

УДК 541.64:539.3

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПРОЧНОСТНЫМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРОВ

*Веттерен В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. Н.,
Френкель С. Я.*

В работе проверяются формулы фононной теории прочности, связывающие между собой энергию активации механического разрушения U_0 и коэффициент γ формулы для долговременной прочности Журкова с модулем Юнга и коэффициентом Грюнайзена. Объектами исследований служили ориентированные волокна на основе ароматических пара-полиамидов, полиамидогидразидов, линейных полиаримидов и поликарбоната. Экспериментальная оценка подтвердила справедливость предлагаемых формул и позволила оценить размеры разрушающих тепловых флуктуаций.

В данной работе сделана попытка установить связь между прочностными и упругими свойствами ориентированных полимерных материалов на основе фононной теории тепловых разрушающих флуктуаций [1–5]. В основу теории заложен одновременный учет коллективного характера колебаний атомов, нелинейности уравнений их движения и обмена энергией между тепловыми флуктуациями и средой. На примере анализа колебаний в одномерной моноатомной цепочке было показано, что разрушающая флуктуация (дилатон) имеет размеры в несколько десятков межатомных расстояний, и внутри нее межатомные связи растянуты от одного до нескольких десятков процентов. Такие флуктуации обладают способностью необратимо аккумулировать энергию из окружения за счет разницы потоков фононов, втекающих и вытекающих из области дилатона. «Накачка» энергии приводит к росту температуры в области флуктуации и к тепловому расширению межатомных связей до тех пор, пока не произойдет их диссоциация.

Существенно, что аккумуляция энергии и диссоциация связей происходит за время $\Delta t \approx 10^2 \tau_0$, где τ_0 — период атомных колебаний, тогда как время ожидания дилатона на много порядков превышает τ_0 . Как показали численные расчеты [5], время ожидания дилатона τ_d с хорошей точностью описывается формулой

$$\tau_d = \tau_d^0 \exp \frac{U_d^0 - \gamma_d \Sigma}{kT}, \quad (1)$$

где U_d^0 и γ_d — энергия активации при $\Sigma=0$ и активационный объем образования дилатона, Σ — механическое напряжение на цепочке, T — температура, k — постоянная Больцмана. Видно что это уравнение по виду совпадает с хорошо известным эмпирическим уравнением Журкова для долговременной прочности твердых тел

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}, \quad (2)$$

где U_0 — энергия активации механического разрушения при $\sigma=0$, γ — структурно-чувствительный коэффициент, σ — напряжение на образце, $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-14}$ с. Численные расчеты дали величины U_d^0 и τ_d^0 , близкие к энергии активации механического разрушения ($U_d^0 \approx U_0$) и к значению предэкспоненциального множителя ($\tau_d^0 \approx \tau_0$), определяемому на опыте для полимеров. На этом основании было выдвинуто предположение о том, что время до разрушения тратится на ожидание дилатона, а возникновение дилатонов и последующая диссоциация связей в них является элемен-

тарным актом разрушения. Исходя из этих представлений в работе [5] были выведены приближенные соотношения, связывающие энергию активации механического разрушения U_0 и коэффициент γ в уравнении (2) с параметрами молекулярных цепочек — модулем Юнга E_u и коэффициентом Грюнайзена G^1

$$U_0 \approx n \frac{E_u^0 r_0^3}{12G^2} \quad (3)$$

$$\gamma \approx n S \kappa \frac{r_0}{4G} = \gamma_d \kappa \quad (4)$$

Здесь E_u^0 и r_0 — модуль Юнга и межатомное расстояние при $T=0$ К, S — площадь поперечного сечения молекулярной цепи, n — число атомов в дилатоне, κ — коэффициент перегрузки, равный отношению истинных напряжений, действующих на молекулярную цепочку в концентраторах перенапряжений, к номинальному механическому напряжению на образце. В работе [4], основываясь на учете ангармонизма межатомных колебаний, была выведена формула, аналогичная соотношению (3)², которая проверена на большом числе металлов и ионных кристаллов, выполнимость ее показана на опыте. В данной работе соотношения (3) и (4) проверяются для ориентированных полимерных материалов. Единственное усовершенствование теории в данной работе заключается в учете поперечных акустических колебаний (наряду с продольными), что в конечном счете сводится лишь к увеличению коэффициента теплового расширения в 3 раза.

