

УДК 678.01:53+678.01:54

**СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ
ЗАВИСИМОСТЬЮ ПРОЧНОСТИ И ХАРАКТЕРОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ**

C. H. Журков, B. P. Регель, T. P. Санфирова

Исследование температурно-временной зависимости прочности твердых тел различной структуры [1—9], в том числе полимеров [6—9], показало, что зависимость долговечности τ от напряжения σ и температуры T подчиняется закономерности:

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma\sigma)/RT}, \quad (1)$$

где τ_0 , U_0 и γ — постоянные коэффициенты. В результате проведенных исследований был сделан вывод, что разрушение следует рассматривать как некоторый процесс, в котором за счет тепловых флуктуаций преодолевается энергетический барьер U_0 , сниженный в результате действия механического напряжения на величину $\gamma\sigma$. Опыты показали, что закономерность (1) оправдывается для полимеров разной химической структуры. Однако в ряде случаев были обнаружены отклонения от этой закономерности, связанные с непостоянством коэффициентов, входящих в (1).

Для развития представлений о временной зависимости прочности полезно более детально изучить случаи отклонения от общей закономерности. В настоящей работе рассматривается один из таких «необычных» случаев температурно-временной зависимости прочности, который можно назвать «эффектом смещения полюса». Этот эффект состоит в следующем. Если долговечность подчиняется уравнению (1), в котором τ_0 , U_0 и γ постоянны, то зависимость $\lg \tau$ от обратной температуры $1/T$ при разных напряжениях должна изображаться веером прямых, сходящихся в полюсе, причем этот полюс должен находиться на оси ординат при $1/T = 0$. Такая закономерность, как отмечалось выше, действительно наблюдается для большинства исследованных материалов (см., например, рис. 1 и 2). Однако для ряда полимеров полюс смещается с нормального положения на оси ординат.

Эффект смещения полюса был замечен в нашей лаборатории Томашевским при исследовании временной зависимости прочности полиметилметакрилата, но ввиду неясности причин возникновения такого смещения не был опубликован. В настоящей работе предпринято систематическое изучение эффектов смещения полюса. В процессе исследования было рассмотрено положение полюса у 12 различных полимеров, из которых для 6 полимеров были проведены новые измерения долговечности, а для других 6 полимеров сведения о положении полюса взяты из литературы.

Определение зависимости долговечности τ от σ и T проводили на образцах в виде пленок толщиной 50—100 мкм на полимерных волокнах. Методика изготовления образцов и испытаний на долговечность не отличалась от применявшейся в работах [1—7]. Пленки приготавливали из растворов полимеров в обычных органических растворителях, путем помещения раствора в плоские кюветы и постепенного испарения растворителя. Для получения данных о положении полюса, для каждого испытуемого материала производили определение зависимости $\lg \tau$ от σ при трех-четырех различных температурах в достаточно широком интервале долговечностей. Для этого требуется испытать около 100 образцов. Полученные при испытаниях графики $\lg \tau = f(\sigma)$ использовали для определения зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ и положения полюса (рис. 1—5).

Анализ экспериментальных данных, сведенных в таблицу, показал, что все исследованные полимеры делятся на две группы. Для одной группы полюс в координатах $\lg \tau$ — $(1/T)$ оказывается в пределах ошибки опыта в нормальном, несмещеннем положении (№ 1—8 таблицы). Для другой

