

УДК 541.64:539.3

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕЙЗОВ ПО СКОРОСТЯМ РОСТА¹

© 1997 г. Г. М. Луковкин, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы*

Поступила в редакцию 07.02.96 г.

Принята в печать 13.05.96 г.

Проанализированы общие свойства функций распределения крейзов по скоростям роста для случаев растяжения полимерных образцов при постоянной скорости и под постоянной нагрузкой. Введено понятие нормированной функции распределения, где под нормировкой понимается приведение экспериментальных функций распределения к одинаковым масштабам по координатным осям. Показано, что нормированные функции распределения обладают рядом общих свойств. Предложены аналитические выражения для форм-фактора нормированных функций распределения. Проведенный анализ показал, что распределения по скоростям роста являются функциями времени и в результате представительные функции распределения могут быть получены только при наблюдении за ансамблем крейзов в течение достаточно продолжительного времени; функции распределения крейзов по скоростям роста бимодальны, причем бимодальность определяется наличием двух мод зарождения крейзов, во первых, на дефектах предыстории образца и, во вторых, на дефектах, образующихся в материале в результате его пребывания под механической нагрузкой.

Процессы возникновения и развития нарушений исходной структуры материала как начальная стадия реакции на внешние механические воздействия изучены достаточно подробно для конденсированных тел различной природы [1–7]. В зависимости от природы материала процессы предразрушения, подчиняясь формально одним и тем же закономерностям, демонстрируют и известное разнообразие. В этом смысле локализованный крейзинг аморфных стеклообразных полимеров оказывается особенно интересным. С одной стороны, как показано в работе [8], развитие крейзинга удовлетворительно описывается в рамках аппарата кинетической концепции прочности. С другой стороны, являясь процессом перехода полимера из неориентированного в ориентированное состояние, крейзинг не приводит к разрушению материала в общепринятом смысле этого слова. В случае влажного крейзинга неразрушительный характер процесса сохраняется в широком диапазоне скоростей нагружения, а при одноосном растяжении – и при всех кратностях вытяжки [6].

Неразрушительный характер крейзинга полимеров позволил впервые сформулировать и решить задачу по изучению коллективных свойств ансамбля возникающих и растущих крейзов. Показано, что процесс крейзинга характеризуется рядом функций распределения крейзов по их свойствам, таким как степень ориентации внутри крей-

зов, скорость уширения крейзов и скорость роста крейзов [9–11]. Настоящая работа посвящена анализу некоторых общих свойств функций распределения крейзов по скоростям роста.

В работах [9, 10] методом оптической микроскопии были получены функции распределения по скоростям роста крейзов для пленок из ПЭТФ толщиной 110 мкм. При этом измерения проводились либо в этаноле в режиме растяжения с постоянной скоростью (рис. 1) со скоростями $v = 8.33, 33.3$ и

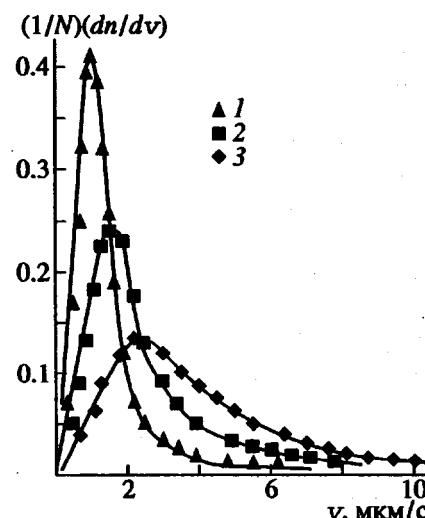


Рис. 1. Функции распределения крейзов по скоростям роста, полученные при постоянной скорости растяжения $v = 8.33$ (1), 33.3 (2) и 167 мкм/с (3) [10].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05921).

