

УДК 541.645 : 539.3

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

*A. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, Т. П. Санфирова,
Л. П. Зосин*

Рассматривается возможность определения параметров U_0 и γ в общеизвестном уравнении кинетической концепции прочности $\tau = \tau_0 \exp \cdot (U_0 - \gamma \sigma) / RT$ из зависимости прочности полимеров σ от температуры T , получаемой в условиях стандартных испытаний полимерных волокон и пленок на разрывных машинах при постоянном времени разрушения.

Определению параметров U_0 и γ в общеизвестном уравнении кинетической концепции прочности твердых тел

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \quad (1)$$

в настоящее время уделяется большое внимание в рамках изучения как процессов разрушения, так и упрочнения. Такой интерес обусловлен несколькими причинами. Во-первых, знание величин начальной энергии активации процесса механического разрушения U_0 и структурно-чувствительного коэффициента γ позволяет получать информацию не только о типе и энергетике связей, ответственных за прочность полимера, но и о том, как протекает процесс разрушения на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Во-вторых, знание этих коэффициентов дает возможность прогнозировать реальные физико-механические свойства полимеров и предсказывать сроки их эксплуатации.

Обычно U_0 и γ определяют из зависимости долговечности полимера τ от напряжения σ и температуры T . Для этого пользуются широко распространенным прибором [1] с устройством «улиткой», поддерживающим постоянное напряжение в образце во время испытания. Вместе с тем в литературе неоднократно указывалось на возможность определения параметров уравнения (1) из зависимости прочности полимера σ от температуры или, как мы будем говорить в дальнейшем, из температурной зависимости прочности $\sigma = f(T)$. Зависимости $\sigma = f(T)$ обычно получают с помощью динамометрических инструментов [2–4], и, в частности, с помощью обычных разрывных машин в стандартных условиях испытаний полимерных волокон и пленок на разрыв [4]. Преимущества такого способа определения U_0 и γ очевидны, так как связаны со значительно меньшими затратами времени.

В настоящей статье мы еще раз возвращаемся к вопросу определения этих величин с помощью динамометра [3] с целью анализа погрешности данного метода. Будет рассмотрена возможность определения этих параметров для полимеров, процесс механического разрушения которых протекает без усложнений [5], т. е. в соответствии с уравнением (1). В работе рассматриваются также возможности определения U_0 и γ полимеров, для которых наблюдаются некоторые усложнения процесса механического разрушения [5].

Основные закономерности для расчета U_0 и γ по данным, полученным на разрывных машинах [2–4], нетрудно получить, пользуясь уравнением (1). Действительно,

если уравнение (1) переписать в виде

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{2,3RT}{\gamma} (\lg \tau - \lg \tau_0), \quad (2)$$

то при условии, что $\tau = \text{const}$ уравнение (2) есть уравнение прямой. Полагая $\sigma=0$, получим выражение для определения U_0

$$U_0 = 2,3 RT \Delta \lg \tau T_0, \quad (3)$$

где $\Delta \lg \tau = \lg \tau - \lg \tau_0$, а T_0 – температура, соответствующая линейной экстраполяции $\sigma(T)$ к $\sigma=0$. Подставляя в уравнение (2) $T=0$, легко получить выражение для определения структурно-чувствительного коэффициента γ

$$\gamma = \frac{U_0}{\sigma_0}, \quad (4)$$

где σ_0 – значение разрывной прочности при $T=0$.

Для решения уравнений (3) и (4) необходимо знать величину эффективной долговечности, соответствующей условиям разрушения образца на разрывной машине, когда нагрузка на образце в процессе опыта все время возрастает. Значение τ с достаточной степенью точности можно рассчитать, воспользовавшись методом, предложенным в [6].

