

УДК 539.4.096 : 536.48

КИНЕТИКА РАЗРУШЕНИЯ РЯДА ПОЛИМЕРОВ ПРИ УМЕРЕННЫХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. И. Слуцкер, Т. М. Велиев, И. К. Алиева, С. А. Абасов

Проведены измерения долговечности (времени ожидания разрыва τ) для неориентированных аморфно-кристаллических полимеров — полиэтилена, полиэтилен-терфталата, политетрафторэтилена — в области температур 90—250 К при растягивающих напряжениях σ в интервале 75—330 МПа. Измеряемые значения τ находились в диапазоне от нескольких секунд до 10^6 с. При каждом постоянном значении σ обнаружены две области зависимости $\tau(T)$: при более высоких температурах ($\sim 170\div 250$ К) имеет место известная экспоненциальная зависимость $\tau(1/T)$; при низких температурах ($\sim 90\div 170$ К) τ от T не зависит (низкотемпературное плато). Сделано заключение о том, что при низких температурах кинетика разрушения данных полимеров контролируется туннельными процессами, и высказаны предположения о возможных механизмах туннелирования.

Исследование разрушения твердых тел (в том числе и полимеров) в кинетическом плане, т. е. измерение скоростных или временных характеристик процесса разрушения, позволяет по температурным и силовым зависимостям этих характеристик выяснять механизм элементарных актов, ведущих к разрушению [1, 2]. Наиболее простой обобщенной характеристикой кинетики разрушения является долговечность — время ожидания разрыва тела после приложения к нему нагрузки. Долговечность связана со средней скоростью процесса разрушения, доводящего нагруженное тело до разрыва на части [2]. Широкие исследования температурно-силовых зависимостей долговечности в области умеренных и повышенных температур позволили установить достаточную общность термофлуктуационного механизма разрушения, когда барьеры межатомного взаимодействия преодолеваются флуктуациями тепловой энергии тела (надбарьерными переходами), за счет чего и происходит рассоединение атомов, ведущее к потере сплошности в теле [2].

Исследование кинетики разрушения твердых тел при низких температурах, когда тепловое движение слабо, а порождаемые им термические флуктуации редки, находится пока в начальной стадии. Идеи о возможности подбарьерного (туннельного) механизма разрыва напряженных межатомных связей высказывались ранее [3, 4]. Экспериментальные исследования, в которых измерялась зависимость разрывного напряжения от скорости нагружения и температуры, дали результаты, согласующиеся с представлением о туннельном механизме разрыва при соответствующих низких температурах (ниже дебаевских) [5]. Однако прямого измерения температурно-силовых зависимостей долговечности при низких температурах не проводилось.

Настоящая работа посвящена именно этому вопросу, поскольку регистрация конечных значений долговечности является наиболее убедительным свидетельством кинетического характера разрушения и по температурной зависимости долговечности можно с достаточной обоснованностью судить о механизме элементарных актов разрушения.

Объектами исследования были взяты неориентированные аморфно-кристаллические карбоцепные полимеры: полиэтилен (ПЭ), полиэтилен-

терефталат (ПЭТФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ). Выбор объектами таких полимеров обусловливался присутствием им специфическими условиями нагружения и разрыва межатомных связей в цепных молекулах. Действительно, в таких полимерных объектах элементы их надмолекулярной структуры — кристаллиты — связаны сравнительно малым числом «проходных» цепных молекул (т. е. молекул, входящих в состав соседних кристаллитов) [6]. Это приводит к высоким локальным напряжениям на таких молекулах (при низком уровне среднего напряжения в сечении образца при его нагружении) и, что весьма существенно, к возможности поочередного разрыва отдельных молекул. Тем самым создаются условия проявления кинетики разрушения, когда разрыв тела наступает по достижении достаточного числа последовательных разрывов молекул. В таких условиях долговечность макроскопического тела оказывается логарифмически близкой среднему времени ожидания разрыва напряженных цепных молекул [2]. Поэтому, измеряя зависимость долговечности подобных объектов от напряжения и температуры, можно получать информацию об элементарных актах разрушения.

