

Г. Б. МАНЕЛИС, Л. П. СМЕРНОВ, Е. В. ПОЛИАНЧИК

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 17 XII 1973)

Значительный прогресс в изучении особенностей протекания химических реакций под воздействием механической энергии, достигнутый в последние годы, тесно связан с развитием кинетической теории прочности, согласно которой разрушение тела наступает в результате разрывов под влиянием тепловых флуктуаций механически напряженных химических связей (¹, ²). Рядом исследователей выполнен расчет величины энергетического барьера для элементарного акта распада межатомной связи в зависимости от величины растягивающей силы (³⁻⁵), однако достаточно полный анализ кинетических закономерностей деструкции в механическом поле отсутствует (⁶, ⁷).

Исследования механизма реакций, протекающих в высокомолекулярных соединениях под действием постоянного растягивающего напряжения, показывают, что во многих изученных случаях между чисто термической деструкцией и механодеструкцией существует глубокая аналогия (⁸⁻¹⁰). Это позволяет предположить, что при идентичности химизма обоих процессов их основные кинетические закономерности будут одинаковы.

При условии линейного характера зависимости энергии активации от напряжения (¹¹), подтвержденного экспериментально (², ¹⁰), можно записать, что скорость химической реакции в рассматриваемом случае описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = k \exp \left[\frac{\alpha \sigma}{RT(1-n/n_p)} \right] \varphi(n), \quad (1)$$

где $\sigma/(1-n/n_p)$ — истинное напряжение, α — активационный объем реакции, $k = k_0 \exp(-E/RT)$ — константа скорости термической деструкции, n — текущая концентрация разорванных связей, n_p — концентрация разорванных связей в момент разрушения t_p , $\varphi(n)$ — кинетический закон реакции.

Введя степень накопления повреждений $\Pi = n/n_p$, безразмерный параметр $\mu = \alpha \sigma / RT$ и безразмерное время $\tau = k t n_p^{1-m}$ (m — порядок реакции), можно переписать (1) в безразмерном виде:

$$d\Pi/d\tau = \exp(\mu/(1-\Pi)) \varphi(\Pi), \quad (2)$$

причем при $\tau=0$ $\Pi=0$, а при $\tau=\tau_p$ $\Pi=1$.

Отметим, что это выражение становится аналогичным уравнениям, описывающим протекание теплового взрыва в адиабатических условиях (¹²):

$$\begin{aligned} d\theta/d\tau' &= \exp(\theta/(1+\beta\theta)) \varphi(\eta), \\ d\eta/d\tau' &= \gamma \exp(\eta/(\gamma+\beta\eta)) \varphi(\eta), \end{aligned}$$

если $\mu=1/\gamma=-1/\beta$, $\Pi=\eta=\theta/\mu$ и $\tau=\mu^{-1}e^{-\mu}\tau'$. Однако в теории теплового взрыва обычно рассматривается случай малых положительных β и γ , в то время как в нашем случае представляет интерес анализ основных законо-

мерностей процесса при изменении μ в широких пределах, начиная от нуля.

Интегрирование уравнения (2) при постоянном μ приводит к следующим зависимостям $\tau(\mu, \Pi)$, (табл. 1).

Поскольку безразмерная долговечность τ_p определяется только параметром μ и кинетическим законом реакции, зависимость $\tau_p(\mu)$ для данного вида $\varphi(\Pi)$ имеет универсальный характер. Как видно из рис. 1, кривые $\lg \tau_p - \mu$, построенные для разных кинетических законов реакции, имеют много общего: они нелинейны при малых значениях μ , а при $\mu > 2$ с хоро-

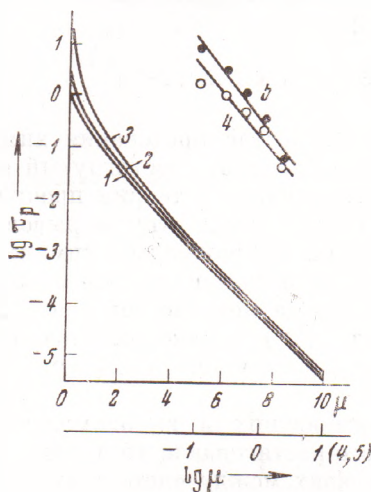


Рис. 1

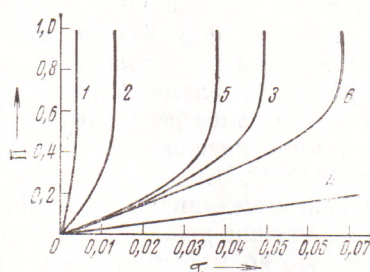


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость долговечности τ_p от параметра μ . 1 — $\varphi(\Pi) = 1$, 2 — $\varphi(\Pi) = 1 - \Pi$, 3 — $\varphi(\Pi) = (1 - \Pi)^2$, 4 — $\varphi(\Pi) = 1 - \Pi$, 5 — $\varphi(\Pi) = (1 - \Pi)^2$

Рис. 2. Кинетические кривые накопления повреждений. $\varphi(\Pi) = 1 - \Pi$: 1 — $\mu = 4$, 2 — $\mu = 3$, 3 — $\mu = 2$, 4 — $\mu = 1$, 5 — $\varphi(\Pi) = 1$, $\mu = 2$, 6 — $\varphi(\Pi) = (1 - \Pi)^2$, $\mu = 2$

шей точностью описываются уравнением прямой, что приводит к выражению для временной зависимости прочности, имеющему вид:

$$\tau_p = t_0 \exp((E - a\sigma)/RT), \quad (3)$$

значения параметров t_0 и a которого даны в табл. 1. Уравнение (3) совпадает с экспериментально установленной на многих материалах с различной структурой и характером сил связей зависимостью между долговечностью тела, растягивающим напряжением и температурой (¹, ²). Отмеченное выше отклонение зависимости $\lg \tau_p - \mu$ от прямолинейности в сторону завышения долговечности в области малых μ на опыте наблюдается во всех изученных случаях и обычно объясняется наличием рекомбинационных и других процессов (²).