$$\tau = \frac{t}{\alpha \sigma}, \quad (5)$$

где t – время нагружения образца до разрыва, α – коэффициент, зависящий от параметров временной зависимости прочности. Если для $T=\text{const}$ можно записать, что

$$\lg \tau = \lg A - 0,43 \alpha \sigma, \quad (6)$$

а значение $\lg A = \lg \tau$ при $\sigma=0$ получить из уравнения (1)

$$\lg A = \lg \tau_0 + 0,43 \frac{U_0}{RT}, \quad (7)$$

то, решая совместно (6), (7) и (3), нетрудно видеть, что

$$\alpha \sigma = 2,3 \frac{1}{T} (T_0 - T) (\lg \tau - \lg \tau_0) \quad (8)$$

Подставляя (8) в (5), найдем выражение, с помощью которого можно оценить величину эффективной долговечности

$$\tau \lg \frac{\tau}{\tau_0} = 0,43 \frac{tT}{T_0 - T}, \quad (9)$$

τ_0 – для большинства твердых тел, как известно [5], может быть принято равным $10^{-12} - 10^{-13}$ сек.

Расчет показывает, что при изменении τ от 0,001 до 10 сек., т. е. на четыре порядка, множитель $\lg \tau / \tau_0$ в уравнении (9) изменяется не более чем на $\pm 20\%$ от своей среднеарифметической величины. С учетом логарифмической зависимости U_0 от τ этим изменением можно пренебречь и для удобства расчетов заменить уравнение (9) на (10),

$$\tau = 3,7 \cdot 10^{-2} \frac{T}{T_0 - T} t \quad (10)$$

Таким образом, даже в тех случаях, когда разрушение полимера в условиях разрывной машины осуществляется при $t=\text{const}$, τ зависит от исследуемого температурного диапазона. Это означает, что зависимость $\sigma=f(T)$ должна быть, строго говоря, нелинейной. Обратимся к экспериментальным данным и проанализируем погрешности, которые могут быть связаны с переменностью τ .

Опыты проведены на пленках нитратов целлюлозы (НП) в моноволокнах капрона.

Выбор исследуемых полимеров был обусловлен двумя факторами. С одной стороны, важно вначале рассмотреть наиболее простой случай, когда кинетика процесса разрушения полимеров хорошо описывается уравнением (1). Как известно, НП и капрон относятся к этой группе полимеров [7, 8]. С другой стороны, между ними есть и существенное отличие: если НП практически во всем температурном диапазоне вплоть до темпе-

ратуры ее термического разложения находится в стеклообразном состоянии, то капрон — типичный термопласт.

На рис. 1, а представлены экспериментальные данные для НЦ и капрона, полученные на разрывной машине [3] при времени разрыва $t=1$ сек. Каждая точка на графике является средней арифметической из не менее чем десяти измерений. Границы разброса определяются не более чем 5%-ным отклонением от среднеарифметического значения прочности.

Как видно, зависимости $\sigma=f(T)$ для обоих полимеров прямолинейны. С помощью уравнения (10) нетрудно оценить значения эффективной дол-

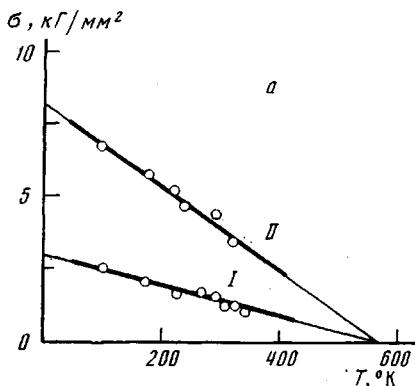
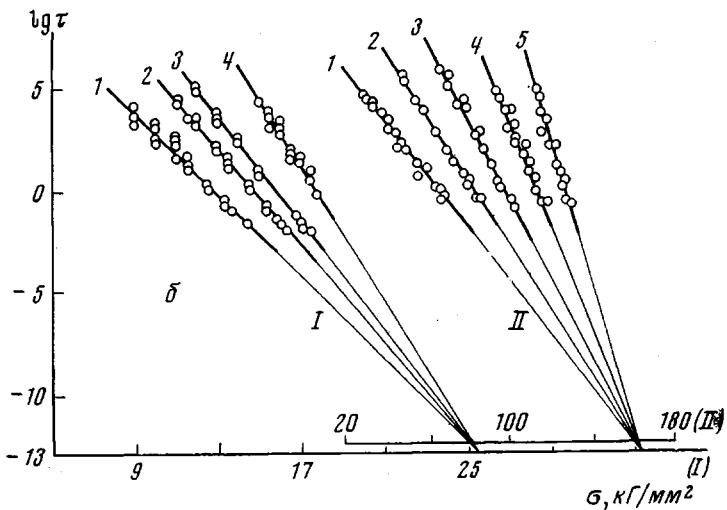