Поскольку на опыте чаще всего измеряется не коэффициент Грюнайзена, а зависящие от него величины, формулы (3) и (4) в первоначальном виде неудобны для экспериментальной проверки. Оказалось, что для ориентированных полимеров удобно использовать вместо коэффициента Грюнайзена температурный коэффициент модуля упругости $\beta_0 = \partial E_0 / \partial T$, величина которого пропорциональна G^2 (формула (10)).

Работа состоит из двух частей. В первой части сопоставлением экспериментальных зависимостей $E_0 = f(T)$, где E_0 — модуль Юнга образца, определяются значения температурного коэффициента β_0 образца. Во второй части формулы (3) и (4), переписанные через β_0 , проверяются экспериментально и обсуждается связь между прочностными и упругими свойствами полимеров.

Объектами исследований являлись модельные³ и промышленные волокна, полученные из гибкоцепных и жесткоцепных полимеров. Представителями жесткоцепных полимеров служили ароматические пара-полиамиды, полiamидогидразиды и линейные полиаримиды, а гибкоцепных — полимеры и сополимеры акрилового ряда (таблица).

Прочность волокон определяли на приборе УМИВ-3 при скорости деформирования 0,3 мм/с и рабочей длине образца 25 мм, что соответствовало долговечности $\tau \approx 0,1$ с. Модуль упругости определялся при частоте 72 Гц по методике [7]. Каждая точка на кривых механических испытаний получена в результате усреднения 10–20 измерений; разброс значений модуля и прочности не превышали 10%.

На рис. 1 приведены примеры полученных зависимостей прочности и модуля упругости от температуры.

Чтобы рассчитать зависимость $E_0 = f(T)$, рассмотрим упрощенную модель полимерного тела как набора параллельных линейных цепочек атомов одной массы, совершающих продольные и поперечные колебания. Межатомное расстояние обозначим через r . Ограничимся рассмотрением взаимодействия ближайших атомов, причем потенциал взаимодействия обозначим через $U(\Delta r)$ и будем задавать его в виде ряда Тейлора с точ-

¹ Формула (3) отличается от формулы (34) в работе [5] множителем $1/2$, появление которого связано с более точной оценкой деформации связей в дилатоне.

² Учитывая, что деформация связей в дилатоне $\varepsilon_{cr} \approx 1/2G$ [5] и коэффициент теплового расширения $\alpha = Gk/E_0$, вместо соотношения (3) получаем формулу (6) из работы [4]: $U_0 = 3k\varepsilon_{cr}/a$, где $\varepsilon_{cr} = n\varepsilon_{cr}/18 \approx \varepsilon_{cr}$, поскольку $n \approx 20$.

³ Способ получения модельных, предельно ориентированных волокон на основе линейных полиаримидов описан в работе [6].

Прочностные и упругие свойства полимеров

Полимер	Химическая формула звена	Структура	E_0^0 , ГПа	$\frac{\beta^0}{\text{МПа}} \cdot \text{К}$	$E_{\text{ц}}^0$, ГПа	$\beta_{\text{ц}}$, МПа	$s \cdot 10^{20}$, м ²	$\frac{U_0}{\text{кДж}} \cdot \text{моль}$	$\gamma \cdot 10^{28}$, м ³
ПММФ		а	7,0	5,6	-	-	27,7	184	8,84
ПМФЛ		м	186,3	103,0	313,8	171,6	24,5	205	1,34
ПМФЛУ		м	192,4	118,7	-	-	-	234	2,47
ПМФЕ		-	41,2	24,8	-	-	-	230	2,90
ПМДФМ		а	8,4	8,1	-	-	26,9	167	7,07
ПМС		а	7,1	6,4	-	-	27,3	180	6,36
ПМБФ		а	7,1	5,9	-	-	25,9	180	8,48
ПМ		к	19,4	17,5	-	-	25,1	184	2,90
ПФГ		к	40,7	28,2	64,7	45,1	23,4	180	2,26

