

УДК 541.64:539.3

## О ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

*Веттергренъ В. И., Бронников С. В., Френкель С. Я.*

Уравнение Журкова для долговременной прочности  $\sigma(T, \tau)$  представлено в виде  $\sigma(T, \tau) = E(T, \tau) \frac{\varepsilon_* \cdot E_0^l}{\kappa} \cdot \frac{E_0^l}{E_0}$ , где  $E(T, \tau)$  – модуль Юнга,

зависящий от температуры и времени измерения;  $E_0$  и  $E_0^l$  – значения модуля в среднем по объему тела и модуля в очаге разрушения при 0 К;  $\varepsilon_*$  – удлинение, при котором межатомные связи теряют устойчивость и разрушаются;  $\kappa$  – коэффициент перегрузки. Исследованы причины, вызывающие отклонения от линейности температурной зависимости прочности (при фиксированном времени до разрушения  $\tau = \text{const}$ ), возникающие при  $T \leq \theta_D/3$  и  $T \approx T_c$ , где  $\theta_D$  – температура Дебая;  $T_c$  – температура стеклования. Показано, что при таких отклонениях коэффициент перегрузки не изменяется ( $\kappa = \text{const}$ ). Отклонения от линейности объяснены непостоянством коэффициента теплового расширения в указанных областях температур.

Систематические исследования, проведенные на различных твердых телах с ионной, ковалентной, металлическими связями, показали, что в классической области температур  $T > \theta_D$  ( $\theta_D$  – температура Дебая) между разрывной прочностью  $\sigma$ , долговечностью (временем с момента приложения нагрузки до разрыва)  $\tau_\sigma$  и температурой  $T$  существует эмпирическое соотношение [1–5]

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} \left( 1 - \frac{k \ln \tau_\sigma / \tau_\sigma^0}{U} T \right), \quad (1)$$

где  $\tau_\sigma^0 = (10^{-12} - 10^{-14})$  с – период колебаний атомов;  $U_0$  – энергия активации механического разрушения при  $\sigma = 0$ ;  $\gamma$  – эмпирический коэффициент, величина которого пропорциональна коэффициенту перегрузки  $\kappa = \Sigma / \sigma$ , где  $\Sigma$  – локальные механические напряжения в очаге разрушения;  $k$  – постоянная Больцмана.

Анализ уравнения прочности (1), проведенный в работе [6], показал, что элементарные акты разрушения межатомных связей в твердом теле определяются ангармонизмом тепловых колебаний атомов. На этой основе получено соотношение, связывающее прочность с параметрами, характеризующими твердое тело, т. е. с  $E_0^l$  (модулем Юнга при 0 К) и  $\alpha_l$  (коэффициентом теплового расширения в очаге разрушения)

$$\sigma(T) = \frac{E_0^l \varepsilon_*}{\kappa} \left( 1 - \frac{k \alpha_l \ln \tau_\sigma / \tau_\sigma^0}{\varepsilon_* C_0} T \right) = \sigma_0 (1 - \beta T), \quad (2)$$

где  $\varepsilon_*$  – удлинение, при котором межатомные связи теряют устойчивость и разрываются;  $C_0$  – значение теплоемкости при  $T > \theta_D$ ;  $\sigma_0 = \frac{E_0^l \varepsilon_*}{\kappa}$  – атермическая составляющая прочности;  $\beta = \frac{k \alpha_l \ln \tau_\sigma / \tau_\sigma^0}{\varepsilon_* C_0}$  – температурный коэффициент прочности. Эксперимент показал справедливость соотношения (2) для широкого круга твердых тел: металлов, ионных кристаллов [6].

В настоящей работе зависимость (2) проверяется для полимеров.

