

05

## К вопросу множественного образования микротрещин при механической нагрузке полимеров

© С.О. Гладков, В.Г. Никольский

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Поступило в Редакцию 9 апреля 1997 г.

С помощью общих кинетических и термодинамических рассуждений предложен новый механизм множественного образования трещин при механическом воздействии на полимер. Показано, что роль "переносчика" информации к "слабым" (с точки зрения термодинамической устойчивости) местам, локализованным в полимерной матрице, принадлежит фононам, как единственному классу квазичастиц, существующему в непроводящих и немагнитных диэлектриках.

В последние годы интерес к исследованию механизмов образования трещин в полимерных структурах при их механическом разрушении в мельницах, диспергаторах, дробильных машинах сильно возрос. И связано это прежде всего с широким спектром применения мелкодисперсных структур в технике и промышленности. Как известно, порошковая технология, существующая в настоящее время, достигла такого уровня, что позволяет получать любые поверхностные покрытия произвольных классов сложности. В связи с этим возникает множество вопросов чисто физического плана и одним из них является вопрос об исследовании физической природы механизма образования микротрещин в полимере при его механическом разрушении. На одном новом подходе мы сейчас остановимся.

Представим себе полимер, который подвержен сдвиговой деформации. Как известно [1], при внешнем механическом воздействии на вещество появляется упругая волна деформации, распространяющейся по материалу с характерной для него скоростью звука. Поскольку полимеры в большинстве своем являются изотропными структурами (в полимере как таковом отсутствуют симметричные преобразования, характерные для чисто кристаллической структуры), то можно считать, что звук по полимеру распространяется с единственной скоростью  $c_s$ .

Надо заметить, что поскольку полимер состоит из хаотически расположенных кристаллитов и аморфных частей, а каждый из кристаллитов имеет свою ось анизотропии  $\mathbf{n}$ , то понятно, что в пределах всей матрицы полимера необходимо усреднить полную свободную энергию данной структуры по всем ориентациям  $\mathbf{n}$ . В результате будет получена чисто изотропная свободная энергия, в выражение которой входят лишь комбинации производных  $(\partial u_i / \partial x_i)^2$ , где  $\mathbf{u}$  — вектор смещения среды, причем  $i = 1, 2, 3$ . Пусть размер кристаллитов есть  $R$ . На практике реализуются два случая: а)  $\lambda \gg R$  и б)  $\lambda \ll R$ , где  $\lambda$  — длина волны звука. Оба случая можно учесть единым образом, если ввести функциональную зависимость скорости звука от степени кристалличности  $\xi$  полимера. Пусть  $c_s = c_s(\xi)$ , а дисперсия фононов есть, как обычно, [1]  $\omega_k = c_s(\xi)k$ , где  $k$  — волновой вектор. Как было показано в работе [2], в процессе поглощения атомом, находящимся в определенном энергетическом состоянии с энергией  $\varepsilon$ ,  $n$  фононов, атом возбуждается и переходит на уровень  $\varepsilon^*$ . Этот процесс можно условно назвать подготовительным процессом атома к активному химическому взаимодействию. Поскольку в полимере всегда присутствуют какие-либо радикалы, чужеродные химически активные атомы, неоднородные дефекты, имеющие большую химическую активность, и другие подобные "элементы", то всегда имеется какая-то вероятность подготовленного возбужденного атома (поглотившего  $n$  фононов) к химической связи с перечисленными. Наиболее эффективно химическая реакция, как известно, идет на поверхности твердой структуры. Это означает, что при наличии в полимерной матрице инородных макроскопических дефектов вероятность химического взаимодействия атомов основной структуры является довольно большой и, таким образом, их контакт — дело решенное. Однако поскольку концентрация дефектов, как правило, мала, то такой химический контакт будет менее реален, чем эффект множественного "расталкивания" атомов. Рассмотрим данный вопрос подробно.

