

УДК 541.64:539.3

ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Бронников С. В., Веттегрен В. И., Коржавин Л. Н.,
Френкель С. Я.

На основании экспериментальных исследований зависимостей модуля упругости E от температуры T и времени измерения τ , выполненных на 30-ти ориентированных полимерах различного химического строения, предложена формула, описывающая температурно-временную зависи-

мость модуля упругости $E = E_0 \left(1 - \frac{kT}{W_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right)$, где E_0 — значение модуля

при $T \rightarrow 0$ К, k — постоянная Больцмана, W_0 — энергия активации релаксации модуля, τ_0 — постоянная. Обнаружено, что $\tau_0 \approx (10^{-12} - 10^{-14})$ с, а W_0 практически совпадает с энергией активации разрушения, определенной из температурно-временной зависимости прочности. Сделан вывод о единой природе температурно-временных зависимостей модуля упругости и прочности ориентированных полимеров.

Хорошо известно, что величина модуля упругости полимерных материалов зависит от температуры T и времени измерения τ . Так, модуль, вычисленный по скорости распространения звука в материале, имеет значение большее, чем измеренный при динамических испытаниях, и обе величины выше, чем модуль, найденный из диаграмм растяжение — деформация [1].

В настоящее время общепринятой является точка зрения, что подобные различия в значениях модуля обусловлены строением полимеров, которое предопределяет существование множества мод молекулярного движения и связанных с ним времен релаксации $\tau_{r,i}$ [2—4]. Она основана на известных фактах, согласно которым наиболее значительные изменения модуля наблюдаются в области температур релаксационных переходов $T_{r,i}$ [5, 6]. Принимается, что вблизи $T_{r,i}$ время измерения τ становится сравнимым с $\tau_{r,i}$, и затраты энергии на возбуждение соответствующей моды движения возрастают, что вызывает изменение модуля.

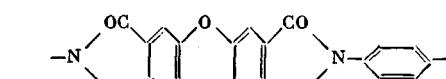
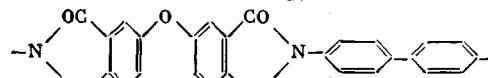
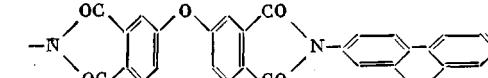
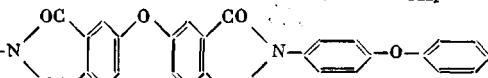
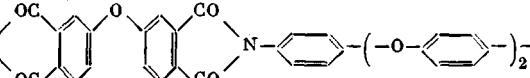
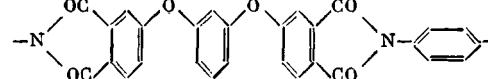
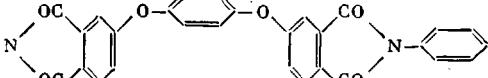
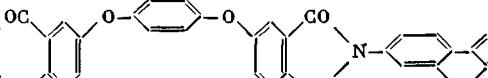
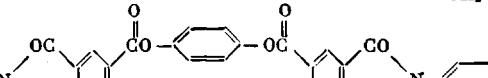
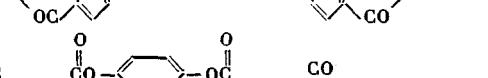
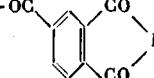
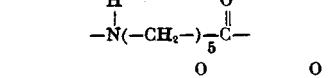
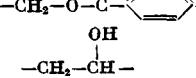
Основанная на подобных представлениях теория вязкоупругих свойств полимеров [6] хорошо описывает изменение модуля вблизи $T_{r,i}$ изотропных или слабоориентированных полимерных тел. Для высокоориентированных объектов, в которых релаксационные переходы в значительной степени «выморожены», подобное описание встречает большие трудности [7]. Они усугубляются при рассмотрении причин температурно-временной зависимости модуля вдали от температур релаксационных переходов. Экспериментальные факты свидетельствуют о том, что даже в этих областях температур модуль упругости высокоориентированных полимерных систем может испытывать значительные изменения при вариации температуры и времени. В работах [1, 8] показано, что модуль уменьшается в несколько раз при увеличении времени измерения и температуры для высокоориентированных полимеров и материалов на их основе.

