

УДК 678.01:53:678.742

**ОЦЕНКА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

Н. И. Журнов, Е. Г. Коряк-Дороненко, Г. М. Бартнев

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по прочностным свойствам полиэтилена (ПЭ), зависящим от температуры, скорости растяжения и других факторов [1].

О теоретической прочности ПЭ нам известны лишь данные, полученные в работе [2], где произведена грубая оценка теоретической прочности ПЭ при растяжении молекул вдоль одной из связей С—С без учета деформации валентных углов. При расчете в [2] использовали потенциал Морзе [3] в виде

$$U_1(r) = De^{-2\alpha(r-r_0)} - 2De^{-\alpha(r-r_0)}, \quad (1)$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_r}{2D}} \quad (2)$$

Здесь D — энергия диссоциации связи С—С, определяемая экспериментально из теплоты сгорания; r_0 — равновесное межъядерное расстояние и K_r — силовая постоянная, характеризующая валентные колебания связи С—С и определяемая из оптических данных.

Дифференцируя (1) по r , можно найти напряжение, прикладываемое к молекуле при ее растяжении вдоль связи С—С

$$\sigma^* = \frac{dU_1}{dr} = 2\alpha De^{-\alpha(r-r_0)} [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}] \quad (3)$$

Равновесие между силами взаимодействия атомов углерода и деформирующей силой в процессе растяжения молекулы вдоль связи С—С сохраняется лишь до некоторого значения межъядерного расстояния r_m , при котором σ^* принимает максимальное значение

$$\sigma_m^* = (dU_1/dr)_{r=r_m} \quad (4)$$

При $r > r_m$ указанное равновесие нарушается и происходит разрыв связи. Поэтому величину σ_m^* можно назвать теоретическим значением механической прочности.

Не трудно показать, что

$$r_m = \left(1 + \frac{1}{\alpha r_0} \ln 2\right) r_0 \quad (5)$$

и

$$\sigma_m^* = \frac{\alpha D}{2} \quad (6)$$

Таким образом, в [2] было получено $\sigma_m^* = 5,61 \cdot 10^{-4}$ дин/связь. Модуль упругости связи С—С, определяемый выражением

$$E^* = r_0(d\sigma^*/dr)_{r=r_0}, \quad (7)$$

оказывается при этом равным

$$E^* = 2\alpha^2 r_0 D = 6,71 \cdot 10^{-3} \text{ дин / связь}$$

В настоящей работе произведена более точная оценка теоретической прочности ПЭ при растяжении молекул вдоль их оси с учетом деформации валентных углов.

Рентгенографическими исследованиями установлено, что ПЭ обладает кристаллической структурой. Молекулу ПЭ в равновесном кристалличе-

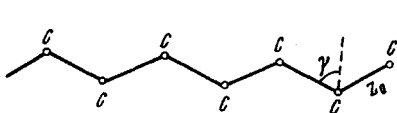


Рис. 1. Равновесная конфигурация молекулы ПЭ

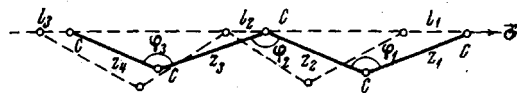


Рис. 2. Молекула ПЭ в деформированном состоянии (при растяжении вдоль оси):

$$l_1 > l_2 > l_3 > \dots, \quad r_1 \neq r_2 \neq r_3 \dots, \\ \varphi_1 \neq \varphi_2 \neq \varphi_3 \dots$$

ском состоянии можно представить в виде зигзагообразной цепочки углеродных атомов с расстоянием $r_0 = 1,54$ А между ними (рис. 1) и углом $2\gamma = 112^\circ$ между двумя соседними связями С—С [4].

При растяжении молекулы ПЭ вдоль ее оси деформации отдельных связей и валентных углов не равномерны (рис. 2): наибольшим растяжениям и деформациям подвергаются при этом концевые связи С—С и углы между ними. Поэтому мы и будем интересоваться прочностью концевых звеньев углеродной цепочки.

Энергию деформации молекулы ПЭ, обусловленную растяжением отдельной связи С—С, выразим формулой (1). Энергию, связанную с деформацией валентного угла, как показано Тайсоном [5], можно записать в виде

$$U_2(r, \Theta) = \frac{1}{2} r_0^2 K_p \Theta^2 \frac{U_1(r)}{D}, \quad (8)$$

где 2Θ — изменение валентного угла и K_p — силовая постоянная, характеризующая его жесткость.