(продолжение)

Полимер	Химическая формула звена	Структура	E_0^* ГПа	$\frac{\beta_\alpha}{K}$, МПа	E_{II}^* , ГПа	β_{II} , МПа	$s \cdot 10^{20}$, м ²	$\frac{U_0}{kДж}$, моль	$\gamma \cdot 10^{28}$, м ³
ПМР		к	22,4	15,1	44,7	30,4	24,0	176	4,74
ПМ-4		к	25,3	17,7	68,6	49,0	23,9	193	3,04
ПМ-5		к	37,4	30,1	40,2	41,2	23,9	159	2,10
ДФТБ		м	127,9	81,4	237,3	156,9	24,3	222	1,70
БФТБ		м	164,1	94,1	268,7	156,9	22,5	234	2,55
ВФТПФ		м	146,2	93,2	196,1	127,5	23,0	209	1,90
ДФОМФ		а	7,0	5,5	14,7	8,1	-	151	10,60
ДФОПФ		м	171,2	107,9	228,5	147,1	24,3	226	2,40
ДФОБ		м	180,4	107,9	235,4	137,3	23,4	239	1,48

Полимер	Химическая формула звена	Структура	E_0^* , ГПа	$\frac{\beta_0}{K}$, МПа/К	E_0^* , ГПа	β_D , МПа	$s \cdot 10^{20}$, м ²	$\frac{U_0}{kДж}$, моль	$\gamma \cdot 10^{28}$, м ⁵
ДФОФЛ		м	137,3	88,3	221,2	137,3	24,2	234	2,47
ДФО		к	7,5	7,2	-	-	28,0	147	3,75
ДФОФГ		к	29,9	20,5	58,8	41,2	24,8	176	1,77
РПФ		к	69,3	45	-	-	24,6	180	2,40
ГПФ		к	17,6	11,8	-	-	24,7	153	2,47
ГФЛ		к	36,7	25,5	-	-	-	184	1,06
ПЭИПФ		к	59,2	37,1	-	-	22,7	197	3,46
ПЭИ-2		к	43,4	33,3	-	-	22,1	176	0,99

(окончание)

Полимер	Химическая формула звена	Структура	E_0^0 ГПа	$\frac{\beta_0}{K}$	E_{II}^0 ГПа	β_{II} МПа	$s \cdot 10^{20}$, м ²	$\frac{U_0}{\text{кДж}}$ МОЛЬ	$\gamma \cdot 10^{28}$, м ³
ПЭИ-3		к	40,4	27,5	-	-	22,7	176	1,34
ПВА	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$	к	84,3	65,7	-	-	-	172	0,23
X-500	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	-	176,8	138,3	-	-	-	155	0,13
Винивлон	Ароматический полиамид	-	122,1	100,0	-	-	-	167	0,11
Фенилон	$-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	к	20,6	20,6	-	-	-	151	0,32
ПАН	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\overset{ }{\text{CH}}}-$	м	16,4	21,1	-	-	-	117	0,26
Молан	$\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\overset{ }{\text{CH}}} \right]_n \left[\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_2\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH} \right]_m$	-	15,0	18,6	-	-	-	117	0,26

Примечание. к — кристаллический, а — аморфный, м — мезоморфный.

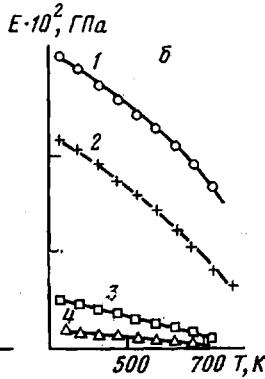
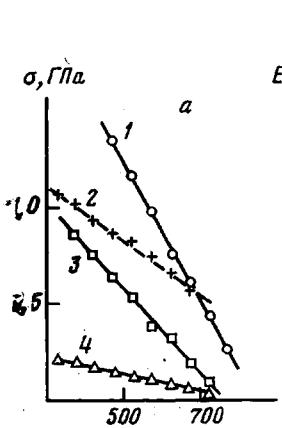