Эти данные стимулировали постановку настоящей работы. Она предполагает две цели. Во-первых, пытались выяснить, в какой мере явление значительного изменения модуля в зависимости от температуры и времени вне областей релаксационных переходов распространено среди ориентированных полимерных материалов. Во-вторых, предлагается эмпи-

Химическое строение полимеров, энергии активации релаксации модуля упругости W_0 и разрушения U_0

Волокно №	Химическое строение повторяющегося звена	W_0	U_0
		кДж/моль	кДж/моль
1		200	180
2		230	190
3		240	250
4		240	240
5		160	170
6		210	190
7		180	180
8		220	200
9		190	180
10		190	180
11		200	200
12		150	130
13		210	190
14		230	210
15		250	220
16		200	180

Продолжение

Волокно, №	Химическое строение повторяющегося звена	W_0	U_0
		кДж/моль	кДж/моль
17		220	220
18		220	240
19		220	230
20		150	140
21		170	170
22		200	180
23		180	180
24		180	180
25		190	190
26		180	190
27		170	170
28		130	130
29		130	140
30		130	130

ическая формула для описания температурно-временных зависимостей модуля в упомянутых областях температур.

Измерения модуля проводили на 27 различных по химическому строению ориентированных полиимидных волокнах и трех гибкоцепных полимерах в виде ориентированных пленок. Химическое строение мономерных звеньев полимеров представлено в таблице. Проведенные ранее исследования [9] показали, что полиимидные волокна 1–27 сохраняют высокие значения модуля упругости и прочности при

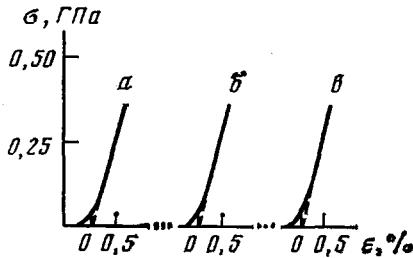


Рис. 1

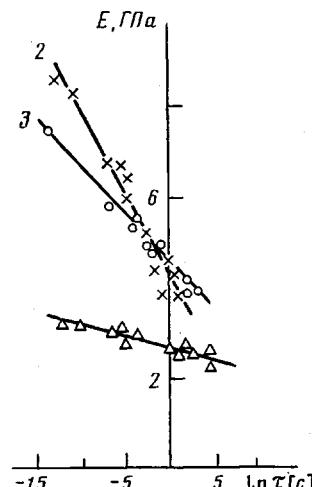


Рис. 2

Рис. 1. Начальный участок зависимости напряжение – деформация полиимидного волокна 13 при первом (α), десятом (β), двадцатом (γ) нагружениях. $T=295$ К

Рис. 2. Зависимость модуля упругости от $\ln \tau$ полимеров 6 (1), 8 (2) и 28 (3) при 295 К

испытаниях на растяжение в широком диапазоне температур. Это позволило исследовать закономерности изменения модуля упругости при вариации температур от 100 до 750 К.

Для изменения времени нагружения τ использовали следующие устройства и приемы. Модуль упругости, определяемый на разрывных машинах УМИВ-3 (Иваново) и Textimat-1505 («Zwick», ФРГ), вычисляли по начальному тангенсу угла наклона кривой напряжение – деформация при растяжении образца на 0,5%. Обратимость деформации (упругость) образца при такой величине растяжения контролировали многократным нагружением образца в пределах этой деформационной области с последующим разгружением. На диаграмме напряжение – деформация при многократном нагружении получали прямые с одинаковым наклоном (рис. 1). Значение τ определяли по времени достижения удлинения $\varepsilon \approx 0,5\%$ ¹.