Рис. 1. Температурные (а) и температурно-временные (б) зависимости прочности для НЦ (I) при 70 (1), 30 (2), -10 (3), -50 (4) и капрона (II) при 80 (1), 30 (2), 18 (3), -60 (4), -110° (5)



тогевечности для НЦ и капрона. Для НЦ в диапазоне изменения T от 100 до 350° К и $T_0=700$ ° К τ изменяется от $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ сек. Для капрона в температурном диапазоне от 100 до 470° К и $T_0=800$ ° К τ изменяется от $\sim 5,3 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 5,0 \cdot 10^{-2}$ сек. Эти изменения долговечности в широком температурном диапазоне не выходят за пределы точности ее определения на приборе с улиткой. Как правило, точность определения τ не менее $\pm 0,5$ порядка величины. При расчете параметров U_0 и γ значение τ в нашем случае для НЦ и капрона можно принять постоянным и равным $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ сек.

Анализ зависимостей $\lg \tau = f(\sigma)$, изображенных на рис. 1, б, подтверждает известные для этих полимеров литературные данные, и в частности тот факт, что кинетика разрушения НЦ и капрона хорошо описывается уравнением (1).

В таблице по данным рис. 1 с учетом сделанных выше замечаний представлены результаты определения U_0 и γ для исследуемых полимеров. Вид-

но, что для полимеров, процесс механического разрушения которых хорошо описывается уравнением (1), имеет место довольно хорошее совпадение значений U_0 и γ , рассчитанных из температурных и температурно-временных зависимостей их прочности.

Однако известен и другой не менее широкий круг полимеров [5], кинетику процесса механического разрушения которых невозможно описать уравнением (1). Такие случаи усложненного разрушения выражаются обычно в отклонении от линейности зависимостей $\lg \tau = f(\sigma)$ в сторону больших долговечностей, как это должно быть согласно уравнению (1), или

Значения параметров U_0 и γ для НЦ, капрона, ИПВТ, АПВТ, определенных из зависимостей $\sigma = f(T)$ и $\lg \tau = f(\sigma, T)$

Полимер	$\sigma = f(T)$		$\lg \tau = f(\sigma, T)$	
	U_0 , ккал/моль	γ , ккал·мм ² / моль·кг	U_0 , ккал/моль	γ , ккал·мм ² / моль·кг
НЦ	37	1,30	39	1,53
Капрон	41	0,26	44	0,27
ИПВТ	29	3,5	29	3,33
АПВТ	29	9,7	25	3,94

в том, что «полюс» в координатах $\lg \tau - 1/T$ оказывается не на оси ординат, согласно уравнению (1), а смещен по абсциссе в сторону обычно положительных значений $1/T$, оставаясь по ординате на уровне $\lg \tau_0 \approx -13$.

Рассмотрим, какие ограничения накладывают эти отклонения от уравнения (1) на способ нахождения параметров U_0 и γ по температурной зависимости прочности.

Нелинейность $\lg \tau = f(\sigma)$ проявляется, как известно, при сравнительно малых σ и повышенных T . При измерении зависимости $\sigma = f(T)$ это будет приводить к завышению прочности при высоких температурах. Поскольку в наших условиях проведения опыта долговечности исследуемых материалов сравнительно малы ($\tau \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ сек.), то завышения прочности можно ожидать, как правило, при температурах, близких к T_0 , где возможно также и термическое разложение полимера. Для термопластов в области высоких T отклонения от линейности зависимости $\sigma = f(T)$ могут быть в сторону занижения прочности из-за пластического течения полимера. В том и в другом случаях прочности при таких T не могут учитываться для нахождения экстраполяционных значений σ_0 и T_0 . Линейность зависимости $\sigma = f(T)$ — критерий отсутствия подобных отклонений.