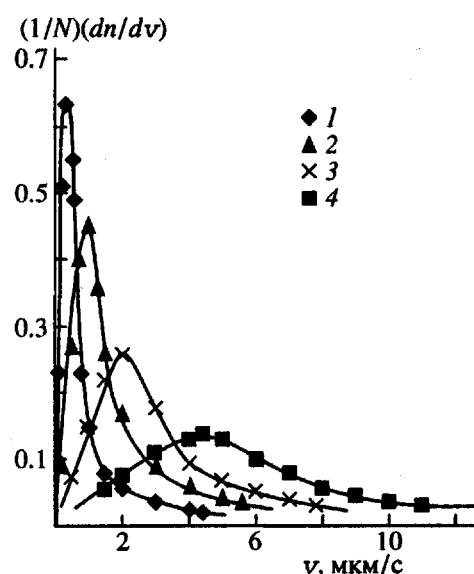


Рис. 2. Функции распределения крейзов по скоростям роста, полученные растяжением под постоянной нагрузкой $s = 14.9$ (1), 16.4 (2), 17.8 (3) и 19.3 МПа (4) [11].

167 мкм/с, либо растяжение осуществлялось под постоянной нагрузкой в пропаноле (рис. 2) при напряжениях $s = 14.9, 16.4, 17.8$ и 19.3 МПа. В этих работах отмечалось, что при фиксированных условиях деформации форма кривых остается устойчивой и является характеристикой материала. Кроме того форма кривых на качественном уровне не зависит от способа растяжения образцов.

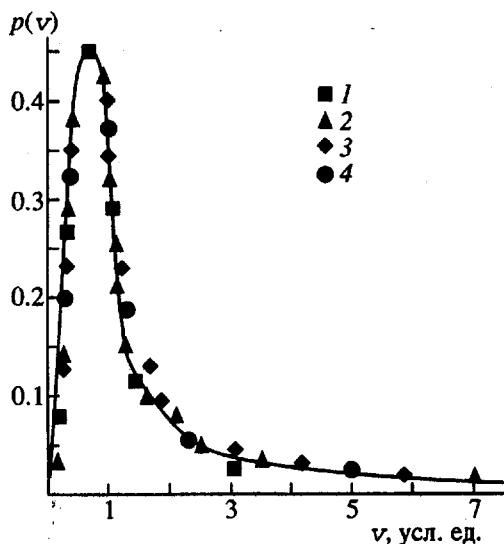


Рис. 3. Нормированные на положение максимума и одинаковый вертикальный масштаб функции распределения крейзов по скоростям роста под постоянной нагрузкой $s = 14.9$ (1), 16.4 (2), 17.8 (3) и 19.3 МПа (4).

Качественное постоянство формы функций распределения позволяет предпринять попытку определения их форм-фактора. С этой целью была проведена нормировка функций к единому положению максимума и единому масштабу по вертикальной оси. Нормированные функции распределения для режимов деформации с постоянной нагрузкой и постоянной скоростью растяжения приведены на рис. 3 и 4 соответственно. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что процедура нормировки приводит к разным результатам для различных режимов деформации. Так, функции распределения для деформации с постоянной нагрузкой трансформируются в единую нормированную функцию (рис. 3). В то же время нормированные функции распределения для деформации с постоянной скоростью обнаруживают заметные различия в области высоких скоростей роста крейзов. Разумно прежде всего оценить форм-фактор функции распределения для деформации с постоянной нагрузкой. Для этого функцию плотности распределения задавали в форме

$$p(v) = \text{const } v^k \exp(-v^2/2\langle v \rangle^2), \quad (1)$$

где $p(v)$ – функция плотности распределения, v – обобщенная скорость роста крейзов, $\langle v \rangle$ – значение наиболее вероятной скорости роста и $k = 1, 2, 3$. Поиск функции $p(v)$ в форме (1) проводили из соображений того, что реальные распределения по скоростям роста имеют сходство с функциями распределения случайной величины. Анализ линейных анаморфоз уравнения (1) в координатах $(\ln(p(v)/v^k), v^2)$ показал, что они состоят из отрезков двух прямых, причем наилучшая корреляция