Для определения динамического модуля использовали установку конструкции ИВС АН СССР, позволяющую определять модуль упругости при вариации частот от 20 до $2 \cdot 10^4$ Гц. Деформация образца при испытаниях на этой установке во время пробега механического возмущения не превышала 10^{-3} мм. Для определения модуля упругости в области частот 50–200 кГц использовали ультразвуковой прибор УК-10 ПМ. Деформация образца при распространении акустической волны составляла $\approx 10^{-7}$ мм. Значение τ в двух последних случаях определяли как $\tau = 1/v$, где v – частота колебаний.

Перед проведением измерений образцы помещали в термо-(крио-) камеры и выдерживали в них в течение ≈ 1 мин при температуре эксперимента. Колебания температуры во время измерений не превышали $\pm 1^\circ$. При каждой температуре и времени эксперимента проводили не менее 10 измерений и определяли среднее арифметическое.

Опыты показали, что для всех исследованных образцов величина модуля упругости зависит от τ . Наиболее высокие значения модуля получали при акустических измерениях ($\tau \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ с), более низкие – при измерениях динамическим методом ($\tau \approx 10^{-3} - 10^{-1}$ с); самые низкие значения модуля соответствовали результатам испытаний на разрывных машинах ($\tau \approx 1 - 10^2$ с). При этом в пределах одной методики величина модуля закономерно уменьшалась с ростом τ .

На рис. 2 приведены типичные зависимости $E(\ln \tau)$. Обращает на себя внимание, что в выбранных координатах точки укладываются на прямые линии.

Установлено, что величина модуля упругости уменьшается также с

¹ Такой выбор τ удобен по практическим соображениям: при $\varepsilon < 0,5\%$ диаграммы напряжение – деформация обычно искажены за счет «подтягивания» образца при нагружении, при $\varepsilon > 0,5\%$ деформация часто становится необратимой. Измерения ряда образцов при $\varepsilon \approx 0,2\%$ (в отсутствие подтягивания) и $\varepsilon \approx 1,0\%$ (в отсутствии пластической деформации) показали справедливость выражения для описания модуля упругости.

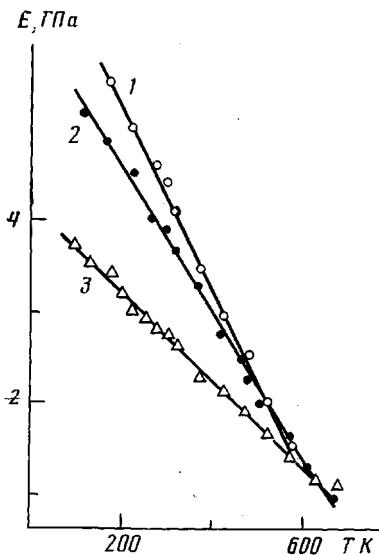


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости полиимидных волокон 6 (1), 7 (2) и 5 (3)

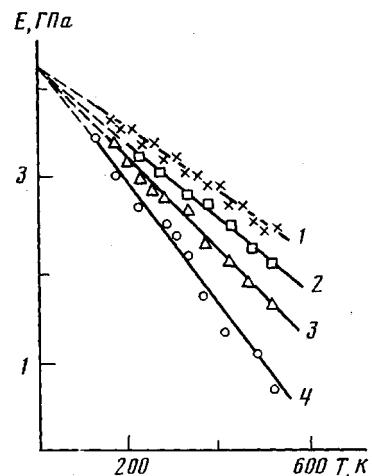


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости полиимидного волокна 6 при разных временах измерения τ ; $\ln \tau = -12,0$ (1); $-6,4$ (2); $0,1$ (3) и $3,8$ (4)

повышением температуры. При этом в широком диапазоне температур связь между E и T — линейна², причем в исследованной области температур величина модуля меняется в несколько раз (рис. 3).