Кроме того, цепные молекулы с углеродным скелетом обладают весьма высокой характеристической (дебаевской) температурой продольных колебаний (~ 1500 К [7]), что позволяет ожидать проявления квантовых эффектов при разрыве таких молекул при не очень низких температурах.

Образцы брались в виде пленок толщиной в несколько десятков мкм. Длина рабочей части 10, ширина — 7 мм.

Измерения долговечности проводились на разрывной машине, в которой для каждого образца задавалось то или иное значение температуры и растягивающего напряжения и определялось время от момента нагружения до разрыва образца. Измерялся также ход деформации (растяжения) образца во времени. Температура варьировалась от ~ 90 до 250 К. Долговечность измерялась в диапазоне от нескольких секунд до 10^5 с.

В силу характерного при измерениях долговечности значительного разброса величин долговечности [2] для каждой комбинации напряжение—температура производилось измерение долговечности не менее 12 образцов. В ряде случаев число образцов в таких сериях доводилось до ста. Из подобных данных находились среднее значение логарифма долговечности τ , отвечающее заданному напряжению σ и температуре, и доверительный интервал для средних значений.

На рис. 1 представлены зависимости долговечности от температуры при некоторых постоянных значениях напряжения для двух полимеров. Каждая точка на графиках отвечает усреднению по данным для 12 образцов. Доверительные интервалы указаны с использованием коэффициентов Стьюдента для надежности 0.95.

Зависимости $\lg \tau (T)$ для исследуемых полимеров, как видно из рис. 1, являются однотипными. В области низких температур наблюдается практическая независимость $\lg \tau$ от T , и это «плато» достаточно продолжительно (идет от 90 до $\sim 150 \div 200$ К). При более высоких температурах имеет место резкий спад долговечности. Таким образом, выявились две разные области температурной зависимости долговечности: атермическая и температурно-чувствительная.

Для анализа полученных зависимостей представим их в «аррениуссовских» координатах $\lg \tau - 1/T$ (рис. 2). Здесь показаны зависимости для каждого полимера при нескольких значениях растягивающего напряже-

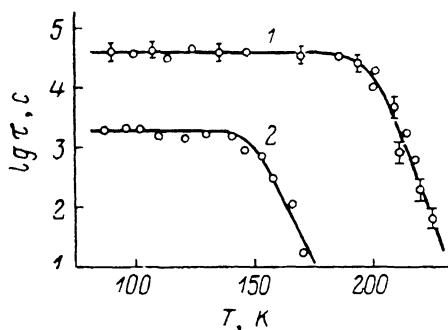


Рис. 1. Температурные зависимости долговечности для ПЭ (1) и ПТФЭ (2). $\sigma = 75$ (1), 130 МПа (2).

ния σ . Естественно, и здесь проявляются те же две области — атермическая и термочувствительная. Повышение напряжения закономерно снижает долговечность в обеих областях. Кроме того, напряжение влияет на температуру перехода от одной зависимости к другой: с ростом напряжения эта температура («угол» на кривых рис. 2) несколько понижается. Как видно из рис. 2, в температурно-чувствительной области для долговечности (эта область весьма полно и подробно исследована ранее [1, 2]) зависимость $\lg \tau (1/T)$ носит характер, близкий к линейному. Экстраполяция $\lg \tau (1/T)$ к $1/T=0$ достаточно непринужденно во всех случаях при-