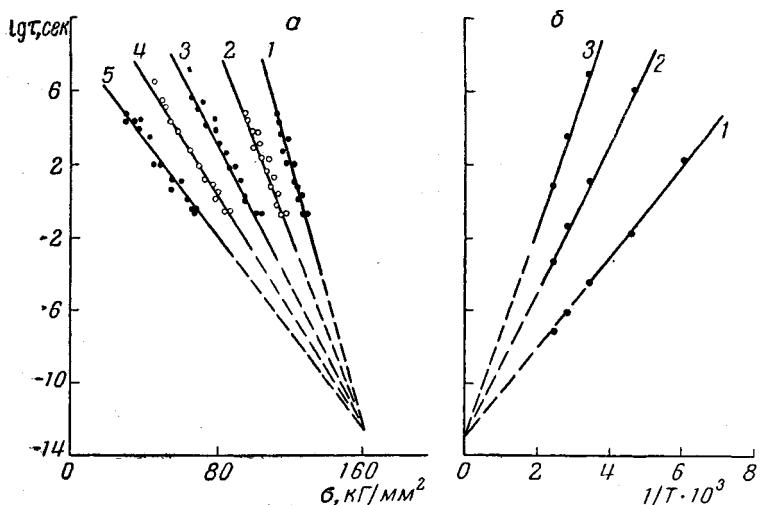


Рис. 1. Температурно-временная зависимость прочности капронового волокна. а — Зависимость $\lg \tau$ от σ при разных температурах:
1 — -110° ; 2 — -60° ; 3 — 18° ; 4 — 80° ; 5 — 130° ;
б — зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ при разных напряжениях (σ , $\text{кг}/\text{мм}^2$):
1 — 120; 2 — 90; 3 — 60

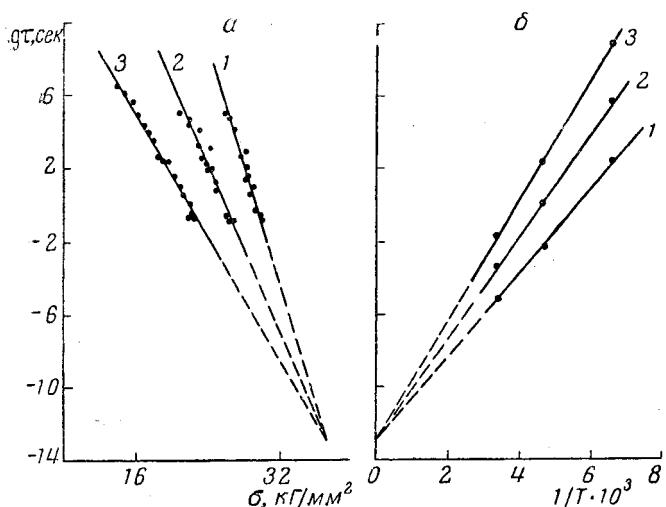


Рис. 2. Температурно-временная зависимость прочности триацетатного волокна. а — Зависимость $\lg \tau$ от σ при разных температурах:
1 — -120° ; 2 — -60° ; 3 — 18°
б — зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ при разных напряжениях (σ , $\text{кг}/\text{мм}^2$):
1 — 28; 2 — 26; 3 — 24

группы полюс оказывается заметно смещенным (№ 9—14 таблицы). Смещение полюса для второй группы полимеров явно выходит за пределы возможных ошибок опыта, даже с учетом того, что положение полюса приходится определять экстраполяцией экспериментальных участков кривых. На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены данные измерений зависимости $\lg \tau$ от σ и графики зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ для двух полимеров первого типа, для которых полюс находится на месте, а на рис. 3—5 — для случаев, когда полюс смещен. Приведенные в таблице и на рисунках данные подтверждают, что эффект смещения полюса реально наблюдается для ряда полимеров.

Характеристика исследованных полимеров

№ п.п.	Полимер	τ_0 , сек.	U_0 , ккал/моль	$\frac{10^3}{T \text{ пол}}$
1	Капроновое волокно	10^{-13}	45	0,0
2	Вискозное волокно	10^{-13}	40	0,0
3	Полиакрилонитрил (волокно)	10^{-13}	48	0,0
4	Полиэтилентерефталат (волокно)	10^{-13}	53	0,0
5	Полипропилен (волокно)	10^{-12}	56	0,0
6	Ацетилцеллюлоза (волокно)	10^{-13}	53	0,0
7	Триацетатное волокно	10^{-13}	49	0,0
8	Триацетатная пленка	10^{-13}	54	0,3
9	Полистирол (волокно)	10^{-12}	53	1,5
10	Полистирол (пленка)	10^{-13}	55	1,5
11	Полиметилметакрилат (пленка)	10^{-13}	55	1,4
12	Тefлон (волокно)	10^{-12}	75	1,5
13	Хлорин (пленка)	10^{-12}	55	1,6
14	Диацетатная пленка	10^{-12}	66	2,0

П р и м е ч а н и е. Данные № 2–6 и 12 взяты из работ [6–9].