Известно, что вследствие способности полимера к высокоэластическим деформациям под нагрузкой значение коэффициента перегрузки  $\kappa$  варьирует в широких пределах при испытаниях на прочность. Для того чтобы обеспечить постоянство  $\kappa$ , используют высокоориентированные образцы полимеров в виде волокон и пленок. Однако в этом случае возникают трудности, связанные с тем, что для анизотропных полимеров  $E_0^l$ ,  $\sigma$  и  $\alpha_l$  являются тензорными величинами [7–9] и для проверки справедливости формулы (2) необходимо знание соответствующих компонент тензоров этих параметров. Далее мы будем рассматривать только одноосноориентированные полимеры. Будем полагать, что механические усилия при испытаниях на прочность направлены вдоль оси ориентации  $z$ , которая совпадает с одной из главных осей тензоров  $E_0^{zz}$ ,  $\sigma^z$  и  $\alpha_l^z$ . Тогда соотношение (2) приобретает вид

$$\sigma^{zz}(T) = \frac{E_0^{zz} \varepsilon_*}{\kappa} \left( 1 - \frac{\alpha_l^{zz} \ln \tau_\sigma / \tau_{\sigma}^0}{\varepsilon \cdot C_0} kT \right) = \sigma_0^{zz} (1 - \beta^{zz} T), \quad (3)$$

$$\text{где } \beta^{zz} = \frac{\alpha_l^{zz} \ln \tau_\sigma / \tau_{\sigma}^0}{\varepsilon \cdot C_0} k.$$

Обратимся теперь к зависимости модуля Юнга полимеров от температуры, который может быть определен одновременно с  $\sigma$ , например, при испытаниях на разрывной машине с записью диаграмм растяжения. С этой целью воспользуемся связью между модулем Юнга  $E$  и средним по объему значением коэффициента теплового расширения  $\alpha$ , которая для твердых тел записывается в виде [10, 11]

$$E(T) = E_0 (1 - \alpha G T), \quad (4)$$

где  $G$  – термодинамический коэффициент Грюнайзена.

Известно, что в полимерах в значительной степени развиты релаксационные процессы, сказывающиеся на экспериментально определяемой величине модуля. Для их учета в соответствии с работами [4, 12, 13] преобразуем выражение (4) к виду

$$E(T) = E_0 (1 - \alpha G \ln \tau_E / \tau_E^0 T) = E_0 (1 - \eta T), \quad (5)$$

где  $\tau_E$  – время, в течение которого определяется значение модуля Юнга;  $\tau_E^0$  – характерное время релаксации модуля;  $\eta = \alpha G \ln \tau_E / \tau_E^0$ . Для компоненты тензора  $E^z$  вдоль оси ориентации соотношение (5) записывается следующим образом:

$$E^{zz}(T) = E_0^{zz} (1 - \alpha^{zz} G^{zz} \ln \tau_E / \tau_E^0 T) = E_0^{zz} (1 - \eta^{zz} T), \quad (6)$$

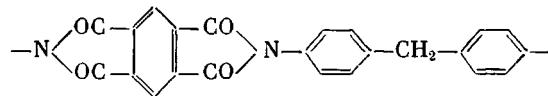
где  $\eta^{zz} = \alpha^{zz} G^{zz} \ln \tau_E / \tau_E^0$ . Комбинируя выражения (3) и (6), получаем

$$\frac{\sigma^{zz}}{\sigma_0^{zz}} = (1 - A) + A \frac{E^{zz}}{E_0^{zz}}, \quad (7)$$