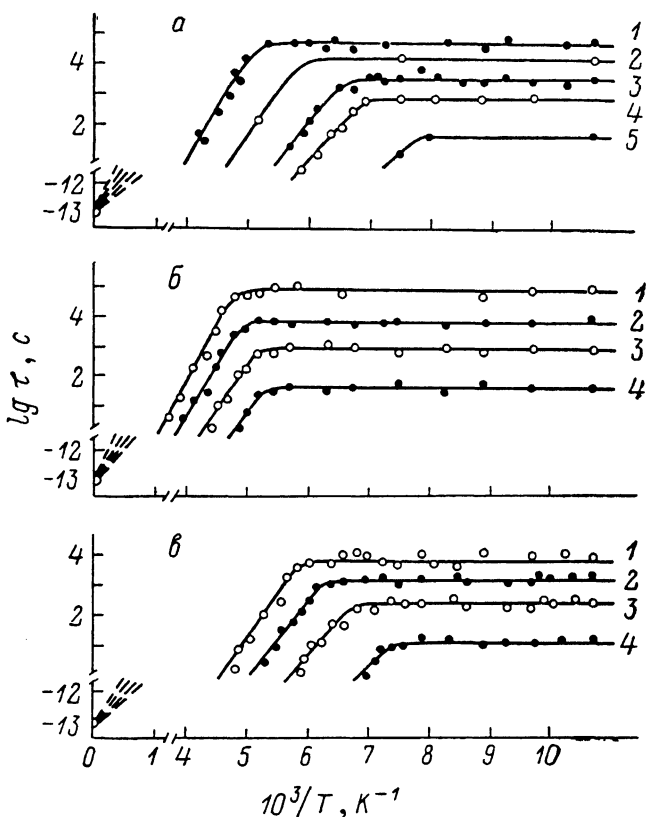


Рис. 2. Температурные зависимости долговечности в аррениусовских координатах при разных напряжениях для ПЭ (а) и ПЭТФ (б) и ПТФЭ (в).

а: 1 — $\sigma=75$ МПа, 2 — 80, 3 — 90, 4 — 95, 5 — 105; б: 1 — 280, 2 — 300, 3 — 320, 4 — 330; в: 1 — 125, 2 — 130, 3 — 140, 4 — 145.

водит к значению $\lg \tau_0 \approx -13$. Это дает выражение для долговечности в виде $\tau \approx \tau_0 \exp [U(\sigma)/kT]$, и его физический смысл подробно обсужден во многих предшествующих работах [2]. Он заключается в том, что кинетику разрушения полимеров в данной температурной области контролирует статистическое ожидание актов разрыва напряженных скелетных связей в цепных молекулах путем надбарьерного (активационного, термофлуктуационного) перехода связей из ассоциированного в диссоциированное состояние.

Обратимся к области низких температур, где зависимость долговечности от температуры отсутствует (температурное «плато»). Конечные значения долговечности, наблюдающиеся здесь и закономерно снижающиеся с ростом напряжения, свидетельствуют о том, что и в этой области имеется кинетический характер процесса разрушения, ускоряемого напряжением. Отсутствие же температурной зависимости долговечности может указывать на то, что термофлуктуационный (активационный) механизм элемен-

тарных актов разрушения здесь не имеет места. Что же в этом случае может контролировать кинетику разрушения?

В широком рассмотрении кинетики твердофазных химических реакций отмечаются случаи экспериментального наблюдения низкотемпературного плато для скорости этих реакций и указывается, что такое плато связано с квантовой природой (в частности, с туннелированием) элементарных актов реакции [8]. Разрыв напряженных межатомных связей является одним из видов химических реакций в твердом теле (реакцией деструкции или диссоциации).

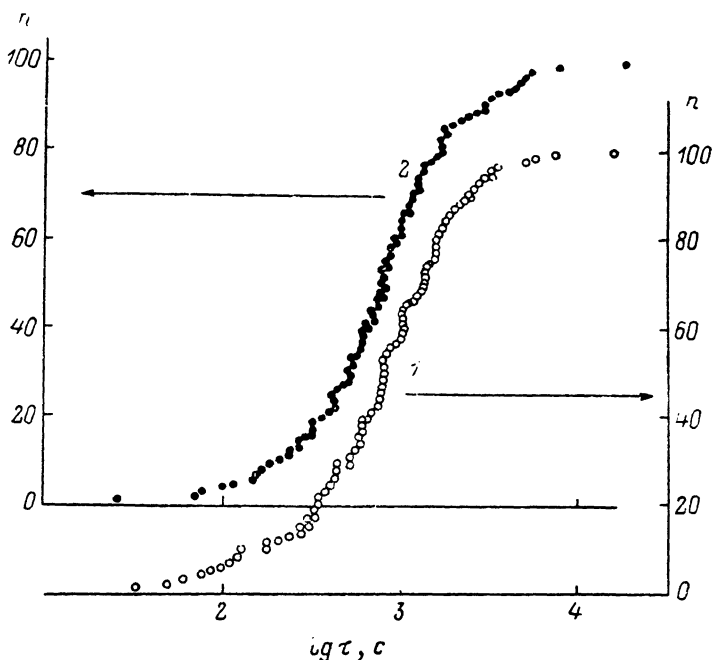


Рис. 3. Интегральное распределение образцов ПЭ по долговечности при постоянном напряжении.