Поскольку речь идет о температурах, близких к температуре плавления полимера  $T_{пл}$ , то в таких условиях начинает проявляться и работать эмпирически установленный в начале 20-го столетия закон Фогеля–Фульчера [1,2]. Суть его заключается в том, что все динамические параметры, характеризующие данное вещество, начинают сильно зависеть от степени приближенности к температуре плавления. В самом деле, согласно указанным экспериментам, вязкость становится функцией

разности температур:  $\eta = \eta_0 \exp\{-\Delta/(T_{\text{пл}} - T)\} + \eta_{\text{п}}$ , где  $\eta_{\text{п}}$  — вязкость полимера при  $T = T_{\text{пл}}$ . Физически это вполне понятно: при приближении к точке перколяции [3] ( $T = T_{\text{пл}}$ ) обменное взаимодействие между молекулами основной структуры полимера ослабевает и появляется еще один дополнительный геометрический параметр — корреляционная длина, сильно растущая при приближении к самой точке плавления (результат стохастичности обменного взаимодействия). Формально это дает право говорить об ослаблении связей и, следовательно, об увеличении расстояния между взаимодействующими молекулами. Последнее, в свою очередь, оправдывает введение вязкости и, как следствие этого, длину свободного пробега молекул.

Рассмотрим следующую модельную ситуацию. Пусть в начальный момент времени, когда механическая нагрузка отсутствует, полимерная матрица характеризуется некоторой равновесной энтропией  $S_0$ . В силу того, что полимер состоит из кристаллической и аморфной частей (речь идет, естественно, о температурах, больших температуры стеклования  $T_c$ ), можно записать, что  $S_0 = \xi S_{01} + (1 - \xi)S_{02}$ , где  $\xi$  — степень кристалличности (отношение числа молекул кристаллитов к полному количеству молекул полимера),  $S_{01}$ ,  $S_{02}$  — соответственно энтропии кристаллической и аморфной областей. Пусть далее в результате деформации полимера произошла сдвигка поверхности полимера на величину  $\delta x$ . Это приводит к изменению энтропии полимера. Обозначим соответствующее изменение через  $\delta S$ . Тогда согласно первому началу термодинамики (отвлечемся от потерь во внешнюю среду) имеем

$$\mathbf{F}\delta\mathbf{x} = \delta E - T\delta S, \quad (1)$$

где  $\mathbf{F}$  — сила деформационного сдвига (иначе говоря, внешняя сила), а  $\delta E$  — изменение внутренней энергии полимера.

Поскольку внешнее воздействие представляет собой деформацию сдвига, то первая задача, которая составляет суть данной работы, заключается в определении связи между энтропией и тензором деформации  $u_{ik}$ , представляющим собой некоторую периодическую по времени волну, распространяющуюся перед фронтом деформационного сдвига.

Подготовленные химически активные частицы с большой долей вероятности могут вступать в химическую реакцию с другими активными элементами. Последнее осуществляется только в том случае, если такой процесс выгоден с энергетической точки зрения и именно поэтому возникает вполне конкретная задача термодинамической оценки того,

какой из двух механизмов взаимодействия пары активных элементов более выгоден:

- а) либо провзаимодействовать, образовав связанную структуру,
- б) либо оттолкнуться, разорвав связь.

Будем говорить только о паре взаимодействующих конгломератов (причем совершенно неважно, какое количество атомов или молекул входит в его структуру). Обобщение на случай произвольного количества конгломератов очевидно.

В результате механической сдвиговой деформации рождается звуковая волна, распространяющаяся по веществу с характерной скоростью звука. Надо сказать, что, в силу макроскопичности механического воздействия, таких волн будет достаточно, чтобы можно было говорить о множественном характере процесса. Подчеркнем, что такие волны опережения присущи не только кристаллической, но и аморфной, волоконной и другим весьма сложным плотным структурам. Проводя параллель между этими волнами и фононами рассмотрим вопрос о возможности "расталкивания" конгломератов (сокращенно частиц) структуры, возбужденных благодаря поглощению ими  $n$  фононов.