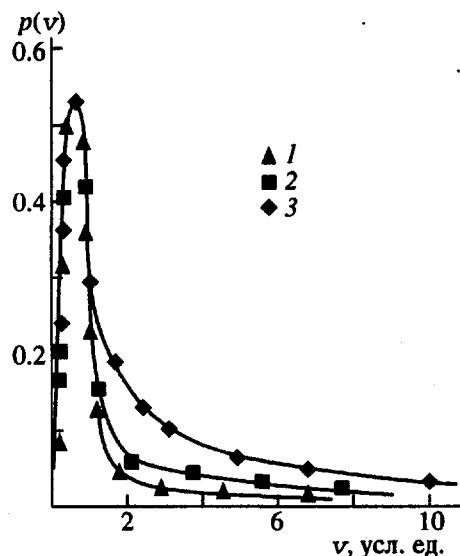


Рис. 4. Нормированные на положение максимума и одинаковый вертикальный масштаб функции распределения крейзов по скоростям роста при постоянной скорости растяжения $v = 8.33$ (1); 33.3 (2) и 167 мкм/с (3).

наблюдается при $k = 1$ (рис. 5). При этом нормированная функция плотности вероятности приобретает вид

$$p(v) = (v/\langle v \rangle) \exp(-v^2/2\langle v \rangle^2) \quad (2)$$

Наличие двух линейных участков в анаморфозе может свидетельствовать о бимодальности распределений (1) и (2).

Дополнительные аргументы в пользу бимодальности распределений по скоростям роста могут быть получены при анализе данных, имеющихся для режима растяжения с постоянной скоростью. Отметим прежде всего, что выражение (2) оказывается применимым и для этого случая. На рис. 6 представлены анаморфозы ненормированных функций распределения для скоростей растяжения $v = 8.33$ и 167 мкм/с. Видно, что применение соотношения (2) и в данном случае приводит к разумным результатам, причем, как и в случае растяжения при постоянной нагрузке, анаморфозы состоят из двух отрезков прямых. Вместе с тем, как следует из рис. 4, поведение нормированных функций распределения для режима растяжения с постоянной скоростью имеет отличие от случая постоянной нагрузки. Видно, что независимо от скоростных условий деформации в распределении присутствует низкоскоростная компонента, форма которой остается практически неизменной. Ширина распределения в этой области невелика и именно здесь формируется максимум всего распределения. Значительные изменения функция распределения претерпевает в области высоких скоростей роста крейзов, для которой наблюдается изменение наклона в спрямляющих координатах. С повышением скорости деформации происходит закономерное увеличение доли крейзов со скоростями роста, значительно превышающими наиболее вероятное значение. Столь сильное различие в поведении функций распределения в области малых и больших скоростей роста крейзов позволяет предположить, что экспериментально наблюдаемая кривая является суперпозицией двух мод, одна из которых присутствует в распределении всегда, а статистический вес другой сильно зависит от скорости деформации (или напряжения). Вторую моду можно попытаться выделить в самостоятельном виде, если использовать в качестве формы линии низкоскоростной компоненты соотношение (2). Результат такого разделения представлен на рис. 7, из которого следует, что экспериментальную кривую действительно можно представить в виде суперпозиции двух мод приблизительно одинаковой формы с заметно отличающимися параметрами.

Для выяснения причин, приводящих к возникновению полимодальности распределений по скоростям роста крейзов, необходимо подробнее рассмотреть динамику начальной стадии развития крейзинга. В цитировавшихся работах [9, 10] было

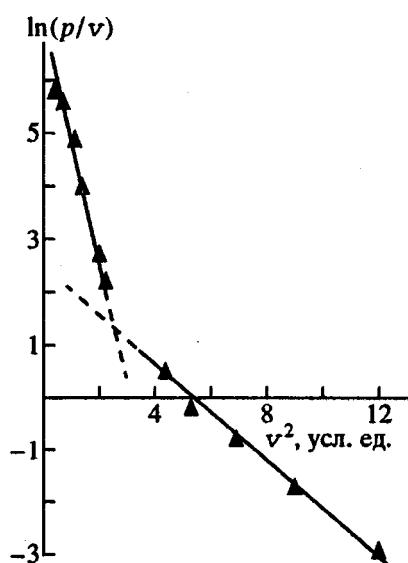


Рис. 5. Линейная анаморфоза уравнения (2) для нормированной функции распределения крейзов по скоростям роста под постоянной нагрузкой.