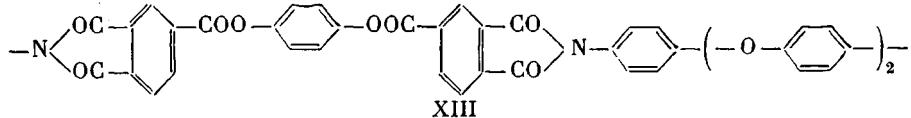
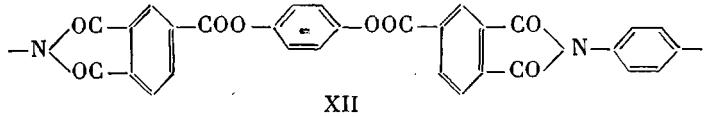
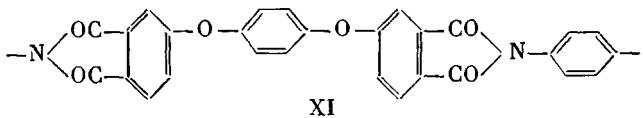
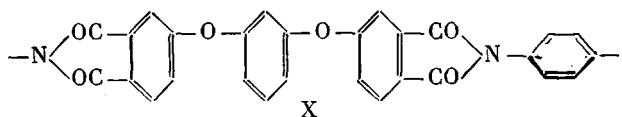
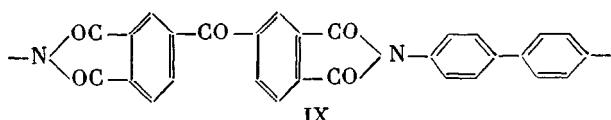
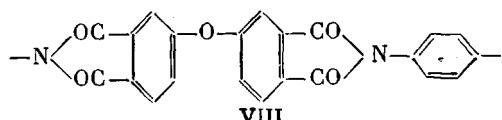
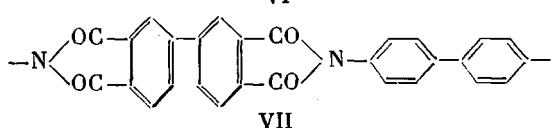
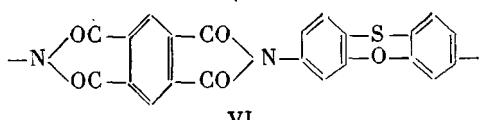
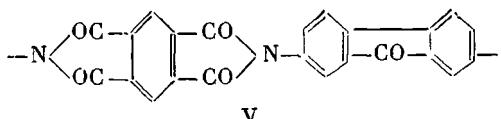
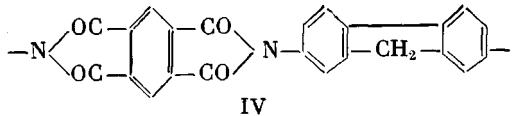
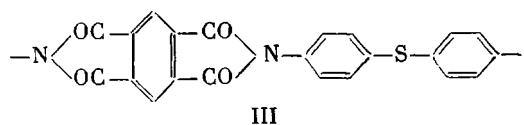
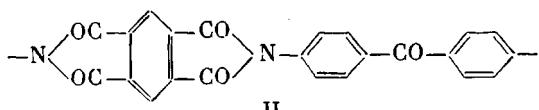
где

$$A = \frac{\beta^{zz}}{\eta^{zz}} = \frac{\alpha_l^{zz} k \ln \tau_\sigma / \tau_{\sigma}^0}{\alpha^{zz} G^{zz} \varepsilon \cdot C_0 \ln \tau_E / \tau_E^0}$$

В настоящей работе исследовали температурные зависимости разрывной прочности  $\sigma^{zz}$  и модуля Юнга  $E^{zz}$  ориентированных полимеров (полиимидов (волокна), а также поликарбоната (ПКА), ПЭТФ, ПВС (пленки)) в широком температурном диапазоне (100–700 К). Химическое строение мономерных звеньев полиимидов следующее:



I



Ориентация полимеров достигалась путем высокотемпературной вытяжки с использованием локального термоградиентного нагревателя. Прочность полимеров измеряли на установке для исследования механических свойств волокон и пленок УМИВ-3 в режиме постоянной скорости деформации (5 мм/мин). Модуль Юнга определялся по начальному тангенсу угла наклона кривой напряжение – деформация при величине последней  $< 1\%$  (область обратимых гуковских деформаций). Перед испытаниями на разрыв образцы выдерживали при заданной температуре опыта в термо-(крио)-камере прибора в течение 1 мин, колебания температуры при этом составляли  $\pm 1^\circ$ . При каждой температуре проводили не менее 10 испытаний и определяли среднее арифметическое.