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость разрывной прочности (а) и модуля Юнга (б) от температуры для волокон полимеров ПМФЛ (1), ДФОФЛ (2), ДФОФГ (3), ПМБФ (4)

Рис. 2. Зависимость E_0^2 от температуры для волокон полимеров ПМФЕ (1), ПМ-5 (2), ПМ (3)

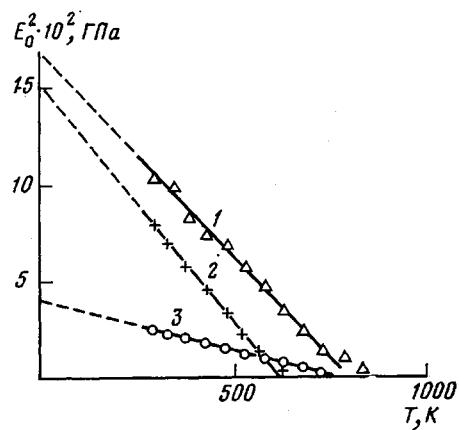


Рис. 2

ностью до третьего члена разложения

$$U(\Delta r) = E_{\text{н}}^0 r_0 \frac{\Delta r^2}{2} - \frac{GE_{\text{н}}^0}{3} \Delta r^3 - D, \quad (5)$$

где D – энергия диссоциации связей, G – коэффициент Грюнайзена цепочки. Выражение (5) в единицах относительной деформации $\varepsilon = r - r_0 / r_0 = \Delta r / r_0$ выглядит следующим образом:

$$U(\varepsilon) = E_{\text{н}}^0 r_0^3 \left(\frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{G\varepsilon^3}{3} \right) - D \quad (6)$$

Дифференцируя выражение (6) дважды по ε , находим величину модуля Юнга цепочки $E_{\text{н}}$ в зависимости от ε

$$E_{\text{н}}(\varepsilon) = \frac{1}{r_0^3} \frac{d^2 U}{d\varepsilon^2} = E_{\text{н}}^0 (1 - 2G\varepsilon) \quad (7)$$

В работе [5] было показано, что в области не очень высоких температур, когда $\varepsilon \ll \varepsilon_{fr}$ (ε_{fr} – теоретическое разрывное удлинение межатомной связи), можно использовать следующее приближенное выражение для ε :

$$\varepsilon = \frac{1}{2G} - \frac{1}{2G} \sqrt{1 - 12G^2 kT / E_{\text{н}}^0 r_0^3} \quad (8)$$

Выражение (8) отличается от формулы (26) в работе [5] численным коэффициентом 3 в члене, пропорциональном T , что связано с учетом вклада в энтропию поперечных колебаний. После подстановки соотношения (8) в выражение (7) формула для $E_{\text{н}}$ приобретает вид

$$E_{\text{н}} = E_{\text{н}}^0 \sqrt{1 - 12G^2 kT / E_{\text{н}}^0 r_0^3}, \quad (9)$$

откуда вытекает, что температурный коэффициент модуля цепочки равен

$$\beta_{\text{н}} = \frac{\partial E_{\text{н}}}{\partial T} \Big|_{T=0} = \frac{6G^2 k}{r_0^3} \quad (10)$$

Возводя в квадрат правую и левую части уравнения (9) с учетом соотношения (10), получаем следующую формулу:

$$E_{\text{н}}^2 = (E_{\text{н}}^0)^2 - 2(E_{\text{н}}^0) \beta T \quad (11)$$

Для полимеров известно, что модуль Юнга молекулярной цепочки отличается от модуля Юнга для образца E_0 . Будем полагать, что они пропорциональны друг другу. Очевидно, такое предположение справедливо только в том случае, когда высокоэластическая деформация и проскальзывание цепей относительно друг друга в образце подавлены. Как уже упоминалось, все исследованные нами образцы были вытянуты до предела и практически не обладали заметной высокоэластической деформацией (величина обратимого удлинения при разрыве не превышала 3–5%, а величина необратимого – нескольких долей процента). Поэтому с достаточной точностью можно было полагать, что в широкой области температур модули Юнга образца и молекулярных цепочек пропорциональны друг другу. В таком случае имеем соотношение