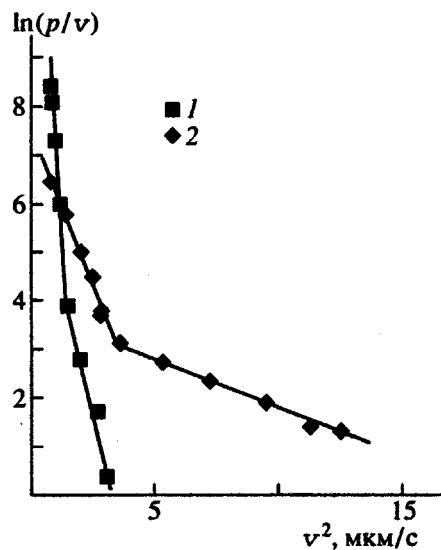


Рис. 6. Линейные анаморфозы ненормированных функций распределения крейзов по скоростям роста для скорости растяжения $v = 8.33$ (1) и 167 мкм/с (2).

проведено исследование скоростей роста и количества возникающих крейзов как функций деформации образца.

Результаты этих работ привели к следующим основным выводам. Во-первых было показано, что скорости возникших крейзов во всех режимах деформации, в том числе при растяжении с постоянной скоростью (т.е. при переменном напряжении), остаются постоянными во всем диапазоне деформаций. Это означает, что скорость роста крейза

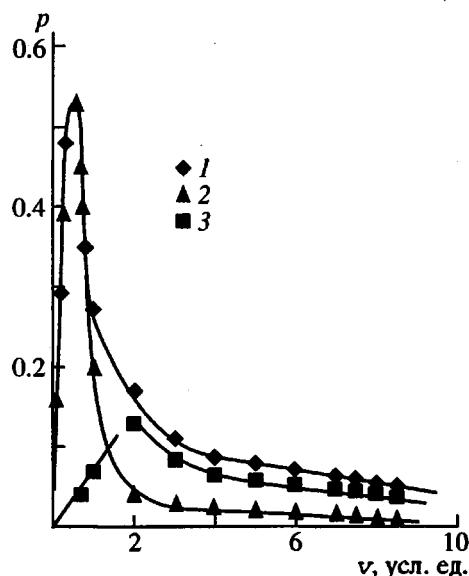


Рис. 7. Разделение нормированной функции распределения крейзов по скоростям роста (1) при постоянной скорости растяжения $v = 167$ мкм/с на функцию с форм-фактором (уравнение (2)) и совпадающим значением наиболее вероятной скорости (v) (2) и высокоскоростную компоненту (3).

является его индивидуальной характеристикой, следовательно, функция распределения по данному параметру имеет физический смысл. Заметим также, что постоянство скоростей роста крейзов в режиме деформации с постоянной скоростью свидетельствует в пользу того, что при повышении напряжения увеличение скорости пластической деформации происходит за счет возникновения и развития новых крейзов, а не за счет роста скоростей уже возникших.

Во-вторых, анализ кинетических кривых накопления крейзов позволил прийти к выводу о том, что наибольшее количество крейзов возникает в узком диапазоне деформаций в окрестности предела вынужденной эластичности, хотя зарождение крейзов с небольшой, но заметной скоростью продолжается при всех деформациях. И, наконец, еще один существенный вывод, вытекающий из цитируемых работ, заключается в том, что крейзы, зарождающиеся на начальных степенях деформации в окрестности предела вынужденной эластичности, растут с наивысшими скоростями, в то время как крейзы, зарождающиеся при больших деформациях, как правило, имеют невысокие скорости роста, значения которых лежат внутри сравнительно узкого интервала.

Указанные выше наблюдения позволяют сформулировать некоторые дополнительные свойства функций распределения крейзов по скорости роста.

Прежде всего необходимо констатировать, что функция распределения зависит от времени

(или деформации). Это означает, что достаточно представительная функция распределения может быть получена путем наблюдения за ансамблем крейзов в течение времени, существенно превышающего время достижения предела вынужденной эластичности в случае деформации с постоянной скоростью. При деформации под постоянной нагрузкой аналогичным критерием, по-видимому, может служить значительное превышение времени наблюдения по сравнению с длительностью периода неустановившейся деформации.

