УДК 541.64:539.3

О КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССОВ ОРИЕНТАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Савицкий А. В., Петров В. А.

Известно, что в процессе ориентационного вытягивания происходят сложные изменения в структуре полимера [1, 2], приводящие в итоге к улучшению укладки держащих цепей [3] и возрастанию прочности образца. Выполнен ряд работ, посвященных выяснению закономерностей процесса упрочнения [4, 5] и раскрытию механизма этого явления с использованием параметров полимерных цепей [6]. Наименее изучен вопрос о пределах возможного упрочнения данного полимера.

В настоящей работе предпринята попытка на основе кинетического подхода к процессам упрочнения и разрушения полимера количественно описать их общие закономерности.

Рассматривается следующая модель. Элементарным актом процесса деформирования является переход некоторого исходного элемента структуры в ориентированное состояние, осуществляемый посредством тепло-

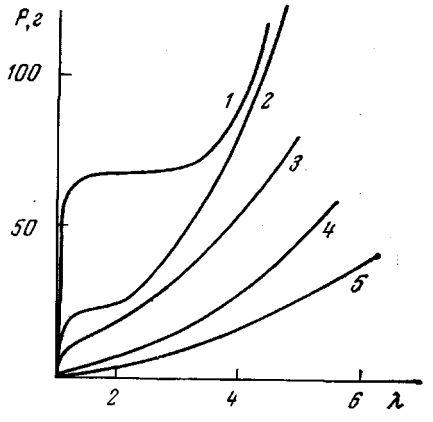

Рис. 1

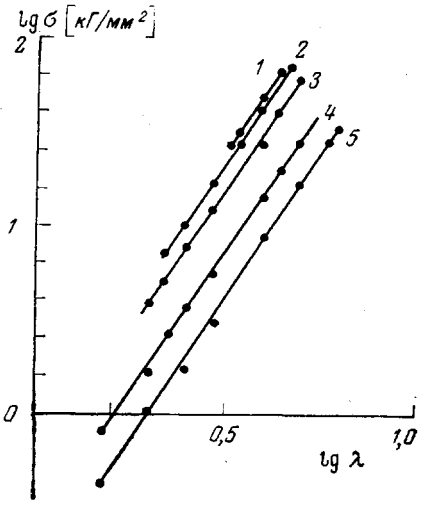

Рис. 2

Рис. 1. Кривые растяжения капроновых волокон при −15 (*1*), 20 (*2*), 100 (*3*), 170 (*4*), 200° (*5*); P – нагрузка

Рис. 2. Кривые растяжения капроновых волокон рис. 1 в двойных логарифмических координатах для $\lambda>2$; $\sigma=P\lambda/S_0$. Сечение $S_0=7{,}7\cdot10^{-3}$ *мм*²

вых флуктуаций. Из спектра переходов (разрушение исходной кристаллической структуры, *гош-транс*-переход и пр.) учтем один – лимитирующий скорость деформирования. Им, по-видимому, является конформационный *гош-транс*-переход полимерной цепи. Для случая одинаковых элементов кинетика переходов, обусловленная статистикой флуктуаций, описывается уравнением вида

$$\dot{d}=(d_m-d)/\theta(d), \qquad (1)$$

где d_m и d – концентрации исходных и деформированных элементов соответственно, точка означает дифференцирование по времени, $\theta(d)$ – среднее время ожидания перехода. Согласно теории термофлуктуационных процессов (см., например, [7]),

$$\theta=\theta_0 \exp\frac{E-\alpha\sigma}{RT}, \qquad (2)$$

где θ_0, E и α — параметры, причем величина α — структурно-чувствительна, т. е. $\alpha=\alpha(d)$, T — абсолютная температура, R — газовая константа, σ — деформирующее напряжение. Общая деформация образца пропорциональна числу переходов

$$\lambda=\lambda_1 d, \tag{3}$$

где $\lambda\geqslant 1$ — кратность вытяжки (отношение конечной длины элемента образца к ее начальной величине), λ_1 — средняя по ансамблю кратность вытяжки, отвечающая одному переходу. Рассмотрим типичное ориентационное вытягивание с постоянной скоростью деформирования

$$\dot{\lambda}=\text{const} \tag{4}$$

Предположим, что заметного истощения ансамбля исходных элементов не происходит, так что $d_m \gg d$. Тогда, объединяя выражения (1)—(4) и разрешая относительно σ, получим следующее уравнение деформирования:

$$\sigma=\frac{1}{\alpha(d)}\left(E-RT\ln\frac{\lambda_1 d_m}{\theta_0\dot{\lambda}}\right) \tag{5}$$