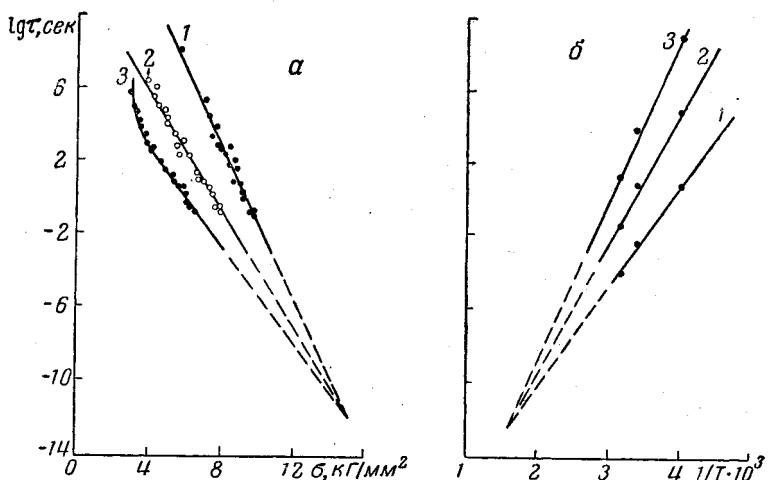


Рис. 3. Температурно-временная зависимость прочности хлорина (пленка). *α* — Зависимость $\lg \tau$ от σ при разных температурах:

1 — -25° ; 2 — 18° ; 3 — 40° ;

β — зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ при разных напряжениях (σ , $\text{кГ}/\text{мм}^2$):

1 — 9; 2 — 7; 3 — 5

Чтобы выяснить, не связан ли этот эффект с влиянием масштабного фактора, на одном из материалов — полистироле (ПС) — наряду с испытаниями образцов из пленки толщиной 100 μ (рис. 4) были проведены опыты на специально изготовленных для этой цели тонких волокнах из ПС диаметром 6–10 μ * (рис. 5). Как видно из рис. 4 и 5, изменение размеров и формы образцов не повлияло на положение полюса. Из этого можно заключить, что эффект смещения полюса не связан с масштабным фактором, а определяется более глубокими причинами.

Возникает вопрос: с чем связан эффект смещения полюса? Почему он наблюдается у одних полимеров и не наблюдается у других?

* Авторы благодарят А. И. Меоса за любезное предоставление специально изготовленных для них волокон из полистирола.

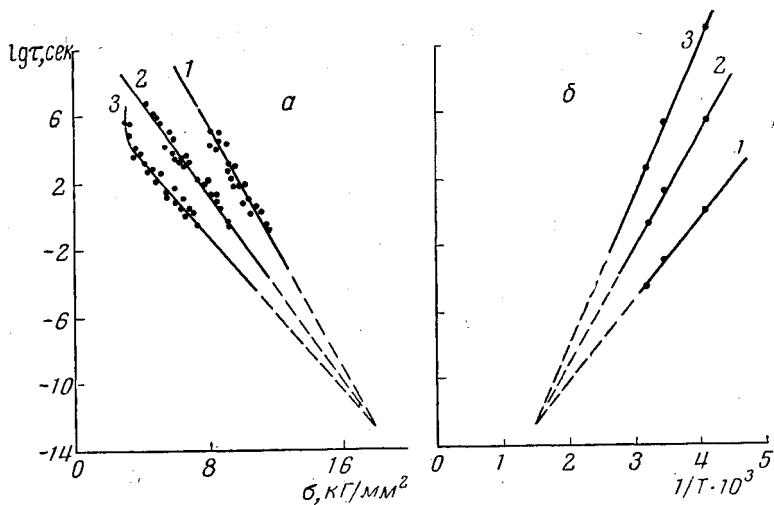


Рис. 4. Температурно-временная зависимость прочности полистирола (ориентированная пленка «стироФлекс» заводского изготовления толщиной $\approx 100 \mu$). а — Зависимость $\lg \tau$ от σ при разных температурах:
 1 — -25° ; 2 — 18° ; 3 — 40° ;
 б — зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ при разных напряжениях (σ , $\text{кг}/\text{мм}^2$):
 1 — 14; 2 — 8; 3 — 5