Наиболее быстрые и значительные изменения функций распределения происходят на начальных участках деформации, причем раньше всего проявляются наиболее быстрые крейзы. Вследствие этого средние по распределению значения скоростей также являются функциями времени. Следовательно, для строгого описания начально-го участка деформации необходимо знание закона изменения во времени функции распределения или, как минимум, соответствующих средних.

При больших временах наблюдения максимум распределения определяется медленными крейзами. Поскольку, как уже отмечалось выше, они достаточно монохроматичны по скоростям, значение наиболее вероятной скорости оказывается устойчивым. Вместе с тем, как показывает анализ нормированных кривых на рис. 3, средние более высоких порядков могут оставаться существенно зависящими от времени достаточно долго.

Приведенные экспериментальные данные позволяют провести обсуждение некоторых возможных причин возникновения полимодальности функций распределения крейзов по скоростям роста. Можно считать установленным, что высокоскоростная часть распределения обусловлена крейзами, зарождающимися на начальной стадии деформации, в то время как низкоскоростная часть связана с крейзами, возникающими после выхода процесса деформации на стационарный режим.

В связи с этим можно предположить, что высокоскоростная часть связана с зарождением крейзов на существующих изначально в материале дефектах предыстории, тогда как низкоскоростная компонента проявляется как следствие зарождения крейзов на дефектах, вновь образующихся в материале в результате его пребывания под механической нагрузкой. Тогда разбиение функции распределения на две моды оправдано, поскольку форма и относительный вклад высокоскоростной компоненты должны определяться функцией распределения дефектов предыстории по напряжению зарождения. В то же время низкоскоростная компонента связана со способностью материала к развитию дефектности в процессе старения под механической нагрузкой. Как было показано в ряде работ [8, 12, 13], дефектность предыстории

материалов близка к случайной, что не противоречит результату разбиения распределения на две моды, представленному на рис. 7. Подобный подход позволяет дать разумную интерпретацию наблюдаемому различию нормированных функций распределения для режимов деформации с постоянной скоростью и постоянной нагрузкой.

Сопоставление напряжений, при которых проводились испытания в режиме ползучести, со значениями пределов вынужденной эластичности при растяжении в режиме с постоянной скоростью показывают, что они соответствуют деформированию с малыми скоростями. При этих условиях высокоскоростная компонента дает незначительный вклад в суммарное распределение, вследствие чего все распределения для режима ползучести, а также распределение для скорости $v = 3.33 \text{ мкм/с}$ оказываются весьма близкими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
2. Бартенев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966.
3. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Griffith A.A. // Phil.-Trans. Roy. Soc. 1971. V. 221. № 587. P. 163.
5. Kambour R.P. // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
6. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
7. Кауш Г. Разрушение полимеров / Пер. с англ. под ред. С.Б. Ратнера. М.: Мир, 1981.
8. Луковкин Г.М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1987.
9. Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Сточес Р.Н., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1784.
10. 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.
11. Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Бородулина Т.А., Заварова Т.Б., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2380.
12. Kambour R.P. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 5. № 3. P. 143.
13. 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. 2192.

Some Properties of Craze Growth Rate Distribution Functions

G. M. Lukovkin, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—For tensile drawing of polymer samples at a constant strain rate and under a constant load, general properties of craze growth rate distribution functions are analyzed. The concept of normalized distribution function is introduced, where the normalization implies the reduction of experimental distribution functions to similar scales along the coordinate axes. The normalized distribution functions are characterized by a set of common features. For the form factor of the normalized distribution functions, the corresponding analytical expressions are advanced. Analysis shows that the craze growth rate distributions are functions of time and may be obtained only by prolonged observations of a set of crazes; craze growth rate distribution functions are bimodal, and this bimodal character is controlled by two different modes of craze nucleation: craze nucleation at the defects related to the history of polymer samples and craze nucleation at the stress-induced defects.