Полная потенциальная энергия молекулы ПЭ, приходящаяся на одну связь С—С, равна

$$U(r, \Theta) = U_1(r) \left[1 + \frac{r_0^2 K_p}{2D} \Theta^2 \right] \quad (9)$$

Дифференцируя (9) по r и Θ , найдем обобщенные силы, действующие на концевую связь С—С:

$$Q_r = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{dU_1}{dr} \left[1 + \frac{r_0^2 K_p}{2D} \Theta^2 \right] = -F_1 \quad (10)$$

и

$$Q_\Theta = -\frac{\partial U}{\partial \Theta} = -\frac{r_0^2 K_p}{D} \Theta U_1(r) = -N, \quad (11)$$

где момент сил N можно представить в виде (рис. 3)

$$N = F_2 \xi + F_3(r - \xi). \quad (12)$$

В этом выражении нас интересует лишь величина силы F_2 , которую найдем следующим образом. При растяжении молекулы ПЭ вдоль ее оси заранее очевидно, что перпендикулярная к оси молекулы проекция σ_\perp

напряжения, приложенного к концевой связи С—С, должна обращаться в нуль. Из рис. 3 видно, что указанное условие будет выполняться, если

$$F_1 \cos \varphi = F_2 \sin \varphi, \quad (13)$$

откуда

$$F_2 = F_1 \operatorname{ctg} \varphi \quad (14)$$

Теперь можно написать величину напряжения, которое необходимо приложить к концевой связи С—С параллельно оси молекулы, чтобы уравновесить силы взаимодействия между атомами углерода и силы, обусловленные π -электронным взаимодействием двух смежных связей С—С. Указанное напряжение равно

$$\begin{aligned} \sigma &= F_1 \sin \varphi + F_2 \cos \varphi = \\ &= F_1 / \sin \varphi, \quad (15) \end{aligned}$$

где $\varphi = \gamma + \Theta$. Так как угол Θ мал, $\sin \varphi$ можно представить в виде

$$\sin \varphi \approx \sin \gamma (1 + \Theta \operatorname{ctg} \gamma - \Theta^2 / 2) \quad (16)$$

Подставляя в (15) выражения (10) и (16) и ограничиваясь при этом лишь членами, пропорциональными Θ^2 включительно, получим

$$\sigma \approx \frac{1}{\sin \gamma} \cdot \frac{dU_1}{dr} \left[1 - \Theta \operatorname{ctg} \gamma + \frac{1}{2} \left(1 + 2 \operatorname{ctg}^2 \gamma + \frac{r_0^2 K_p}{D} \right) \Theta^2 \right] \quad (17)$$

Найдем теперь σ_m . Для этого необходимо приравнять нулю производные:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial r} = \frac{1}{\sin \gamma} \cdot \frac{d^2 U_1}{dr^2} \left[1 - \Theta \operatorname{ctg} \gamma + \frac{1}{2} \left(1 + 2 \operatorname{ctg}^2 \gamma + \frac{r_0^2 K_p}{D} \right) \Theta^2 \right] = 0; \quad (18)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} = \frac{1}{\sin \gamma} \cdot \frac{dU_1}{dr} \left[\left(1 + 2 \operatorname{ctg}^2 \gamma + \frac{r_0^2 K_p}{D} \right) \Theta - \operatorname{ctg} \gamma \right] = 0, \quad (19)$$

откуда

$$\Theta_m \approx \frac{\operatorname{ctg} \gamma}{1 + 2 \operatorname{ctg}^2 \gamma + r_0^2 K_p / D}, \quad (20)$$

а r_m — оказывается таким же, как и (5).

Подстановка значений r_m и Θ_m из (5) и (20) в выражение (17) приводит к следующему значению теоретической прочности ПЭ

$$\sigma_m = \frac{1 + \frac{3}{2} \operatorname{ctg}^2 \gamma + r_0^2 K_p / D}{\sin \gamma (1 + 2 \operatorname{ctg}^2 \gamma + r_0^2 K_p / D)} \cdot \sigma_m^* \quad (21)$$

Модуль упругости цепи ПЭ в направлении ее растяжения $\bar{\sigma}$, рассчитанный на одну связь С—С, найдем, пользуясь основным определением

$$E = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon} \right)_{\substack{r=r_0 \\ \Theta=0}} \quad (22)$$

Относительное удлинение цепи ПЭ, приходящееся на одну связь, равно

$$\varepsilon = \frac{r \sin \varphi - r_0 \sin \gamma}{r_0 \sin \varphi} = \frac{1}{r_0} \left(\frac{r \sin \varphi}{\sin \gamma} - r_0 \right) \quad (23)$$

Подставляя сюда $\sin \varphi$ из (16), получим

$$\varepsilon = \frac{1 + \Theta \operatorname{ctg} \gamma - \Theta^2 / 2}{r_0} \left[r - r_0 + r_0 \Theta \operatorname{ctg} \gamma - \frac{r_0}{2} (1 + 2 \operatorname{ctg}^2 \gamma) \Theta^2 \right] \quad (24)$$

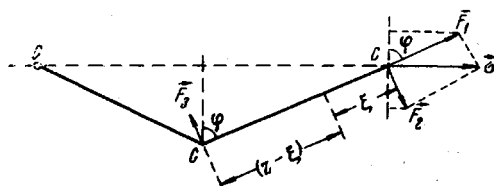


Рис. 3. Разложение напряжения, приложенного к концевой связи С—С молекулы ПЭ

Используя (17) и (24), находим

$$E = \left(\frac{\sigma}{\epsilon} \right)_{\substack{r=r_0 \\ \theta=0}} = \frac{r_0}{\sin \gamma} \lim_{r \rightarrow r_0} \left[\frac{dU_1/dr}{r - r_0} \right] = \frac{r_0}{\sin \gamma} \cdot \left(\frac{d^2U_1}{dr^2} \right)_{r=r_0} = \frac{E^*}{\sin \gamma} \quad (25)$$