Выясним зависимость $\alpha(d)$, построив эмпирическую кривую растяжения $P(\lambda)$ для капроновых моноволокон (рис. 1) в двойных логарифмиче-

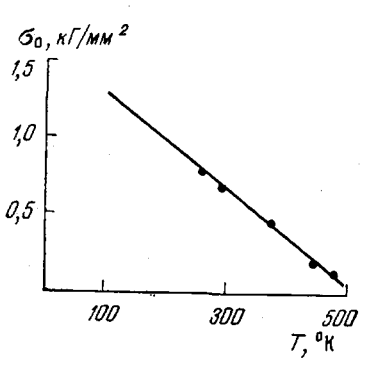

Рис. 3

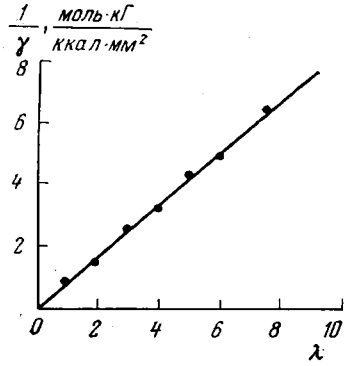

Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость напряжения $\sigma_0=\sigma/\lambda^3$, полученная из кривых растяжения капроновых волокон

Рис. 4. Зависимость $\gamma^{-1}(\lambda)$ для капронового волокна при разных температурах вытягивания в интервале -15 — $+230°$ [4]

ских координатах. Из этого построения, осуществленного на рис. 2, следует, что в интервале от $\lambda\approx 2$ до предельных значений

$$\sigma=\sigma_0(T)\lambda^n \quad (n=3) \tag{6}$$

Зависимость (6) не выполняется на начальных стадиях вытягивания, где при температуре ниже 170° заметно прохождение в образце «шейки» с проявлением площадки текучести. Величина напряжения текучести зависит от степени кристалличности образцов и связана с разрушением исходной кристаллической структуры.

Уравнение для кривой деформирования (5) принимает вид (6) при

$$\alpha=\alpha_0/\lambda^3 \tag{7}$$

$$\sigma_0(T)=\frac{1}{\alpha_0}\left(E-RT\ln\frac{\lambda_1 d_m}{\theta_0\dot{\lambda}}\right) \tag{8}$$

Расчетный температурный ход $\sigma_0(T)$ уравнения (8) подтвержден рис. 3: экспериментальные значения величины σ/λ^3 линейно убывают с ростом температуры.

Учтем влияние на ориентацию разрыва образца. Согласно кинетической концепции прочности [8], общее выражение для разрывного напряжения σ_f имеет вид

$$\sigma_f=\frac{1}{\gamma}\left(U_0-RT\ln\frac{\tau_э}{\tau_0}\right), \qquad (9)$$

где U_0 — начальная энергия активации процесса разрушения, $\tau_0\sim10^{-13}$ сек., $\tau_э$ — эффективное время действия нагрузки *, γ — структурно-чувствительный параметр, причем для рассматриваемого случая капрона экспериментально установлено (рис. 4), что

$$\gamma=\gamma_0/\lambda \quad (\gamma_0=1{,}17\ ккал\cdot мм^2/моль\cdot кГ) \qquad (10)$$

Величину вытяжки в момент разрыва λ_f найдем из равенства деформирующего напряжения (6), (7) и разрывного (9) с учетом выражения (10). Это дает следующее выражение для λ_f:

$$\lambda_f=\sqrt{\frac{\sigma_.}{\sigma_0}}=\sqrt{\frac{\frac{1}{\gamma_0}\left(U_0-RT\ln\frac{\tau_э}{\tau_0}\right)}{\frac{1}{\alpha_0}\left(E-RT\ln\frac{\lambda_1 d_m}{\theta_0\dot{\lambda}}\right)}} \quad (\sigma_.=\sigma_f/\lambda) \qquad (11)$$