$$E_{\eta}^0/E_0^0 \approx \beta_{\eta}/\beta_0, \quad (12)$$

где β_0 – температурный коэффициент модуля для образца, а E_0 – значение модуля, полученное экстраполяцией зависимости $E_0=f(T)$ к $T=0$ К. Комбинируя соотношения (11) и (12), находим формулу, удобную для экспериментальной проверки

$$E_0^2 \approx (E_0^0)^2 - 2E_0^0\beta_0 T \quad (13)$$

Характерные результаты сопоставления E_0^2 с T приведены на рис. 2. Видно, что в согласии с формулой (13) опытные точки укладываются на прямые линии. Такие же результаты были получены для всех остальных изученных полимерных волокон. Следовательно, принятая в данной работе модель полимерного тела как набора линейных цепочек атомов качественно правильно описывает характер изменения модуля с ростом температуры для высокоориентированных полимерных волокон.

Экстраполяция прямых рис. 2 к $T=0$ К позволила найти значения E_0^0 , а угол наклона – величину β_0 . Для волокон на основе линейных полиаримидов из рентгеновских данных известна величина отношения E_0/E_{η} [8], что позволило найти также значения E_{η}^0 и β_{η} для молекулярных цепочек. Эти величины приведены в таблице.

Определив величины E_0^0 и β_0 , перейдем к опытной проверке формул (3) и (4). С этой целью обратимся к зависимостям прочности от температуры, показанным на рис. 1. Согласно формуле Журкова для долговременной прочности, прочность тела σ связана с температурой соотношением

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (14)$$

Эта формула была использована нами для определения энергии активации механического разрушения U_0 и коэффициента γ из опытных зависимостей прочности от температуры. При расчетах принималось, что $\tau_0=10^{-13}$ с.

Чтобы проверить формулу (3), воспользуемся соотношением (10) и приведем ее к следующему виду:

$$U_0 \approx \frac{n k E_{\eta}^0}{2 \beta_{\eta}} = \frac{n k E_0}{2 \beta_0} \quad (15)$$

На рис. 3 показаны результаты сопоставления U_0 с величиной отношения E_0^0/β_0 для изученных полимерных волокон. Видно, что экспериментальные точки лежат на прямой, проходящей через начало координат, следовательно, формула (3) и вытекающая из нее формула (15) хорошо подтверждаются опытом. Как уже отмечалось, соотношение, аналогичное формуле (15) (с той лишь разницей, что в работе [4] коэффициент G заменен вместо β на коэффициент теплового расширения α), выполняется на эксперименте для металлов и ионных кристаллов. Этот факт, по нашему мнению, свидетельствует об универсальности зависимости (3) для различных классов твердых тел.

Из наклона прямой на рис. 3 находим число атомов в разрывной флюктуации (дилатоне) $n \approx 30$. Интересно отметить, что обработка данных работы [4] в координатах $U_0=f(E_0^0/\beta_0)$ для металлов и ионных кристал-

лов (значения E_0^0 и β_0 определены по таблицам [9]) дает близкое значение $n \approx 30$, а численные теоретические расчеты [5] для модели линейной атомной цепочки привели к $n \approx (20-30)$. Следовательно, согласно данным эксперимента и теоретическим расчетам, размер разрушающих тепловых флуктуаций на порядок превышает межатомное расстояние.

Перейдем к проверке формулы (4). С учетом выражений (10) и (11) перепишем эту формулу следующим образом:

$$\gamma \approx ns\kappa \sqrt{\frac{3k}{8r_0\beta}} = \gamma_d\kappa \quad (16)$$

Мы провели сопоставление величин γ/s и $1/\sqrt{\beta_u}$ для волокон предельно ориентированных линейных полиаримидов. Из рис. 4 видно, что экспериментальные точки для таких волокон группируются вблизи прямой линии,