Подстановка в (21) и (25) числовых данных $r_0 = 1,54 \text{ \AA}$; $\gamma = 56^\circ$ [4]; $K_r = 4,36 \cdot 10^5 \text{ дин / см}$, $K_p = 3,5 \cdot 10^4 \text{ дин / см}$ [6]; $D = 83,1 \text{ ккал / моль}$ [7] дает:

$$r_m = 1,232 \cdot r_0 = 1,898 \text{ \AA}; \quad \Theta = 11^\circ 32' 46'' \quad (26)$$

$$\sigma_m = 1,124 \sigma_m^* = 6,30 \cdot 10^{-4} \text{ дин / связь} \quad (27)$$

и

$$E = 1,206 E^* = 8,09 \cdot 10^{-3} \text{ дин / связь} \quad (28)$$

Таким образом, учет деформации валентных углов приводит к возрастанию значения теоретической прочности ПЭ примерно на 12%. На величину модуля упругости отдельной связи С—С указанная деформация не влияет. Однако модуль упругости E цепи ПЭ, рассчитанный на одну связь, возрастает по сравнению с E^* примерно на 20%, что обусловлено чисто геометрическим эффектом изменения направления растяжения.

В результате анализа кристаллической структуры ПЭ установлено [4], что его элементарная ячейка содержит две углеродные цепочки и является орторомбической. Ее параметры: $a_0 = 7,40$; $b_0 = 4,93$ и $c_0 = 2,53 \text{ \AA}$ (ось симметрии), при этом «площадь поперечного сечения», приходящаяся на одну цепочку, равна $18,24 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Таблица 1
Зависимость прочности при разрыве от скорости растяжения

Скорость растяжения, см/мин	Предел прочности при разрыве при 20°, кг/см ²	
	ПЭ низкого давления	ПЭ высокого давления
15	188	132
30	192	131
45	203	126
75	224	118

Используя численные значения σ_m и E , рассчитанные на одну связь, нетрудно найти соответствующие значения, отнесенные к 1 мм²:

$$\begin{aligned} \sigma_m &= 3520 \text{ кг / мм}^2; \quad E = \\ &= 45200 \text{ кг / мм}^2 \end{aligned} \quad (29)$$

Заметим, что численные значения (29) теоретической прочности и модуля упругости ПЭ соответствуют полной ориентации молекул в направлении приложенного напряжения.

Кроме того, при расчете нами не учитывалось влияние боковых подвесков (атомов водорода).

Таблица 2
Зависимость прочности при разрыве от температуры

Свойства ПЭ низкого давления	Температура, °C				
	-82	-61	-40	-30	-20
Предел прочности при разрыве, кг/см ²	490	313	285	215	173
Относительное удлинение при разрыве, %	15	90	420	425	515

Сравнение числовых значений (29) с экспериментальными данными [1] о прочностных свойствах ПЭ (табл. 1 и 2) показывает, что получаемые в настоящее время материалы на основе ПЭ еще очень далеки по своим свойствам от «идеального» ПЭ. Заметим, что если бы удалось получить полностью ориентированный ПЭ, то он оказался бы примерно в два раза прочнее стали.

Выводы

1. Дана новая оценка теоретической прочности полностью ориентированного полиэтилена (ПЭ) с учетом деформации валентных углов.

2. Проведено сравнение полученных значений теоретической прочности и модуля упругости ПЭ с аналогичными значениями, вычисленными без учета деформации валентных углов при растяжении молекулы ПЭ вдоль одной из ее связей С—С.

3. Показано, что деформация валентных углов в молекулах ПЭ существенно влияет на величину его теоретической прочности.

Московский педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Шифрина, Н. Н. Самосатский, Полиэтилен, Госхимиздат, 1961.
2. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, изд-во «Химия», 1964.
3. P. Morse, Phys. Rev., **34**, 57, 1929.
4. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., **35**, 482, 1939.
5. W. R. Tyson, Phil. Mag., **14**, 131, 1966; **14**, 925, 1966.
6. R. S. Rastussen, J. Chem. Phys., **16**, 712, 1948.
7. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 1960, p. 85.

ESTIMATION OF THEORETICAL STRENGTH OF ORIENTED POLYETHYLENE

N. I. Zhirnov, E. G. Koryak-Doronenko, G. M. Bartenev

Summary

New estimation of theoretical strength of polyethylene with due account for deformation of valent angles in carbon chain has been made. The obtained value is compared with the similar value calculated without account for valent angles deformation at elongation of polyethylene molecule along C—C bonds. Deformation of valent angles noticeably affects theoretical strength.