Знание величины $\sigma_0(T)$ из кривой деформирования (рис. 3) и параметров разрушения в уравнениях (9), (10) позволяет рассчитать температурную зависимость λ_f. Результаты такого расчета для капрона приведены на рис. 5, где также представлены экспериментальные значения λ_f. Видно, что обнаруживается хорошее согласие теории с опытом. При расчете было положено $U_0=41$ *ккал/моль* [9]. Значение свободного параметра $\tau_э=10^3$ сек. Расчетная зависимость λ_f, как это видно из рис. 5, хорошо совпадающая с опытом в широкой области умеренных температур, испытывает, однако, отклонения в области низких (<20°) и высоких температур (>210°). Отклонения при низких температурах обусловлены тем, что в расчете не учитывалось влияние прочности исходной надмолекулярной структуры, которая при $T\ll T_c$ становится сравнимой с прочностью образца. В области высоких температур ($T\sim T_{пл}$), по-видимому, сказывается термодеструкция полимера.

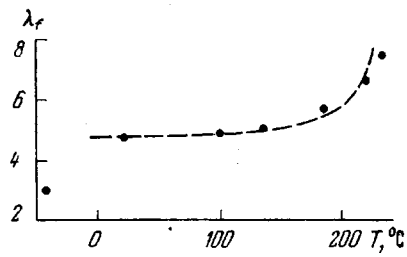

Рис. 5. Экспериментальная (точки) и расчетная (пунктирная линия) температурные зависимости разрывной вытяжки λ_f для капронового волокна

Отметим, что положенная в основу расчета модель похожа на рассмотренную в [5]. Однако нами в явном виде учтен термофлуктуационный характер кинетики структурных превращений, в результате чего ока-

---

* Величина $\tau_э$ оценивается из условия $\int_0^{\tau_э} dt/\tau(t)=1$, где τ — статическая долговечность. Это дает $\tau_э\simeq RT/2\tau_.\sigma_0\dot{\lambda}^2$, где $\tau_.=\int_0^{\tau_э} te^{t^2}dt \Big/ \int_0^{\tau_э} e^{t^2}dt$.

залось возможным определить температурную зависимость разрывной вытяжки λ_f.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Закономерности ориентационной вытяжки полимеров определяются кинетическим процессом перестроения элементов структуры. Линейность зависимостей $\lg \sigma$ от $\lg \lambda$ (рис. 2) вплоть до разрыва показывает, что общее число таких элементов достаточно велико, так что достигаемые кратности вытяжки много меньше максимально возможных.

При вытягивании полимера уменьшаются активационный объем процесса ориентирования α (уравнение (7)) и структурно-чувствительный коэффициент γ кинетического уравнения прочности Журкова (10).

Процесс ориентационного упрочнения прекращается не из-за истощения числа элементов, способных к перестройке, а в результате развития в полимере на последних стадиях вытягивания кинетического процесса разрушения.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Peterlin,* Advances Polymer Science and Proc. Symposium Rutgers Univ., 1972, New York – London, 1972, p. 1.
2. *В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Н. Л. Викторова,* Высокомолек. соед., *А18*, 1302, 1976.
3. *В. И. Веттегрень, А. В. Савицкий,* Высокомолек. соед., *Б19*, 186, 1977.
4. *А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева,* Высокомолек. соед., *А15*, 1286, 1973.
5. *В. А. Берестнев, Р. В. Торнер, В. А. Каргин,* Механика полимеров, 1970, 848.
6. *С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегрень,* Высокомолек. соед., *7*, 1203, 1965.
7. *В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский,* Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
8. *С. Н. Журков,* Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
9. *А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, Т. П. Санфирова, Л. П. Зосин,* Высокомолек. соед., *А16*, 2130, 1974.

УДК 541.64:546.26-162

ВЛИЯНИЕ ГРАФИТА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Коршак В. В., Грибова И. А., Некрасов Ю. С., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л., Серов И. К.

При переработке и эксплуатации полимерные материалы подвергаются воздействию различных разрушающих факторов, в том числе высокой температуры и кислорода, что приводит к сокращению сроков их службы. При этом немаловажное влияние на поведение полимерных материалов при повышенных температурах может оказывать наполнитель.

В связи с этим для создания полимерных материалов, обеспечивающих длительные сроки их эксплуатации, большое значение имеют исследование термических свойств наполненных полимерных систем и выявление влияния наполнителя на термическую устойчивость полимерного связующего.