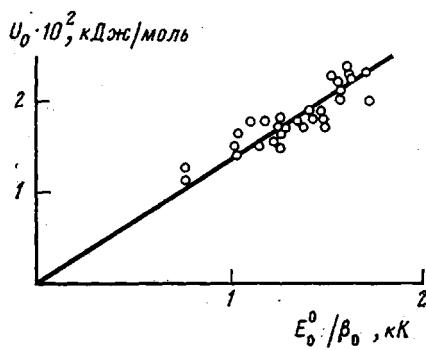


Рис. 3

Рис. 3. Связь между энергией активации механического разрушения U_0 и величиной отношения E_0^0/β_0 для волокон полимеров

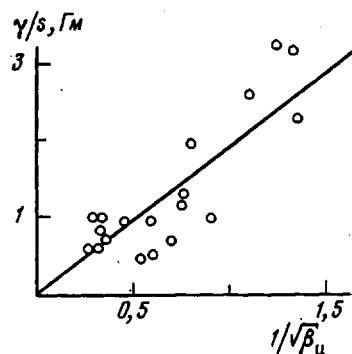


Рис. 4

Рис. 4. Связь между γ/s и $1/\sqrt{\beta_u}$ для волокон полиаримидов

проходящей через начало координат. Таким образом, формула (16), а следовательно, и (4) оправдываются на опыте.

Оценим из данных, представленных на рис. 4, коэффициент перегрузки κ . Отметим прежде всего, что из-за большого размера разрушающих флуктуаций активационный объем разрушения γ_d значительно превосходит значение активационного объема разрыва одиночной связи. В самом деле, полагая $\kappa=1$, из формулы (4) находим $\gamma_d \approx nsr_0/4G$, в то время как для одиночной связи $\gamma_1 \approx sr_0/4G$, откуда $\gamma_d = n\gamma_1$. Как показано выше, $n \approx 30$ и, следовательно, $\gamma_d \approx 30\gamma_1$. В таком случае коэффициент перегрузки нужно уменьшить в ≈ 30 раз по сравнению с его величиной в модели разрыва одиночной связи. Для оценки величины κ положим $r_0 = 1,4 \cdot 10^{-10}$ м, тогда из наклона прямой на рис. 4 находим $\kappa n = (40-60)$ и $\kappa = (1,5-2,0)$ ⁴. Это показывает, что перенапряжения в предельно ориентированных волокнах на основе линейных полиаримидов невелики. Необходимо, впрочем, отметить, что в силу приближенного характера формул (4) и (16) точность определения κ вряд ли больше 100 %.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают справедливость формул (3) и (4), связывающих значения параметров U_0 и γ в формуле долговечности твердых тел с модулем Юнга и с коэффициентом Грюнайзена. Эти формулы, переписанные в виде (15) и (16), показывают, что существует прямая связь между прочностными и упругими свойствами полимеров.

⁴ Любопытно отметить, что близкие значения $\kappa = 1,5-2,0$ получаются из данных акустических измерений модуля по методике, описанной в работе [10] при ее применении для оценки κ в изученных нами волокнах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Петров В. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 6, с. 1316.
2. Кусов А. А. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 10, с. 3095.
3. Бартенев Г. М., Разумовская И. В. Физ.-хим. механика материалов, 1969, № 5, с. 60.
4. Журков С. Н. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3344.
5. Кусов А. А., Веттегрен В. И. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3350.
6. Прокопчук Н. Р. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1976. 151 с.
7. Рудаков А. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1969. 216 с.
8. Сидорович А. В., Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1978, № 6, с. 970.
9. Simmons G., Wang H. Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties; a Handbook. Cambridge: MTT Press, 1971, p. 370.
10. Угевский Л. Е. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 2, с. 308.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
2.VI.1981

RELATION BETWEEN STRENGTH AND ELASTIC PROPERTIES OF POLYMERS

Vetegren' V. I., Kusov A. A., Korzhavin L. N.,
Frenkel' S. Ya.

Summary

The formulae of phonon theory of the strength relating the activation energy of mechanical fracture U_0 and γ coefficient of the formula for long-term Zhurkov's strength with Young's modulus and Grüneisen coefficient have been checked. As objects of the study the oriented fibers on the basis of aromatic *p*-polyamides polyamidohydrazides, linear polyarimides and polyacrylonitrile were chosen. The experimental evaluation confirmed the validity of these formulae and permitted to estimate the dimensions of destroying heat fluctuations.