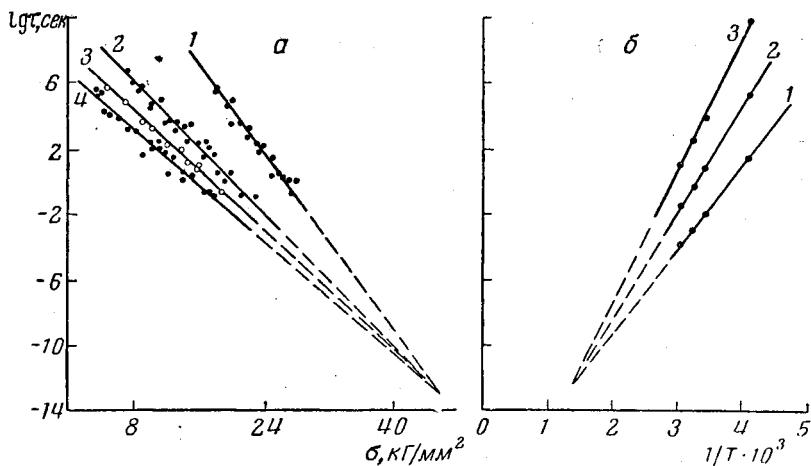


Рис. 5. Температурно-временная зависимость прочности полистирола (волокна толщиной 6—10 μ). а — Зависимость $\lg \tau$ от σ при разных температурах:
 1 — -25° ; 2 — 18° ; 3 — 40° ; 4 — 60° ;
 б — зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ при разных напряжениях (σ , $\text{кг}/\text{мм}^2$):
 1 — 24; 2 — 18; 3 — 12

Формально смещение полюса может быть описано путем введения в формулу для долговечности дополнительного члена $1/T_n$

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{U_0 - \gamma \sigma}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right)} \quad (2)$$

или же путем замены постоянного коэффициента τ_0 коэффициентом τ_0' , зависящим от температуры и напряжения следующим образом:

$$\tau_0' = \tau_0 e^{-(U_0 - \gamma \sigma) / RT_n}. \quad (3)$$

Однако формальное описание явления мало способствует пониманию его причин. Можно пытаться связать изменение τ_0 с изменением энтропии системы в процессе разрушения. Учитывая, что потенциальный барьер U_0 представляет собой разницу свободных энергий промежуточного и исходного состояний, его можно представить в виде:

$$U_0 = U_0' - T \cdot S, \quad (4)$$

где S — энтропия. Подставляя значение U_0 в формулу для долговечности (1), получим:

$$\tau = \tau_0 e^{-S/R} e^{(U_0' - \gamma\sigma)/RT}. \quad (5)$$

Полагая

$$S = (U_0 - \gamma\sigma) / T_n, \quad (6)$$

можно получить таким способом значение τ_0' , соответствующее формуле (3). Подобное объяснение, однако, также не разъясняет причину явления. Остается неясным почему именно для некоторых полимеров энтропия должна зависеть от напряжения по формуле (6)?

Учитывая, что формальное описание явления не помогает его пониманию, попытаемся вначале найти качественное объяснение смещению полюса. Воспользуемся для этого представлениями о механизме разрушения полимеров, развитыми в работах [6—9]. Согласно этим представлениям, разрушение полимеров можно рассматривать как термический распад макромолекул (термодеструкцию), активируемый механическим напряжением. С этой точки зрения, можно ожидать определенной связи между положением полюса для температурно-временной зависимости прочности и характером термической деструкции полимеров. Можно предположить, в частности, что смещение полюса, наблюдаемое у некоторых полимеров, объясняется особенностью термодеструкции у этой группы полимеров.

Известно, что при изучении термодеструкции полимеров различают два типа деструкции: 1) деструкцию, происходящую по закону случая, когда макрорадикалы, возникшие при флуктуационном разрыве цепей, погибают, не оказывая существенного влияния на развитие деструкции, и 2) деструкцию по более сложному закону, когда возникшие при разрыве радикалы инициируют процесс деструкции. При втором типе термодеструкции полимера обычно наблюдается значительное количество летучих продуктов. Если появление радикалов на концах макромолекул ведет к их катастрофическому развалу на мономеры, т. е. к явлению деполимеризации, то летучие продукты деструкции содержат мономер [10, 11].