Эффект уменьшения модуля при увеличении температуры и времени наблюдали для всех исследованных полимеров. Эти результаты согласуются с литературными данными [8, 11–13], свидетельствующими о линейном снижении величины модуля упругости с ростом температуры и $\ln \tau$ для ориентированных полимеров. Совокупность этих результатов указывает на широкую распространенность температурно-временной зависимости модуля упругости.

Таким образом, наряду с обсуждаемыми в литературе релаксационными механизмами существует и другая природа релаксации модуля. Она выступает на первый план для высокоориентированных полимеров в областях температур между релаксационными переходами, когда последние в значительной мере подавлены.

Для выяснения причин, вызывающих изменение модуля, была предпринята попытка вывести эмпирическую формулу, связывающую модуль E с температурой T и временем нагружения τ . Как видно из рис. 4, при фиксированном значении τ величина модуля уменьшается линейно с ростом T , т. е.

$$E = E_0 - bT, \quad (1)$$

причем для различных τ получается «веер» прямых, сходящихся в точке E_0 на оси ординат. Следовательно, значение модуля при $T=0$ К E_0 не зависит от времени нагружения. Величина тангенса угла наклона температурной зависимости модуля $b = \partial E / \partial T$, согласно данным, приведенным на рис. 5, увеличивается пропорционально $\ln \tau$. Следовательно, связь между b и τ может быть выражена зависимостью $b = c \ln \tau + d$, где c — эмпирическая постоянная, которую представим в следующем виде, выделив явно ее связь с E_0 : $c = kE_0/W_0$. Здесь k — постоянная Больцмана, W_0 — параметр, имеющий размерность энергии. Константу d далее будем записывать как $d = -\ln \tau_0$ (τ_0 — постоянная).

Подставив выражения для b , c и d в формулу (1), получим выражение,

² Вблизи температуры стеклования, а также в области низких температур для исследованных полимеров наблюдаются отклонения от линейности, природа которых описана в работе [10].

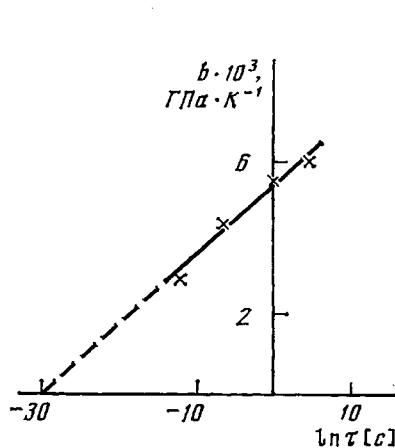


Рис. 5

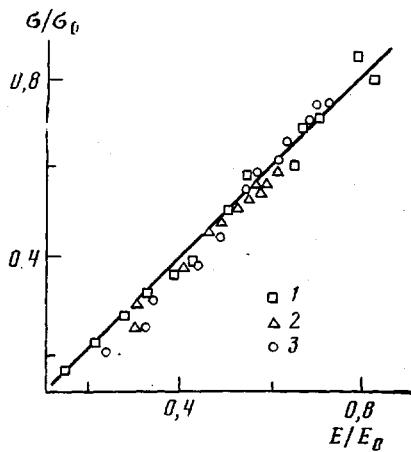


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость параметра b от $\ln \tau$ для полимида волокна 6
Рис. 6. Сопоставление относительной прочности σ/σ_0 с относительным модулем упругости E/E_0 полимеров 6 (1), 13 (2) и 27 (3)

устанавливающее связь между модулем упругости, температурой и временем нагружения

$$E = E_0 \left(1 - \frac{kT}{W_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad (2)$$

Анализ экспериментальных данных показал, что модуль упругости исследованных ориентированных волокон и пленок подчиняется зависимости (2). Из нее следует, что для ориентированных полимерных материалов отсутствует понятие истинно упругого модуля как константы материала, поскольку его величина зависит от температуры и времени нагружения. Действительными константами тела являются параметр E_0 , получаемый при экстраполяции зависимости $E(T)$ к $T=0$ К, и энергетический параметр W_0 , характеризующий скорость релаксации модуля упругости с ростом температуры и относительного времени нагружения.