Серии по 100 образцов. n — номер образца в серии. $\sigma=95$ МПа, $T=93$ (1), 128 К (2).

Таким образом, полученные данные о «температурном плато» для долговечности исследованных полимеров могут иметь серьезное значение, поскольку указывают на возможную смену механизма элементарных актов разрушения при переходе от повышенных температур к низким.

Ввиду важности такого значения проводились дополнительные измерения в области низких температур.

Для повышения надежности выявления атермического характера долговечности были проведены измерения долговечности на сериях по 100 образцов. Интегральные распределения образцов по долговечности при одном и том же напряжении, но при разных температурах представлены на рис. 3. Можно видеть одинаковую S-образную форму кривых распределения, близкую к кривой нормального распределения. Видно также, что при разных температурах кривые распределения фактически совмещаются. Статистическая обработка представленных данных приводит к значениям $T=93$ К, $(\lg \tau)_{cp}=2.85 \pm 0.09$; $T=128$ К, $(\lg \tau)_{cp}=2.88 \pm 0.09$.

Таким образом, заключение об отсутствии зависимости долговечности от температуры в области низких температур подтверждено результатами опытов с повышенной статистикой.

Другой вопрос касался возможного влияния структурного состояния образцов на их долговечность. Изменение структуры нагружаемых образцов (за счет пластического деформирования металлов или ориентационной вытяжки полимеров) приводит к изменению долговечности из-за измене-

ния локальных условий действия нагрузки [2]. Для полимерных тел особенно резко могут сказываться увеличение их деформируемости с ростом температуры, появление за счет этого ориентированной структуры, что ведет к упрочнению полимера, повышению его долговечности. Таким образом, в принципе могла бы осуществляться своеобразная компенсация термофлуктуационного снижения долговечности и повышения долговечности за счет ориентирования. В итоге могло бы получиться подобие «плато», но совсем не из-за смены механизма разрушения.

С целью выяснения этого вопроса проводилось измерение деформирования (растяжения) образцов от момента приложения нагрузки до разрыва. Оказалось, что в области низких температур происходит при приложении постоянной нагрузки быстрое растяжение образца (доли секунды), а затем вплоть до разрыва образца его деформация во времени остается практически постоянной. Уровень этого растяжения пропорционален нагрузке, но в области низких температур с температурой не меняется (рис. 4). Лишь при повышенных температурах наблюдается рост предразрывного

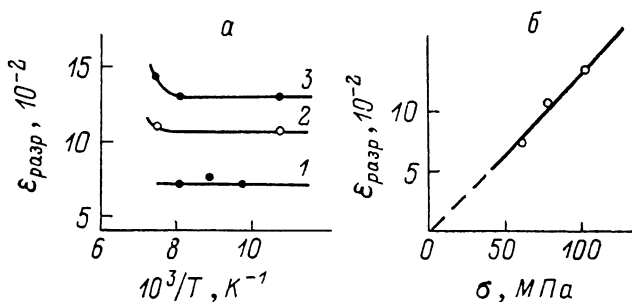


Рис. 4. Разрывное растяжение образцов ПЭ.

а — температурные зависимости при $\sigma=62.5$ (1), 80 (2) и 105 МПа (3), б — силовая зависимость для области низких температур.

удлинения образцов с температурой. Таким образом, наблюдение деформационного низкотемпературного «плато» (т. е. именно в той области, где наблюдается «плато» по долговечности) позволяет считать, что изменения ориентационного состояния образцов в области низких температур не происходит.

Следовательно, заключение о том, что при низких температурах имеет место атермическая кинетика разрушения исследованных полимерных образцов приобрело дополнительные экспериментальные обоснования.