Для исследования возможности нахождения параметров U_0 и γ для полимеров, у которых наблюдается эффект смещения температурного полюса, нами был выбран поливинилтолуол (ПВТ). Для измерения взяты две его модификации — изотактический ПВТ (ИПВТ) и атактический ПВТ (АПВТ). Эти модификации ПВТ отличаются, как известно [9], тем, что имеют различную структуру, которая определяет все их физико-механические свойства. Если метод расчета параметров U_0 из температурной зависимости прочности применим и для таких полимеров, то мы должны получить совпадение значений U_0 для АПВТ и ИПВТ, определенных как из зависимости $\sigma = f(T)$, так и $\lg \tau = f(\sigma, T)$. Что касается значений коэффициентов γ , то с позиций кинетической концепции прочности можно ожидать, что величина γ независимо от способа определения будет по абсолютной величине больше для той структурной модификации ПВТ, которая имеет меньшую прочность.

Из рис. 2 видно, что ИПВТ является значительно более прочной структурной модификацией и для нее смещение температурного полюса практи-

чески отсутствует, в то же время для АПВТ величина смещения значительна и равна $1/T_n \sim 3$. Расчет параметров U_0 и γ для ИПВТ по данным температурно-временной зависимости прочности осуществляется обычным путем [10]. Для АПВТ как для случая смещенного полюса, рекомендуется метод расчета U_0 , основанный на предположении, что γ является функцией напряжения и температуры $\gamma=f(\sigma, T)$, а $\tau_0=10^{-12}-10^{-13}$ сек [11-13].

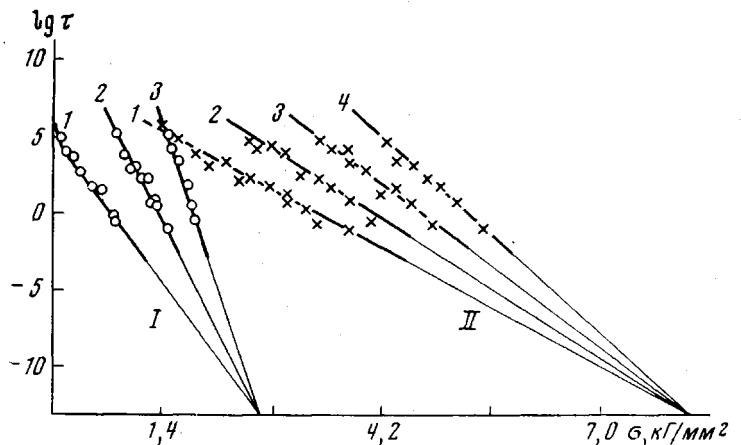


Рис. 2. Зависимости $\lg \tau=f(\sigma, T)$ для АПВТ (I) при 30° (1), 18° (2), -10° (3) и ИПВТ (II) при 18° (1), -30° (2), -50° (3), -90° (4)

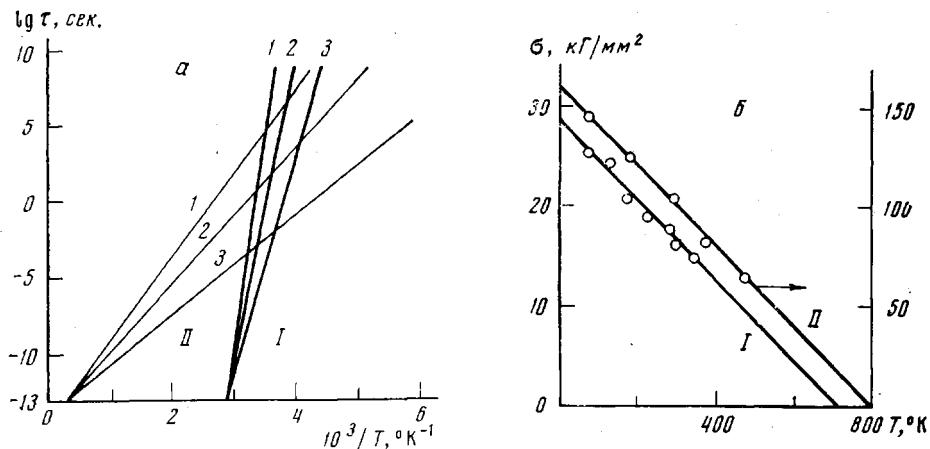


Рис. 3. Зависимости $\lg \tau=f\left(\frac{1}{T}, \sigma\right)$ (а) и температурные зависимости прочности (б) для АПВТ (I) при напряжениях $1,0$ (1), $1,4$ (2), $1,7$ кГ/мм 2 (3) и ИПВТ (II) при напряжениях $2,0$ (1), $3,0$ (2), $4,4$ кГ/мм 2 (3)