Для анализа физического смысла уравнения (2) перепишем его относительно времени τ

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{W_0 - \frac{W_0}{E_0} E}{kT} = \tau_0 \exp \frac{W_0 - \psi E}{kT} = \tau_0 \exp \frac{W}{kT}, \quad (3)$$

где $W = W_0 - \psi E$, а $\psi = W_0/E_0$ — величина, имеющая размерность объема. В таком виде эмпирическое уравнение для модуля напоминает известное уравнение прочности, связывающее время до разрушения τ_f с температурой и величиной разрывной нагрузки σ [14]

$$\tau_f = \tau_{f,0} \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT} \quad (4)$$

Здесь U_0 — энергия активации механического разрушения, γ — структурно-чувствительный параметр, $\tau_{f,0} \approx (10^{-12} - 10^{-14})$ с. Чтобы выяснить, является ли подобие формул (3) и (4) случайным или отражает общность природы, лежащей в основе температурно-временных зависимостей прочности и модуля упругости, между собой сравнили параметры уравнений (3) и (4): τ_0 с $\tau_{f,0}$ и W_0 с U_0 .

Значение τ_0 получали, экстраполируя прямые $b(\ln \tau)$ (рис. 5) к $b=0$. Оказалось, что для всех полимеров значение $\tau_0 \approx (10^{-12} - 10^{-14})$ с и совпадает с величиной $\tau_{f,0}$ в формуле (4). Для определения W_0 прямые $E(T)$ экстраполировали на ось температур и находили таким путем температуры T^* , а затем вычисляли W_0 по формуле $W_0 = kT^* \ln(\tau_0/\tau_{f,0})$, которая вытекает из выражения (2) при $E=0$. Энергию активации механического раз-

рушения U_0 вычисляли, продолжая прямые $\sigma(T)$ до пересечения с осью температур (точка T_f) и используя затем формулу $U_0 = kT_f \ln(\tau_f/\tau_{f,0})$. Значения W_0 и U_0 приведены в таблице, из которой следует, что для исследованных полимеров $W_0 \approx U_0$.

Таким образом, зависимости модуля упругости и прочности от температуры и времени не только описываются одинаковыми по виду формулами, но совпадают также фундаментальные характеристики указанных процессов, а именно: $\tau_0 \approx \tau_{f,0}$ и $W_0 \approx U_0$. Эти факты свидетельствуют о глубокой взаимосвязи между явлением разрушения и процессом деформирования полимерного тела под нагрузкой.

Чтобы убедиться в справедливости данного заключения, перепишем формулы (3) и (4).

$$\frac{E}{E_0} = 1 - \frac{kT}{W_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (5)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{kT}{U_0} \ln \frac{\tau_f}{\tau_{f,0}}, \quad (6)$$

где $\sigma_0 = U_0/\gamma$. Если $\tau \approx \tau_f$, то ввиду выполнения равенств $\tau_0 = \tau_{f,0}$ и $W_0 = U_0$, следует, что $\frac{kT}{W_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{kT}{U_0} \ln \frac{\tau_f}{\tau_{f,0}}$. Тогда из уравнений (5) и (6) вытекает

$$E/E_0 = \sigma/\sigma_0 \quad (7)$$

Для полиимидных волокон 2–4, 13–15, 17–19 деформация до разрыва не превышала 2 %. Напомним, что деформация ϵ , используемая для определения модуля упругости из диаграмм напряжения – деформации составляет $\approx 0,5\%$. Следовательно, при испытаниях на разрывной машине время τ близко (имеет тот же порядок) к времени до разрушения тела τ_f . Как следует из рис. 6, во всем исследованном диапазоне температур действительно соблюдается равенство (7).

