

УДК 541.64:539.3

**РАСЧЕТ НАИБОЛЬШИХ ПРОЧНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ  
НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

***Милагин М.Ф., Шишкин Н.И.***

Выполненный в работе расчет показывает, что наибольшая прочность твердых полимеров уменьшается в ~2 раза при повышении температуры от 0 К до температуры размягчения. Рассчитанные значения прочности сопоставлены с экспериментальными данными и установлено их соответствие.

Тепловое движение атомов в твердых телах включает в себя флюктуационные перескоки частиц из одного положения равновесия в другое. Если тело находится под напряжением, то такие перескоки сопровождаются снятием напряжения с отдельных межчастичных связей, перераспределением напряжения и увеличением его на частцах, которые находятся в оседлом положении. Этот процесс развивается во времени и приводит к тому, что средние разрывные напряжения тела уменьшаются при увеличении длительности его действия.

В настоящей работе расчетным путем определяется наибольшая прочность неориентированных полимеров в диапазоне температур от 0 до температуры размягчения (стеклования)  $T_c$  для аморфных образцов и до температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  для кристаллических.

Разрыв полимеров рассматривается как следствие деформации и увеличения межмолекулярных расстояний до некоторых критических значений. Состояния напряженных тел с увеличенными межмолекулярными расстояниями, не осложненные переупаковкой молекул, возможны не только при низких, но и высоких температурах. Для этого скорость деформации должна обеспечивать удаление атомов друг от друга за время одного атомного колебания. Если расстояние между частицами  $\delta \approx 5 \cdot 10^{-8}$  см и период собственных колебаний частиц  $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$  с, то скорость  $V = \frac{\delta}{\tau_0} \approx 10^5$  см/с. С такой скоростью должна отделяться поверх-

ность при нормальном разрыве тела. Известно, однако, что твердые полимеры могут рваться через развитие магистральной трещины, растущей перпендикулярно действию растягивающей силы примерно с той же скоростью [1]. В последнем случае связи рвутся последовательно одна за другой. Соответственно длительность разрыва при наибольшей прочности может быть как малой  $\tau_0 = 10^{-12}$  с, так и большой  $t_0 = d/V$ , где  $d$  — поперечные размеры образца. Экспериментальные значения прочности полимеров будут сопоставлены с рассчитанными в конце статьи.

Характер силового взаимодействия молекул полимера, также как и состояния, отвечающие его разрыву, описываются функциями потенциальной энергии, зависимыми от межмолекулярных расстояний и объема. Методы расчета прочности твердых тел на основе межчастичных потенциалов известны [2—5].

Здесь определение наибольших прочностей полимеров проводится на основе парного потенциала  $U$ , имеющего вид

$$U(r) = -\frac{a'}{r^m} + \frac{b'}{r^n}, \quad (1)$$

где  $r$  — расстояние между валентно несвязанными атомами полимера, а  $a'$ ,  $b'$ ,  $m$  и  $n$  — постоянные, не зависящие от  $r$ .

Потенциальная энергия тела, содержащего большую совокупность частиц, может быть рассчитана с использованием ЭВМ, в принципе, для любого их взаиморасположения.

Для модели взаимодействующих цепей [6], которая использовалась при расчете, зависимость потенциальной энергии полимера от его объема  $V$  может быть представлена в виде

$$U(V) = -\frac{a}{V^{\frac{m-1}{2}}} + \frac{b}{V^{\frac{n-1}{2}}} \quad (2)$$

Плотность энергии когезии  $W_0 = U/V$ , отвечающая нулевой температуре и объему  $V_0$ , для некоторых полимеров известна. Соответственно наибольшие значения прочности при всестороннем растяжении  $P_m$ , так же как и величины объемного модуля упругости  $K$ , могут быть определены через известные значения  $W_0$ . В этом случае отпадает необходимость нахождения коэффициентов  $a$  и  $b$ , входящих в формулу (2).