Анализируя с этой позиции экспериментальные данные, приведенные в таблице, можно убедиться, что эффект смещения полюса действительно связан с характером термодеструкции полимера. Для полимеров, деструктирующих по закону случая (№ 1—8 таблицы), полюс находится на месте. Смещение же полюса, как следовало ожидать в соответствии с высказанными предположениями, наблюдается у полимеров, деструкция которых не подчиняется закону случая, а развивается более сложным путем (№ 9—14 таблицы).

Связь между временной зависимостью прочности и механизмом деструкции полимеров можно понять, основываясь на представлениях флуктуационной теории прочности. Формула для долговечности (1) с постоянными коэффициентами справедлива в том случае, если вероятность каждого единичного акта разрушения, требующего преодоления потенциального барьера $U_0 - \gamma\sigma$, определяется только вероятностью флуктуационного разрыва связи. Если же каждый акт деструкции полимерной молекулы, вызванный тепловой флуктуацией, инициирует в теле вторичные процессы с выделением внутренней энергии и добавочным разрушением связей за счет этой энергии, то такие процессы приведут к ускорению разрушения

за счет дополнительных эффектов, не учитываемых формулой (1). В случае полимеров, подобными вторичными процессами могут являться вторичные радикальные реакции. За единичный акт разрушения в полимерах можно принять разрыв одной химической связи в макромолекуле. В полимерах, деструктирующих не по закону случая, разрыв одной связи служит как бы «спусковым крючком» для инициирования последующего раз渲а большого числа химических связей. Это вызывает ускорение процесса разрушения и отклонения от закономерности (1).

Таким образом, приведенные экспериментальные данные подтверждают предположение, что смещение полюса в полимерах связано с развитием вторичных радикальных реакций. Этот факт служит еще одним доказательством правильности развиваемых в лаборатории взглядов о термодеструкционной природе разрушения полимеров и подтверждает связь между процессами термической деструкции и механическим разрушением. В случаях, когда процесс термической деструкции усложняется вследствие вторичных радикальных реакций, соответствующим образом усложняется и процесс механического разрушения.

В заключение можно отметить, что если высказанное предположение о причине смещения полюса в полимерах правильно, то на смещение полюса можно повлиять введением в полимеры соответствующих химических добавок, инициирующих или подавляющих вторичные радикальные реакции. Это предположение предполагается проверить.

Выводы

Показано, что вторичные реакции свободных радикалов, образующихся в полимерах в процессе разрушения, в некоторых случаях приводят к усложнению обычной температурно-временной зависимости прочности твердых тел. Это усложнение сводится к смещению полюса кривых зависимости логарифма долговечности от обратной температуры.

Исследование эффекта смещения полюса подтверждает правильность высказывавшихся ранее представлений о природе разрушения полимеров.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
16 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Т. П. Сантирова, Докл. АН СССР, **101**, 237, 1955.
2. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физ., **25**, 66, 1955.
3. С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, 1957, № 11, 78.
4. С. Н. Журков, Т. П. Сантирова, Физика тверд. тела, **2**, 1035, 1960.
5. С. Н. Журков и др., Физика тверд. тела **2**, 1040, 1960.
6. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., **3**, 441, 1961.
7. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., **3**, 450, 1961.
8. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Физика тверд. тела, **4**, 2184, 1962.
9. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., **4**, 1703, 1962.
10. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959.
11. В. Г. Ахтемгер, М. Тгуп, Г. М. Клин, Kunststoffe, **49**, 600, 1959.

THE RELATION BETWEEN THE TIME-TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE STRENGTH OF POLYMERS AND THE NATURE OF THEIR DEGRADATION

S. N. Zhurkov, V. R. Regel, T. P. Sanfirrova

Summary

Secondary reactions of free radicals formed in the degradation of polymers can in some cases complicate the ordinary time-temperature dependence of the strength of solids. This is manifested in a shift of the terminals of the curves depicting the logarithm of the longevity as function of the reciprocal temperature. The results of an investigation into the pole shift effect confirm the validity of the earlier advanced concept of the degradation mechanism of the polymers.