Представленные результаты указывают на единую природу процессов релаксации модуля упругости и разрушения нагруженного полимерного тела. По современным представлениям [15] эмпирическая формула Журкова (4) для разрывной прочности является отражением статистики разрушающих тепловых флуктуаций. Принимается, что время до разрушения τ_f определяется временем ожидания разрушающих флуктуаций (дилатонов), приводящих к разрыву межатомных связей. Воспользуемся связью между E и σ , выражаемой формулой (7), а также фактами совпадения τ_0 с $\tau_{f,0}$ и W_0 с U_0 . Тогда, подставляя в выражение (6) вместо σ/σ_0 равное ему значение E/E_0 , а также σ вместо τ_f и τ_0 вместо $\tau_{f,0}$, получим найденную эмпирическим путем формулу для температурно-временной зависимости (2).

Взаимно однозначное соответствие между формулами (3) и (4) позволяет интерпретировать процесс релаксации модуля упругости как развитие квазиупругой деформации полимерного тела вследствие эволюции дилатонов. Поэтому формула (2) приобретает смысл уравнения, вид которого определяется вероятностным характером образования таких флуктуаций, а параметр $W=U$ можно трактовать как энергию их образования.

Отметим, что величины механических напряжений, развивающихся в теле в процессе определения модуля упругости, особенно когда используются акустические и динамические методы³, малы, как и время их воздействия. Поэтому процессы разрушения не успевают развиться в такой степени, чтобы их необходимо было учитывать при рассмотрении полученных результатов. Представляется, что факт равенства энергетических параметров $W=W_0-\phi E$ и $U=U_0-\gamma\sigma$ можно объяснить на основании дилатонной теории разрушения [15, 16]. Согласно этой теории, величина U соответствует энергии образования дилатонов, которые либо приводят к появлению очагов разрушения, либо рассасываются, но вносят вклад в

³ Измерения при помощи ИК-спектроскопии образцов ПЭ, которые подвергали воздействию акустического импульса в течение нескольких часов, показали, что разрывы межатомных связей не образуются.

квазиупругую деформацию тела [16]. Следовательно, для развития квазиупругой деформации и релаксации модуля упругости достаточно лишь увеличить концентрацию дилатонов нагружением тела. Для выяснения справедливости этих предположений необходимы дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Перепечко И. И.* Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1976. 312 с.
2. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967. 231 с.
3. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1975. 288 с.
4. *Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Высш. школа, 1979. 352 с.
5. *Кобеко П. П.* Аморфные вещества. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
6. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
7. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
8. *Рабинович А. Л.* Введение в механику армированных полимеров. М.: Наука, 1970. 482 с.
9. *Коржавин Л. Н.* Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 463 с.
10. *Бронников С. В., Веттегрень В. И., Воробьев В. М., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.* Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 5, с. 380.
11. *Joseph S. H., Duckett R. A.* Polymer, 1978, v. 19, № 7, p. 837, 844.
12. *Waterman H. A.* Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 1964, B. 196, № 1, S. 18.
13. *Wolf F.-P.* Colloid and Polymer Sci., 1982, v. 260, № 6, p. 577.
14. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
15. *Журков С. Н.* Физика твердого тела, 1983, т. 25, № 10, с. 3119.
16. *Веттегрень В. И.* Физика твердого тела, 1984, т. 26, № 6, с. 1699.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.II.1985

THE TEMPERATURE-TIME DEPENDENCE OF THE MODULUS OF ELASTICITY OF ORIENTED POLYMERS

Bronnikov S. V., Vettegren' V. I., Korzhavin L. N., Frenkel' S. Ya.

Summary

Basing on experimental studies of dependences of modulus of elasticity E on temperature T and time of measuring τ performed for 30 oriented polymers of various chemical structure the expression is derived: $E = E_0(1 - (kT/W_0) \ln \tau/\tau_0)$, where E_0 is the value of E for $T \rightarrow 0$ K, W_0 is the activation energy of relaxation of modulus, τ_0 is a constant. $\tau_0 \approx (10^{-12}-10^{-14})$ s, W_0 is close to the activation energy of fracture determined from the temperature-time dependence of the strength. The general nature of temperature-time dependences of the modulus of elasticity and strength of oriented polymers is concluded.