Из выражения (2) получается соотношение

$$P_m = \left( \frac{dU}{dV} \right)_{V_m} = \frac{(m-1)(n-1)}{2(n+1)} \left( \frac{m+1}{n+1} \right)^{\frac{m+1}{n-m}} \cdot W_0, \quad (3)$$

в котором  $V_m$  объем, отвечающий максимальному значению всесторонних растягивающих напряжений

$$K = \left( V \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} = \frac{(m-1)(n-1)}{4} W_0. \quad (4)$$

При  $V = V_m$  расстояния между валентно несвязанными атомами в полимере равны  $r_m$ . Объем, отвечающий  $P_m$ , составляет величину

$$V_m = V_0 \left( \frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{2}{n-m}}.$$

Расчет прочности при одноосном растяжении, если принять, что коэффициент Пуассона  $\mu = 0$ , производится аналогичным путем. В этом случае прочность  $\sigma_m = P_m$ , нормальный модуль упругости при растяжении (модуль Юнга)  $E = 3K$ , а наибольшая работа упругой деформации, предшествующей разрушению,  $A_m = \int_{V_0}^{V_m} P dV$  — работа упругой

деформации при всестороннем растяжении. Изменение объема тела, вызванное действием одноосного напряжения  $\sigma_m$ , в 3 раза меньше изменения объема от действия всесторонних напряжений той же интенсивности.

Расчет прочности твердого тела при одноосной деформации и  $\mu \neq 0$  должен учитывать изменение взаимного расположения атомов из-за развития упругих сдвигов. При одноосном растяжении, сопровождающемся упругими сдвигами, увеличение расстояний до  $r_m$  происходит в соответствии с множителем  $(1-2\mu)$  при еще меньшем изменении объема. Можно считать, что число межмолекулярных связей, воспринимающих нагрузку, уменьшается в той же мере.

В этом случае

$$\sigma_m = P_m (1-2\mu) \quad (5)$$

$$E = 3K(1-2\mu) \quad (6)$$

$$A_m = \frac{1}{3} (1-2\mu)^2 A_0 \quad (7)$$

За критерий разрыва во всех рассмотренных случаях принимается достижение одной и той же упругой деформации, соответствующей  $r_m$ .

Уравнение вида (5) получается также из теории упругости при допущении одинаковых линейных деформаций в условиях всестороннего и одноосного растяжений. Следует считать поэтому, что развитие сдвиговых упругих деформаций уменьшает разрывные напряжения: чем больше коэффициент  $\mu$ , тем меньше  $\sigma_m$ . Справедливость уравнения (5) подтверждают опытные данные. В частности, из данных работы [7] следует, что приращение прочности полимеров при одноосном растяжении в условиях гидростатического сжатия равно приращению всестороннего давления, умноженному на  $(1-2\mu)$ .

Из формулы (5) с учетом соотношений (3) и (4) получаем, что

$$\sigma_m = \frac{2}{3(n+1)} \left( \frac{m+1}{n+1} \right)^{\frac{m+1}{n-m}} E \quad (8)$$

Для полимеров параметр  $m$  обычно принимается равным шести, а параметр  $n=12$  или  $15$  [18]. Анализируя опытные данные по  $K$  и  $W_0$  для ряда полимеров, мы пришли к заключению, что уравнение (4) лучше выполняется при  $m=6$  и  $n \approx 15$ . При  $m=6$  и  $n=15$  уравнения (3), (5) и (8) приобретают вид

$$P_m = 1,15 W_0 \quad (9)$$

$$\sigma_m = 1,15(1-2\mu) W_0 \quad (10)$$

$$\sigma_m = 0,022 E \quad (11)$$

при  $V=V_m$  и  $r_m=1,067 r_0$ .

Наибольшую прочность твердого полимера при температуре  $T$ , отличной от температуры абсолютного нуля, определим как разность прочности, рассчитанной из формул (9)–(11) для нулевой температуры, и внутреннего термоупругого напряжения, обусловленного тепловым расширением.

Эта напряжение можно определить  $\int_0^T \left( \frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_v dT$ , где  $\left( \frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_v$  –

параметр, выражающий соответствие влияний температуры и давления на объем полимера.

Альтернативно

$$P_m(T) = P_m(0) - \int_0^T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT = P_m(0) - \int_0^T \alpha(T) K(T) dT, \quad (12)$$

где  $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T}$  – объемный коэффициент теплового расширения,  $K =$

$= V \frac{\partial p}{\partial V}$  – объемный модуль упругости (измеренный при малых, начальных усилиях).