Известно, что в классической области температур  $\alpha \approx \text{const}$  и зависимости прочности и модуля от температуры линейны. Такие соотношения типичны для большинства полимеров (в том числе и для исследованных полиимидных волокон I–III). Примеры этих зависимостей приведены на рис. 1. Путем экстраполяции прямых  $\sigma^{zz}(T)$  и  $E^{zz}(T)$  к 0 К были найдены значения  $\sigma_0^{zz}$  и  $E_0^{zz}$  и построены зависимости  $\sigma^{zz}/\sigma_0^{zz} = f(E^{zz}/E_0^{zz})$  (рис. 2). Как видно из рис. 2, экспериментальные точки укладываются на прямую, причем  $A \approx 1$ . Таким образом, опыт подтверждает справедливость соотношения (7), а следовательно, выражений (2) и (4), из которых оно выведено. Таким образом, уравнение прочности в виде (2) выполняется и для ориентированных полимерных материалов.

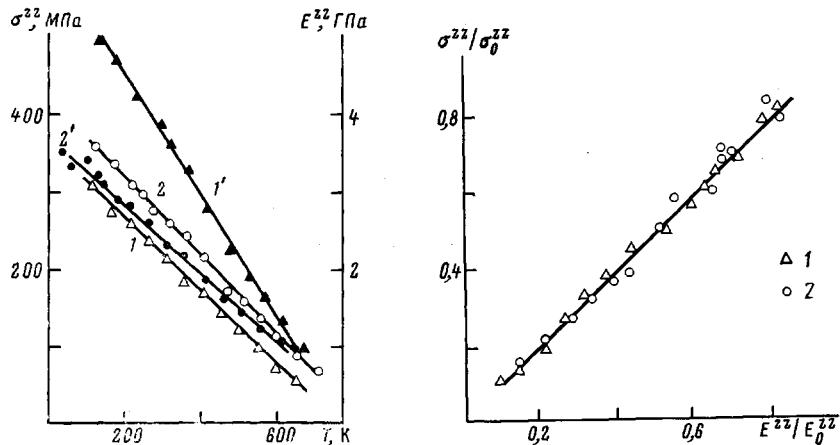


Рис. 1. Температурные зависимости прочности (1, 2) и модуля Юнга (1', 2') полиимидов II (1, 1') и III (2, 2')

Рис. 2. Зависимость приведенной прочности  $\sigma^{zz}/\sigma_0^{zz}$  от приведенного модуля Юнга  $E^{zz}/E_0^{zz}$  полиимидов II и III

До последнего времени предполагалось, что уравнение (1) и эквивалентная ему формула (2) справедливы лишь в классической области температур  $T \geq \theta_D$ . Однако проведенный нами анализ экспериментальных данных для полимеров показал, что зависимость (2) выполняется также и при  $T < \theta_D$ .

Известно, что в случае, когда температура становится несколько ниже температуры Дебая (обычно при  $T \approx \theta_D/2 - \theta_D/3$ ), коэффициент теплового расширения  $\alpha$  начинает резко уменьшаться. Это обстоятельство должно приводить к падению  $\beta$ ,  $\eta$  и, следовательно, к отклонениям температурных зависимостей прочности и модуля от линейных.

Значение  $\theta_D$  можно определить при помощи соотношения [10]

$$\theta_D \approx \frac{\hbar}{k} \sqrt{\frac{E^{zz}s}{\rho}}, \quad (8)$$

где  $s$  — площадь поперечного сечения полимерной цепочки,  $\rho$  — плотность,  $\hbar$  — постоянная Планка.