Температурные зависимости прочности ИПВТ и АПВТ приведены на рис. 3, а. Они представляют собой прямые, которые при экстраполяции к $\sigma=0$ пересекаются в одной точке $T_0=570^{\circ}$ К. Оценив из уравнения (10) в соответствии с исследуемым температурным диапазоном $\tau \sim 2 \cdot 10^{-2}$ сек. и пользуясь уравнениями (3) и (4), нетрудно рассчитать U_0 и γ . Значения параметров, приведенных в таблице, показывают, что величины U_0 для АПВТ и ИПВТ, определенные из зависимостей $\sigma=f(T)$ и $\lg \tau=f(\sigma, T)$, хорошо совпадают между собой не только в пределах каждого из применяемых экспериментальных методов, но и между ними. Естественно, что и значения коэффициента γ для ИПВТ хорошо совпадают при определении их из температурной и температурно-временной зависимостей прочности, поскольку для ИПВТ отсутствует смещение полюса.

Величины параметра γ для АПВТ, определенные обоими методами, как видно из таблицы, сильно различаются между собой, но в обоих случаях они, в соответствии с высказанными ранее предположениями, оказываются большими соответствующих значений γ для ИПВТ. Несмотря на несовпадение коэффициентов γ для АПВТ, определенных из зависимостей $\lg \tau = f(\sigma, T)$ и $\sigma = f(T)$, эти значения при сравнении их с коэффициентами γ для ИПВТ в пределах каждого из методов их определения представляют собой разумные величины. И все же значение коэффициента γ для полимеров, кинетика процесса механического разрушения которых усложнена смещением температурного полюса, трудно придавать определенный физический смысл. Этот вопрос в настоящее время считается недостаточно разработанным.

Таким образом, для случаев усложненного разрушения способ определения параметра U_0 из данных по температурной зависимости прочности может быть использован. Из зависимости $\sigma = f(T)$ можно определять и значение γ , однако к его абсолютной величине следует, по-видимому, относиться с осторожностью.

В целом результаты проведенных исследований подтверждают возможность применения данных по температурной зависимости прочности для определения параметров U_0 и γ . Критерием применимости предлагаемого метода является линейность зависимости $\sigma = f(T)$ в достаточно широком температурном диапазоне.

В заключение отметим, что специфика проведения испытаний на разрывной машине при коротких временах разрушения сводит к минимуму возможность некоторых погрешностей при определении коэффициента γ , например таких, как изменение состава исследуемого материала при длительном нахождении образца под нагрузкой в температурном поле, которое может быть весьма вероятным [8] при изучении температурно-временных зависимостей прочности. Вместе с тем, из-за кратковременности единичного опыта метод позволяет проводить испытания в значительно более широком температурном диапазоне и при сравнительно малой затрате времени.

Ленинградский физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
4 IV 1973.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 29, 994, 1963.
2. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Физика твердого тела, 6, 1430, 1964.
3. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, В. П. Демичева, Заводск. лаб., 36, 626, 1970.
4. С. П. Папков, Химич. волокна, 1965, № 4, 52.
5. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физ. наук, 106, 193, 1972.
6. Э. Е. Томашевский, Диссертация, 1966.
7. В. А. Мальчевский, В. Р. Регель, М. Г. Фальковский, Высокомолек. соед., Б13, 119, 1971.
8. В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Механика полимеров, 1969, 250.
9. Ю. А. Глаголева, Диссертация, 1972.
10. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
11. С. Н. Журков, Физика твердого тела, 4, 3352, 1962.
12. М. П. Вершинина, К. В. Конь, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., А9, 1608, 1967.
13. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Механика полимеров, 1968, 467.