Для многих тел вблизи 0 К коэффициент  $\alpha$  равен нулю или весьма мал, тогда как  $K$  имеет обычное конечное значение. С повышением температуры коэффициент  $\alpha$  твердых полимеров растет; этот рост с температурой в первом приближении можно считать линейным. В этом случае

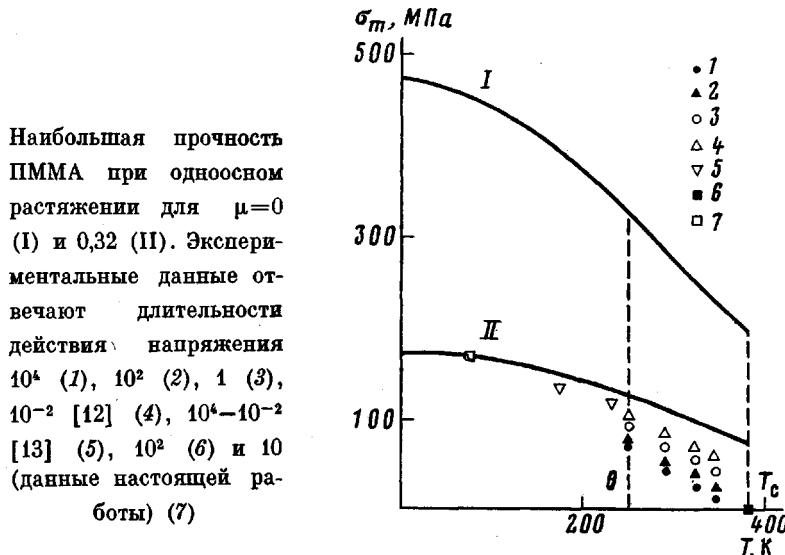
$\int_0^T \alpha K dT \approx CT^2$ . Коэффициент  $C$  для разных полимеров равен  $(1-2) \cdot 10^{-4}$  МПа/град<sup>2</sup>. Малое значение  $C$  приводит практически к независимости прочности от температуры в области низких температур. При достижении некоторой характеристической температуры [9] полимера  $\theta$  про-

изведение  $\alpha K$  становится постоянным. При дальнейшем повышении температуры значение  $\int_0^T \alpha K dT$  растет, а прочность уменьшается по линейному закону. Для  $T > \theta$  уравнение (12) можно переписать в виде

$$P_m(T) = P_m(\theta) - \alpha K(T - \theta), \quad (13)$$

где  $P_m(\theta)$  — прочность при  $T = \theta$ , рассчитанная по уравнению (12).

Соответственно температурная зависимость прочности полимера при



одноосном растяжении ( $\mu \neq 0$ ) описывается уравнениями

$$\sigma_m(T) = (1 - 2\mu) P_m(T) = \sigma_m(0) - \int_0^T \alpha_i E dT \text{ (общий случай)} \quad (14)$$

$$\sigma_m(T) = \sigma_m(\theta) - \alpha_i E(T - \theta) \text{ (при } T > \theta\text{)}, \quad (15)$$

в которых  $\sigma_m(0) = (1 - 2\mu) P_m(0)$  — наибольшая прочность при одноосном растяжении и  $T = 0$  К,  $\alpha_i$  — линейный коэффициент теплового расширения,  $E$  — модуль упругости, измеренный на высоких частотах,  $\sigma_m(\theta)$  — прочность при  $T = \theta$ , рассчитанная по формуле (14). Можно считать, что в условиях кратковременных испытаний полимера коэффициент  $\mu$  не зависит от температуры и равен значению, полученному при низких температурах.

Уравнения (12)–(15) дают возможность рассчитывать наибольшую прочность твердых полимеров при всестороннем и одноосном растяжениях и любой температуре  $T$ , если известны  $W_0$  при 0 К и  $\alpha$ ,  $K$ ,  $E$  и их температурные зависимости.

В таблице для ряда неориентированных (преимущественно аморфных) полимеров представлены прочности, рассчитанные для случаев всестороннего и одноосного ( $\mu \neq 0$ ) растяжений при 0 и 77 К, а также при  $T_c$ . Необходимые для расчета значения  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $K$  и т. д. взяты из работ [9, 10], величины  $W_0$ , отвечающие 0 К для ПС и ПВХ — из работы [6]. Значение  $W_0$  при 0 К для ПММА оценено нами из экспериментальных величин  $W$ , полученных при более высоких температурах. В последнем столбце таблицы приведены наибольшие опытные значения прочности для одноосного растяжения при 77 К [11]. Как видно, в случае ПММА и ПВХ наблюдаются практически одинаковые рассчитанные и измеренные прочности на разрыв при 77 К. Для ПС экспериментальные прочности оказываются более низкими.

