymer fracture. Cooperative fracture of bonds of several adjacent chains was shown to be energetically unfavorable. Temperature dependences for the parameters of the durability formula for poly(methyl methacrylate) agree well with the experimental data.