Ориентированные полиимидные волокна, данные для которых приведены на рис. 1 и 2, имели значения  $\theta_D/3 < 100$  К, что обеспечивало постоянство  $\alpha^{zz}$  и линейность температурных зависимостей прочности и модуля во всем исследованном в данной работе интервале температур. Для наблюдения отклонения от линейности были изучены ориентированные полиимидные волокна, имеющие модуль Юнга  $E^{zz} \geq 40$  ГПа (образцы IV–XIII). Оценка температуры Дебая по формуле (8) дала для этих полимеров значения  $\theta_D \geq 900$  К. Поэтому можно было ожидать, что для таких волокон будут наблюдаться отклонения от линейности температурных зависимостей прочности и модуля уже в области комнатной температуры и выше. Эксперимент подтвердил эти предположения.

На рис. 3 для примера представлены температурные зависимости проч-

ности и модуля Юнга полиимидов VII и XIII. Как видно, в интервале высоких температур зависимости линейны. В области же низких температур  $T < \theta_p/3$  наблюдается уменьшение скорости падения прочности и модуля. Отметим, что подобные эффекты в низкотемпературной области наблюдали ранее на температурных зависимостях как прочности [15–17], так и модуля [18, 19]. Существенно, однако, что отклонения от линейности не сказываются на соотношении (7). Как видно из рис. 4, несмотря на нелинейность зависимостей  $\sigma^{zz}$  и  $E^{zz}$  от температуры, связь между ними остается прямо пропорциональной.

Как хорошо известно, в полимерах наблюдается целый ряд релаксационных переходов, связанных с «размораживанием» различных видов молекулярного и сегментального движений [4, 5, 13, 19]. При «разморажива-

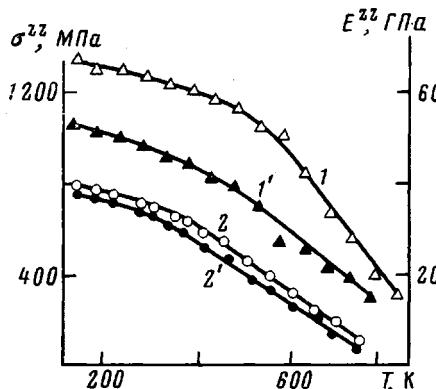


Рис. 3. Температурные зависимости прочности (1, 2) и модуля Юнга (1', 2') полиимидов VII (1, 1') и XIII (2, 2')

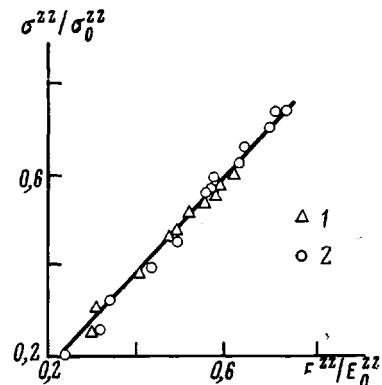


Рис. 4. Зависимость приведенной прочности  $\sigma^{zz}/\sigma_0^{zz}$  от приведенного модуля Юнга  $E^{zz}/E_0^{zz}$  полиимидов VII и XIII

нии» изменяется коэффициент теплового расширения  $\alpha$ , и, следовательно, нужно ожидать изменения температурных коэффициентов прочности  $\beta$  и модуля  $\eta$ . Действительно, в литературе описаны скачкообразные изменения в температурном ходе прочности и модуля, которые связывают с релаксационными переходами [20–22]. В данной работе исследовали температурные зависимости прочности и модуля Юнга в области температур стеклования  $T_c$ . Опыты проводили на ориентированных пленках ПКА, ПВС, ПЭТФ. Полученные экспериментальные зависимости  $\sigma^{zz}(T)$  и  $E^{zz}(T)$  приведены на рис. 5. На рис. 6 сделано сопоставление разрывной прочности и модуля в координатах  $\sigma^{zz}/\sigma_0^{zz}=f(E^{zz}/E_0^{zz})$ . Видно, что прочность и модуль связаны прямо пропорциональной зависимостью. Следовательно, уравнение (7) и соответственно уравнение (2), остаются справедливыми в области перехода полимеров в высокоэластическое состояние.

