

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 539.4 : 541.64

К ВОПРОСУ О ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Обобщенное уравнение (1) длительной прочности Журкова [1] одинаково приме-

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \nu_0)/kT} \quad (1)$$

нимо к твердым кристаллическим телам и к полимерам. Оно хорошо оправдывается для металлов и ориентированных полимерных волокон. Однако подробный анализ опытных данных показывает отклонение от (1) неориентированных полимеров [2]. Эти отклонения Бартенев [3] относит за счет величины  $\gamma$ , принимаемой в (1) за постоянную, а в действительности зависящей от температуры. Отличие в этом отношении полимеров от твердых кристаллических тел может быть следствием большого размера молекул и надмолекулярной структуры, обусловливающей гетерогенность полимеров [4]. Влияние последней проявляется сильнее у неориентированных полимеров вследствие их большей подвижности, еще увеличивающейся с приближением к  $T_c$ . По границам надмолекулярных образований легче возникают первичные трещины, в вершинах которых при тепловых флюктуациях и действии силового поля происходят процессы разрушения и восстановления связей, осуществляющиеся с разной вероятностью. Поэтому изменение температуры должно, по-видимому, различно влиять на развитие этих процессов. Вероятность  $\mu_1$  разрушения связей зависит от направления поля, а вероятность  $\mu_2$  их восстановления — от совпадения активных групп и свободных радикалов. Величина  $\mu_2$  должна с понижением температуры падать быстрее, чем  $\mu_1$  вследствие увеличения времени релаксации и изменения кинетических факторов. При необратимом разрушении  $\mu_1 > \mu_2$  и отношение  $\mu_2 / \mu_1 < 1.0$ . При  $T \rightarrow 0$ ,  $\mu_2 \rightarrow 0$  и  $\mu_2 / \mu_1 = 0$ ; при  $\sigma \rightarrow \sigma_0$ ,  $\mu_2 \rightarrow 0$  и  $\mu_2 / \mu_1 = 0$ . Можно предполагать, что при приближении температуры к  $T_c$ ,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  уравниваются, т. е.  $\mu_2 / \mu_1 \rightarrow 1$ . В первом приближении можно принять линейное изменение  $\mu_2 / \mu_1$  с температурой. Тогда

$$\gamma(T) = (1 - \mu_2 / \mu_1) \gamma_0 \quad (2)$$

будет также линейно зависеть от  $T$ , причем при  $T = 0$   $\gamma = \gamma_0$ ; при  $T = T_c$   $\gamma = 0$  (рис. 1, а — сплошные линии). Подставив (2) в (1), получим

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - (1 - \mu_2 / \mu_1) \gamma_0 \sigma) / kT}. \quad (3)$$

При  $\sigma \rightarrow \sigma_0$ ,  $U_0 = \gamma_0 \sigma_0$ ; зная  $\gamma_0$  и  $\sigma_0$ , найдем  $U_0$ . При  $\mu_2 / \mu_1 = \text{const}$ ,  $\gamma = \text{const}$  и уравнение (3) переходит в уравнение (1).

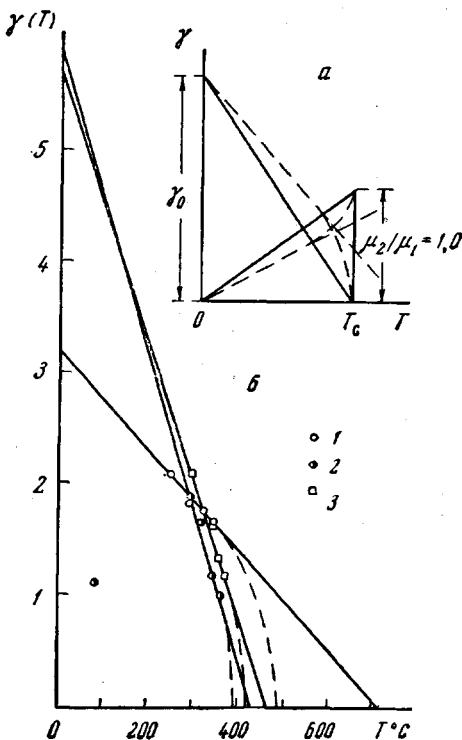


Рис. 1. Графики зависимостей: а —  $\mu_2 / \mu_1$  и  $\gamma$  от температуры; б —  $\gamma(T)$  по экспериментальным данным: 1 — полиметилметакрилат; 2 — полистирол; 3 — целлулоид

По экспериментальным данным [5, 6] были вычислены величины  $\gamma(T)$  для трех полимеров; они нанесены графически в зависимости от  $T$  на рис. 1, б. По опытным точкам приближенно проведены прямые, отсекающие по оси ординат величины  $\psi_0$ , по которым найдены значения энергии активации  $U_0$  (таблица).

### Энергия активации

Полимер	$\psi_0$ , ккал/мм <sup>2</sup> кгс·моль	$\sigma_0$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$U_0$ , ккал/ моль	$U_0$ , ккал/ моль
Полиметилметакрилат	3,23	16,0 [5]	51,8	54 [6]
Полистирол	5,90	8,8 [6]	51,9	54 [5]
ЦеллULOИД	5,57	11,0 [6]	61,3	—

При приближении к оси  $T$  эти прямые, по-видимому, переходят в кривые (на рис. 1, б показаны пунктиром), со смещением точек пересечения их с осью  $T$  влево к  $T_c$ . Соответственно усложняются и зависимости  $\mu_2 / \mu_1(T)$  и  $\gamma(T)$ , как показано пунктиром на рис. 1, а. В дальнейшем, с получением более полных экспериментальных данных эти зависимости следует уточнить, так же как и значение  $\gamma$  при  $T = 79^\circ$  для полистирола (см. рис. 1, б).

Уравнение (3) дает пучок прямых в координатах  $\lg \tau - \sigma$  и  $\lg \tau - 1/T$ . На плоскости  $\lg \tau - \sigma$  разбег пучка определим разностью  $\sigma_1 - \sigma_4$  между точками пересечения крайних лучей 1 и 4 с прямой  $\lg \tau = \lg \tau_i$ . В отличие от (3), уравнение (1) дает узкий пучок, не отвечающий опытным данным. Для сравнения ниже приведены разности  $\sigma_1 - \sigma_4$  для  $\lg \tau = 3,5$  по опытным данным, уравнениям (1) и (3):

Полиметилметакрилат	6,11	3,52	6,13
ЦеллULOИД	5,95	1,67	5,97
Источник данных	Опыт	Уравнение (1)	Уравнение (3)

Из приведенных данных следует, что уравнение (3), учитывающее влияние температуры на величину  $\gamma$ , дает лучшее приближение к опыту.

Поступило в редакцию  
23 II 1965

Ю. М. Иванов

### ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, 1957, № 11, 78.
- Ю. М. Иванов, Заводск. лаб., 27, 455, 1961.
- Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомолекулярных материалов, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 58, 87.
- В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, 1962.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
- С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулайев, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.

### ON THE PROBLEM OF LONG TERM STRENGTH OF POLYMER MATERIALS

Yu. M. Ivanov

#### Summary

A refined equation for the long term strength of polymers correcting for the effect of temperature on the  $\gamma$  coefficient, usually considered to be constant, has been proposed. The equation gives a better approximation to the experimental values. The temperature effect on  $\gamma$  is described by change in ratio of the probabilities of bond breaking and bond-reformation processes on prolonged action of mechanical stresses on the polymer.