Таким образом, имеется основание предположить, что в области низких температур кинетика разрушения данных полимеров контролируется туннельными процессами. В настоящее время можно наметить два вида туннельных процессов, ведущих к разрушению полимеров.

1) Туннельные разрывы напряженных полимерных молекул (цепочек атомов), когда сам скелетный атом туннелирует из связанного состояния сквозь резко сниженный растягивающим напряжением барьер диссоциации. Именно такой процесс и его вероятность рассмотрены в [9, 10]. Подчеркнем, что такой процесс является принципиально возможным, а при высоких растягивающих нагрузках и достаточно вероятным (т. е. среднее время ожидания может стать лабораторно достижимым). При таком механизме переход от термофлуктуационного (надбарьерного) к туннельному (подбарьерному) разрыву молекул происходит при температурах, составляющих определенную долю от дебаевской температуры и зависящих от растягивающего напряжения [10]. Т. е. здесь идет речь о туннелировании массивных частиц (атомов) и о том, что имеет место туннельная кинетика собственно разрушения полимера (накопление туннельных разрывов молекул).

Данные на рис. 2 отвечают изложенной смене механизмов разрыва молекул, так как с ростом напряжения температура перехода от термо-

чувствительной к атермической кинетике закономерно снижается, как и следует из [10]. В то же время из рис. 2 видно, что температурные области этих переходов для разных полимеров различаются сравнительно слабо. Это вызывает вопрос, поскольку у исследованных полимеров значительно различаются массы звеньев цепных молекул. Так, молекулярная масса звена ПЭ (СН₂) составляет 14, а звена ПТФЭ (CF₂) — 50. Поэтому характеристическая (дебаевская) температура продольных колебаний молекул ПТФЭ в ~2 раза ниже, чем у ПЭ. Соответственно должны были бы различаться и температуры переходов [10], но такого нет (рис. 2), что и дает основание для рассмотрения другого туннельного процесса.

2) Подготовка напряженных молекул к разрыву за счет туннельной электронной ионизации.

Имеются экспериментальные данные, указывающие на участие электронных процессов в механическом разрушении полимеров. Так, обнаружено ускорение механического разрушения полимеров (тех же, которые исследовались в настоящей работе) при наложении постоянного электрического поля [11]. Обнаружена также эмиссия электронов при растяжении полимеров [12].

Поэтому можно наметить такое объяснение механизма разрушения полимеров в атермической области.

Как известно, если полимерная молекула ионизируется, то разрывная прочность участка молекулы вблизи места ухода электрона резко падает [13]. Если теперь допустить, что для сильно напряженной макромолекулы становится возможным туннельный выход электрона из скелетного атома в соседствующую с молекулой ловушку (межцепные полости), то такая ионизованная молекула будет быстро разорвана действующей высокой силой. При таком механизме время ожидания разрыва контролируется ожиданием акта туннельной ионизации. Рассмотрение туннельного выхода электрона из напряженных полимерных молекул при флуктуационных локальных растяжениях молекул сделано в [14]. Возможность туннельной ионизации равномерно растянутой макромолекулы пока остается под вопросом.

Таким образом, основным итогом настоящей статьи является экспериментальное обнаружение низкотемпературного плато для долговечности ряда полимеров, заключение о возможности участия туннельных процессов в кинетике разрушения и постановка вопроса о конкретных формах этих туннельных процессов.

Список литературы

- [1] Журков С. Н. // Вестник АН СССР. 1957. № 11. С. 78—82.
- [2] Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [3] Салганик Р. Л. // ДАН СССР. 1969. Т. 185. № 1. С. 76—79.
- [4] Gilman J. J., Tong H. C. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 3479—3486.
- [5] Салганик Р. Л., Слуцкер А. И., Айдаров Х. // ДАН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362—1366.
- [6] Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 238 с.
- [7] Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
- [8] Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. 294 с.
- [9] Салганик Р. Л. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 5. С. 1336—1344.
- [10] Дьяконов М. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2587—2595.
- [11] Абасов С. А., Курбанов М. А., Велиев Т. М., Кулиев М. Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 3. С. 693—695.
- [12] Закревский В. А., Пахотин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 658—664.
- [13] Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 352 с.
- [14] Губанов А. И. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 771—775.