Из данных рис. 2, 4, 6 видно, что  $A \approx 1$ , и, следовательно, при наших условиях испытаний, когда  $\tau_E \approx \tau_\sigma$ , имеем

$$\sigma^{zz}(T) = \sigma_0^{zz} \frac{E^{zz}(T)}{E_0^{zz}} = E^{zz}(T) \frac{\varepsilon}{\kappa} \frac{E_0^{zz}}{E_0^{zz}} \quad (9)$$

На рис. 7 показаны результаты сопоставления  $\sigma^{zz}(T)$  и  $E^{zz}T$  для волокон полиимидов как выше, так и ниже  $\theta_p/3$ , а также пленки ПЭТФ в области выше и ниже  $T_c$ . Видно, что для каждого из полимеров точки укладываются на прямую, откуда следует, что  $\varepsilon/\kappa = \text{const}$ . Этот результат показывает, что, вопреки широко распространенному мнению, отклонения температурной зависимости прочности при определенных температурах не всегда обусловлены изменением коэффициента перегрузки. В исследованных нами случаях эти отклонения имеют более глубокую природу и обусловлены переменностью коэффициента теплового расширения  $\alpha$  при сохранении  $\kappa = \text{const}$  в соответствующих температурных областях.

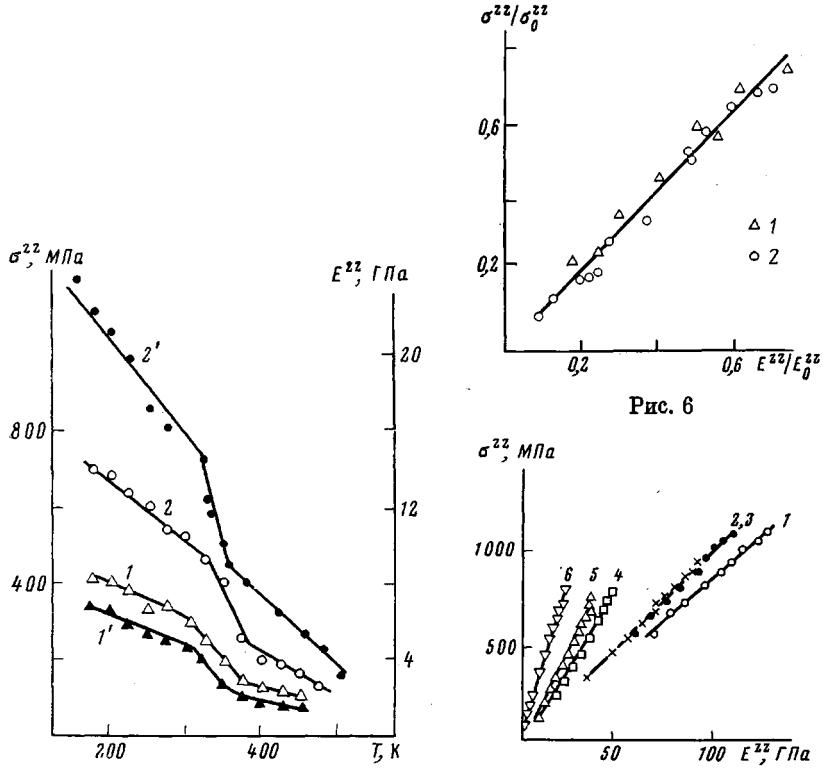


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 7

Рис. 5. Температурные зависимости прочности (1, 2) и модуля Юнга (1', 2'), ПКА (1, 1') и ПЭТФ (2, 2')

Рис. 6. Зависимость приведенной прочности  $\sigma^{zz}/\sigma_0^{zz}$  от приведенного модуля Юнга ПКА и ПЭТФ

Рис. 7. Зависимость прочности  $\sigma^{zz}$  от модуля Юнга  $E^{zz}$  полиимидов IV (1), V (2), IX (3), X (4), XIII (5) и ПЭТФ (6)