Предположим, что центральное расстояние между частицами, находящимися в возбужденном состоянии,  $\varepsilon^*$  есть  $r_0$ . Условно назовем частицу 1 — левой, а частицу 2 — правой. Если  $y$  — смещение левой частицы в сторону правой, а  $r_0 - x - y$  — смещение правой в сторону левой, где  $x$  — расстояние между ними после смещения, то полная энергия такой системы есть  $E = 0.5m(\omega^*)^2y^2 + 0.5m(\omega^*)^2(r_0 - x - y)^2 + \alpha/x^n$ , где  $\omega^*$  — частота колебания возбужденной частицы. Дифференцируя функцию  $E\{x, y\}$  сначала по  $x$ , а затем по  $y$  и приравнявая производные к нулю, находим, что условие минимума  $E$  дает такие значения:  $y = 0.5(r_0 - x)$ , а  $x$  удовлетворяет уравнению  $x - 2\alpha n/m(\omega^*)^2x^{n+1} = r_0$ . Физический смысл решение приведенного уравнения имеет лишь для  $x$ , больших, чем  $r_0$ . Это означает, что энергетически выгоден разрыв их связи и уход на некоторое большое (по сравнению с межатомным), но конечное расстояние  $x > r_0$ . Заметим, что частота  $\omega^*$  пропорциональна внутренней энергии возбужденной частицы, поглотившей  $n$  звуковых квантов. Как было показано в работе [2], соответствующая вероятность наиболее велика при сравнительно высоких (скажем, комнатных) температурах. Таким образом, в тех энергетически слабых местах, где имеется "локальная" тенденция к микрораздвиганию, в этой области начинает зарождаться микротрещина, размер  $x$  которой увеличивается

по мере продвижения внешней деформационной волны. Физически такой процесс вполне понятен и не хватает лишь одного фактора, а именно, учета вероятности  $n$  — частичного процесса поглощения.

Чтобы учесть этот процесс, необходимо напомнить, что частота возбужденного атома есть  $\omega^* = \omega + \nu W$ , где  $\omega$  — частота нулевых колебаний,  $\nu$  — некоторая характерная частота,  $W$  — вероятность поглощения фононов. Эта вероятность была вычислена в работе [2]. В принципе описанный подход к объяснению процесса разрушения полимеров носит довольно общий характер и может быть перенесен и на другие типы структур. В каждом конкретном случае роль возбуждающего механизма будет своя: для диэлектриков — это фононы, для магнитных веществ это могут быть как фононы, так и магноны (конкуренция этих двух механизмов определяется температурными диапазонами, для которых ведется исследование), наконец, для металлических веществ — это электроны.

Поскольку в процессе продвижения волны деформации появляется огромное множество фононов, то их взаимодействие с большим количеством атомов и переход этих атомов, образующих конгломерат, в возбужденное состояние  $\varepsilon^*$  носит также множественный характер. Но поскольку вблизи каждой возбужденной частицы может быть, как минимум, хотя бы одна также возбужденная частица, то, в конечном итоге, как было показано выше, им энергетически выгодно разойтись. Но так как данных пар множество, то и зарождающихся микротрещин также много.

Надо заметить, что построенная теория множественного зарождения микротрещин с помощью многофононного механизма имеет под своей основой вполне реальное физическое обоснование, которое не находится в противоречии с уже известными теоретическими гипотезами [4–9].

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № РФФИ–96–03–03237.

## Список литературы

- [1] Гуревич В.Л. Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980. 400 с.
- [2] Gladkov S.O. // Phys. Lett. A. 1990. V. 148. P. 253–257.
- [3] Шкловский Б.Л., Эфрос А.И. Теория перколяций. М.: Наука, 1982.
- [4] Gladkov S.O. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 174. P. 636–640.

- [5] *Журков С.Н.* // Вестн. АН СССР. 1968. № 3. С. 46–49.
- [6] *Журков С.Н., Куксенко В.С., Слуцкер А.И.* // ФТТ. 1969. Т. 11. В. 2. С. 297–307.
- [7] *Готлиб Ю.Я., Доброумов А.В., Ельяшевич А.М., Светлов Ю.Е.* // ФТТ. 1973. Т. 15. В. 3. С. 801–805.
- [8] *Бартенев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 279 с.
- [9] *Куксенко В.С.* // Физика прочности и пластичности. Л.: Наука, 1986. С. 36–40.