На рисунке представлены рассчитанные значения прочности, отвечающие одноосному растяжению при  $\mu=0$  и 0,32 для ПММА и разных температур с указанием величин  $T_c$  и характеристической температуры  $\theta$ . Видно, что наибольшая прочность ПММА уменьшается с повышением температуры. При  $T_c$  прочность ПММА в ~2 раза меньше, чем при 0 К. Наклоны кривых  $(\Delta P_m/\Delta T)_v$  и  $(\Delta \sigma_m/\Delta T)_t$  неодинаковы при разных температурах. Из этого следует важное заключение о невозможности использования экспериментальных данных, полученных в одном интервале температур, для определения прочности при других температурах путем какой-либо экстраполяции. Имеющиеся в литературе [11–13] экспериментальные данные по прочности ПММА представлены на рисунке

**Наибольшая прочность твердых неориентированных полимеров при всестороннем  $P_m$  и одноосном  $\sigma_m$  растяжении**

Полимер	$W_0$ , кДж/см <sup>3</sup>	$T_c$ , К	$\theta$ , К	$\mu$	$\alpha K$ , Н/см <sup>2</sup> .град	$P_m$ 0 К	$\sigma_m$ , МПа			$\sigma_{\text{эксп}}$ при 77 К
							0 К	77 К	$T_c$	
ПММА	0,41	383	250	0,32	100	470	170	165	70	170 [11]
ПВХ	0,40	353	190	0,34	110	460	150	145	75	150
ПС	0,44	373	210	0,34	95	510	160	155	80	63 [11]

точками. Каждая точка отвечает прочности образцов, полученной в определенном температурно-временном режиме испытания. Образцы подвергали действию одноосного растягивающего усилия при постоянных температуре и напряжении  $\sigma$ . Регистрировали время  $t$ , через которое образец разрывался. В области температур ниже  $\theta$ , где флюктуационные процессы заторможены, прочность практически не зависит от длительности действия постоянного напряжения. Экспериментальные данные располагаются на рисунке близко к расчетным. При температуре выше  $\theta$  наблюдается сильно выраженная зависимость  $\sigma$  от  $t$ . С уменьшением длительности действия напряжения прочность образцов увеличивается. При этом прочность, измеренная в условиях малых времен ( $t=10^{-2}$  с), не очень сильно отличается от рассчитанного наибольшего значения. Из совокупности данных по временной зависимости прочности следует ожидать совпадения экспериментальных и расчетных величин при  $t \approx 10^{-6}$  с. Это время в 10<sup>7</sup> раз больше периода собственных колебаний частиц. Все образцы, исследованные в работах [11–13], имели  $d \approx 0,1$  см.

Для них  $t_0 = \frac{d}{\delta} \approx 10^{-6}$  с представляет собой длительность разрыва

путем распространения поперечной магистральной трещины с постоянной скоростью, близкой к скорости звука. Таким образом, разрыв образцов при всех рассматриваемых температурах начинается с того, что время оседлого положения частиц в условиях наибольших (разрывных) напряжений становится наименьшим [11] и равным  $t_0$ , и заканчивается распространением магистральной трещины через все поперечное сечение образца за время  $t_0$ . Соответственно определение наибольшей прочности  $\sigma_m$  из экспериментальных зависимостей  $\sigma(T, t)$  путем их экстраполяции к  $t < t_0$ , в частности к  $t = t_0$ , не имеет смысла [14].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Финкель В. М. Физика разрушения. М.: Металлургия, 1970, с. 376.
2. Born M. Atomtheorie des festen Zustandes. Liepzig – B.: B. G. Teubner, 1923.
3. De Boer J. H. Trans. Faraday Soc., 1936, v. 32, № 1, p. 10.
4. Macmillan N. H., Kelly A. Proc. Roy. Soc., 1972, v. 330, p. 291.
5. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974, с. 240.
6. De Benedetto A. T. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 12, p. 3459.
7. Christiansen A., Radcliffe S. V., Baer E. In: Internat. Conf. on the Yield, Deformation Fracture of Polymers. Cambridge: Conference Handbook, 1970.
8. Bowden P. B. Polymer, 1968, v. 9, № 9, p. 449.

9. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977, с. 270.
10. Айбиндер С. Б., Алксне К. И., Тюнина Э. Л., Лако М. Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1977, с. 200.
11. Шишкин Н. И., Милагин М. Ф. Механика полимеров, 1977, № 2, с. 195.
12. Журков С. Н. Проблема прочности твердых тел. Вестник АН СССР, 1957, № 11, с. 78.
13. Песчанская Н. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1970.
14. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. В кн.: Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.

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

Поступила в редакцию  
20.XII.1982

## CALCULATION OF HIGHEST STRENGTH OF SOLID NON-ORIENTED POLYMERS

*Milagin M. F., Shishkin N. I.*

### Summary

It is shown by calculation that the highest strength of solid polymers is approximately two times decreased with enhancing of temperature from 0 K up to the softening point. The calculated values of strength are compared with experimental data, and their coincidence is shown.