Согласно закону Грюнайзена [14], величина коэффициента теплового расширения прямо пропорциональна теплоемкости  $C$

$$\alpha = \frac{CG}{E_0 r_0^3}, \quad (10)$$

где  $r_0$  — межатомное расстояние. В свою очередь теплоемкость, как известно, складывается из теплоемкостей отдельных колебательных и вращательных мод, термически возбужденных в полимерном теле. В классической области  $T > \Theta_D$  теплоемкость каждой моды равна  $kT$ . При понижении температуры отдельные моды «вымораживаются» и перестают подчиняться классической статистике, что приводит к уменьшению теплоемкости [14] и температурного коэффициента прочности  $\beta$  в уравнении (2). Следовательно, сама природа температурной зависимости прочности требует, чтобы в определенных температурных областях (в окрестности температур переходов, а также при  $T \leq \Theta_D/3$ ) наступали отклонения от линейности.

Таким образом, в работе экспериментально установлена применимость уравнения прочности, записанного с учетом ангармонизма тепловых колебаний атомов, для ориентированных полимеров в широком температурном диапазоне. Выяснено, что отклонения температурной зависимости прочности от линейной в областях низких температур ( $T < \Theta_D/3$ ) и стеклования ( $T \approx T_c$ ) обусловлены изменением термодинамических параметров  $\alpha$  и  $C$ , входящих в указанное уравнение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н. Ж. техн. физики, 1953, т. 23, № 10, с. 1677.
2. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. Ж. техн. физики, 1955, т. 25, № 1, с. 66.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
4. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979. 352 с.
5. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. 312 с.
6. Журков С. Н. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3344.
7. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975. 350 с.
8. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
9. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
10. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л.: Физматгиз, 1963. 294 с.
11. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 232 с.
12. Александров А. П. В кн.: Тр. I и II конф. по высокомолек. соед. М.: Изд-во АН СССР, 1944, с. 49.
13. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.
14. Ландау Л. Д., Лишиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1. 584 с.
15. Кузнецов Н. П., Бессонов М. И., Адррова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1886.
16. Айдаров Х., Слуцкер А. И. В кн.: Тез. XVI годичной конф. НИИХТИЦ. Ташкент: Фан, 1981, с. 15.
17. Слуцкер А. И., Айдаров Х. В кн.: Актуальные проблемы прочности. Ижевск: Изд-во Удмуртск. ун-та, 1982, с. 24.
18. Crissman J. M., Sauer J. A., Woodward A. F. J. Polymer Sci. A-2, 1964, № 12, р. 5075.
19. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 272 с.
20. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 10, с. 2962.
21. Егоров Е. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1969, т. 11, № 5, с. 1325.
22. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 3, с. 767.

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

Поступила в редакцию  
27.VII.1982

### ON PHYSICAL NATURE OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE STRENGTH OF POLYMERS

*Vettegren' V. I., Bronnikov S. V., Frenkel' S. Ya.*

#### Summary

The Zhurkov equation for longterm strength  $\sigma(T, \tau)$  is given in the  $\sigma(T, \tau) = E(T, \tau)(\epsilon_*/\kappa)(E_0'/E_0)$  form, where  $E(T, \tau)$  is the Young's modulus dependent on temperature and time of measuring;  $E_0$  and  $E_0'$  are the values of the modulus volume averaged and in the point of fracture at 0 K;  $\epsilon_*$  is an elongation for which the interatomic bonds lose the stability and are destroyed;  $\kappa$  is a coefficient of overload. The reasons of the deviation of the temperature dependence of the strength from linearity (for fixed time up to fracture  $\tau = \text{const}$ ) are studied appearing at  $T \leq \theta_D/3$  and  $T \approx T_g$ , where  $\theta_D$  is the Deby temperature,  $T_g$  is the glass transition temperature. For these deviations the coefficient of overload is shown to be constant ( $\kappa = \text{const}$ ). The deviations from linearity are explained by instability of the coefficient of heat expansion in these temperature regions.