Таблица 1

Зависимость $\tau(\mu, \Pi)$

m	$\varphi(\Pi)$	τ	τ_p	t_0	a
0	1	$\mu [Ei(-\mu) - Ei(-\mu/(1-\Pi))] + e^{-\mu} - (1-\Pi)e^{-\mu/(1-\Pi)}$	$\mu Ei(-\mu) + e^{-\mu}$	$0,4/k_0 n_p$	1,17
1	$1 - \Pi$	$Ei(-\mu/(1-\Pi)) - Ei(-\mu)$	$-Ei(-\mu)$	$0,44/k_0$	1,17
2	$(1 - \Pi)^2$	$\mu^{-1}(e^{-\mu} - e^{-\mu/(1-\Pi)})$	$\mu^{-1}e^{-\mu}$	$0,5n_p/k_0$	1,17
	$(\Pi + \Pi_0)(1 - \Pi)$	$\frac{Ei[-\mu(\Pi + \Pi_0)/((1 - \Pi)(1 + \Pi_0))] - Ei[-\mu\Pi_0/(1 + \Pi_0)]}{(1 + \Pi_0)e^{\mu/(1 + \Pi_0)}}$	$\frac{Ei(-\mu\Pi_0/(1 + \Pi_0))}{(1 + \Pi_0)e^{\mu/(1 + \Pi_0)}}$		

Зависимость $\tau_p(\mu)$ при $\mu < 2$ удовлетворительно описывается уравнением $t_p = A\sigma^{-s} \exp(E/RT)$ (рис. 1), предложенным для временной зависимости прочности сшитых эластомеров (¹³, ¹⁴). Авторы указанных работ приходят к заключению, что у эластомеров, в отличие от твердых полимеров, напряжение не влияет на энергию активации, но изменяет величину предэкспоненциального члена. Вполне возможно, что подобный характер временной зависимости прочности сшитых эластомеров связан не с какими-то особенностями их поведения при разрушении по сравнению с поведением остальных изученных материалов, а с отмеченной выше нелинейностью зависимости $\lg \tau_p - \mu$ при $\mu < 2$. Действительно, если константа скорости термической деструкции велика, то уже при небольших напряжениях времена разрушения t_p будут достаточно малыми. Если при этом интервал изменения σ невелик, то экспериментальные данные могут целиком оказаться лежащими в области $\mu < 2$. В пользу приведенных соображений говорят полученные в последнее время данные о том, что и для сшитых эластомеров энергия активации разрушения зависит от напряжения (¹⁵).

В ряде работ (², ¹⁰) показано, что энергии активации термической деструкции полимеров, протекающей по радикально-цепному механизму, и механодеструкции совпадают с хорошей точностью. Это свидетельствует о том, что процесс разрушения высокомолекулярных соединений связан не только с элементарной стадией иницирования, приводящей к разрыву полимерной цепи, но и со стадиями роста, передачи и обрыва кинетической цепи. Таким образом, при механодеструкции полимеров предэкспоненциальный множитель $t_0 \sim k_0^{-1}$ (табл. 1) не является средним периодом тепловых колебаний атомов (², ¹⁰), он определяется соотношением предэкспоненциальных членов элементарных стадий процесса термической деструкции.

Как видно из рис. 2, на котором приведены кинетические кривые накопления повреждений, во всех рассмотренных случаях разрушение с самого начала развивается самоускоренно; причем качественно можно различить две стадии протекания разрушения: сравнительно медленное накопление повреждений вначале, идущее почти с постоянной скоростью, и очень быстрое лавинообразное накопление повреждений в конце процесса. Чем больше величина параметра μ , тем меньше степень накопления повреждений, при которой происходит переход от первой стадии ко второй.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
23 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед. т. 4, 1485 (1962).
- ² В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, УФН, т. 106, 193 (1972).
- ³ J. H. de Boer, Trans. Farad. Soc., v. 32, 10 (1936).
- ⁴ W. Kauzmann, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., v. 62, 3113 (1940).
- ⁵ Э. Е. Томашевский, ФТТ, т. 12, 3202 (1970).
- ⁶ П. Ю. Бутягин, Усп. хим., т. 40, 1935 (1971).
- ⁷ В. П. Тамуж, П. В. Тихомиров, Механика полимеров, № 2, 227 (1973).
- ⁸ А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков и др., ФТТ, т. 12, 2528 (1970).
- ⁹ В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., т. А14, 955 (1972).
- ¹⁰ С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, ФТТ, т. 15, 2071 (1973).
- ¹¹ С. Глассон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М., 1948.
- ¹² Е. Г. Зеликман, ЖФХ, т. 43, 236 (1968).
- ¹³ Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, ЖТФ, т. 28, 288 (1958).
- ¹⁴ Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, М.—Л., 1964.
- ¹⁵ Ю. С. Зуев, С. А. Иванова, Н. Л. Новикова, Каучук и резина, № 10 (1969).