

УДК 541.64:539.3

**О СТАТИСТИЧЕСКОМ РАЗБРОСЕ ЗНАЧЕНИЙ МОДУЛЯ ЮНГА  
ПОЛИМЕРОВ КАК ПРОЯВЛЕНИИ ЕГО ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОЙ  
ПРИРОДЫ**

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

Проведены экспериментальные исследования статистического разброса  $P(E)$  модуля Юнга  $E$  при механических испытаниях образцов полимеров в идентичных условиях. Отклонение модуля относительно наиболее вероятного значения растет при повышении температуры. На этом основании сделано предположение, что разброс модуля обусловлен статистикой тепловых флуктуаций. Предложено аналитическое выражение для  $P(E)$ .

Хорошо известно [1], что при весьма малых деформациях  $\epsilon$  вследствие развития релаксационных процессов среднее напряжение  $\sigma$ , возникающее в твердом теле, изменяется со временем. По этой причине в механических экспериментах невозможно измерить истинное значение модуля упругости. Эффективное значение модуля, определяемое как  $\partial\sigma/\partial\epsilon$ , оказывается зависимым от времени, обычно задаваемого скоростью деформирования. Для полимеров явление релаксации модуля в области вынужденно-эластической деформации было открыто и исследовано еще в 30-е годы [2].

Ранее было установлено [3], что для ориентированных полимеров зависимость модуля Юнга  $E$  от температуры  $T$  и относительной скорости деформирования  $v$  описывается уравнением

$$E = E_0 \left( 1 - \frac{kT}{W_0} \ln \frac{v_0}{v} \right) = \frac{W_0}{\psi} \left( 1 - \frac{kT}{W_0} \ln \frac{v_0}{v} \right), \quad (1)$$

где  $E_0 = W_0/\psi$  — значение модуля при  $T \rightarrow 0$  К;  $W_0$  — энергия активации процесса релаксации модуля Юнга;  $\psi$  — величина, зависящая от структуры полимера и имеющая размерность объема;  $v_0$  — постоянная. Перепишем уравнение (1) в виде

$$v = v_0 \exp \left( - \frac{W_0 - \psi E}{kT} \right) \quad (2)$$

Подобная запись показывает, что уравнение (2) имеет термофлуктуационную природу. Сравним уравнение (2) с известным уравнением Журкова для долговечности [4]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}, \quad (3)$$

где  $\tau$  — время ожидания разрушения тела под нагрузкой  $\sigma$ ;  $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-14}$  с — постоянная;  $U_0$  — энергия активации разрушения при  $\sigma = 0$ ;  $\gamma$  — активационный объем разрушения.

Мы установили, что для большого количества высокоориентированных волокон и пленок полимеров различного химического строения  $U_0 = W_0$  и  $v_0 = 1/\tau_0 \approx 10^{12} - 10^{14}$  Гц. На этом основании было сделано заключение, что процессы разрушения и релаксации модуля Юнга ориентированных полимеров имеют единую термофлуктуационную природу [3].

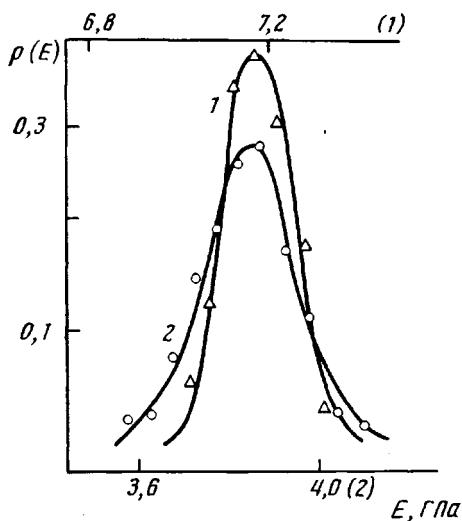


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения модуля Юнга волокна ПКА при 208 (1) и 291 К (2)

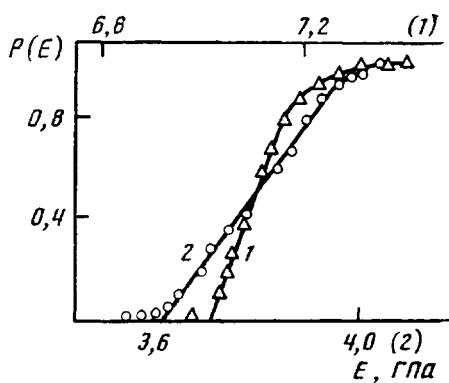


Рис. 2. Интегральные кривые распределения модуля Юнга волокна ПКА при 208 (1) и 291 К (2)

К настоящему времени имеются работы [5–7], в которых изучены различные аспекты макроскопического проявления термофлуктуационной природы прочности. Один из них — статистический разброс значений прочности. До недавнего времени считалось, что прочность варьирует в широких пределах при испытаниях в силу статистики опасных структурных дефектов. В последние годы, однако, было показано [5–7], что для большого числа твердых тел (в частности, для ориентированных полимерных волокон) статистика тепловых флюктуаций нивелирует проявление разброса механических концентраторов напряжений. В этих условиях разброс значений прочности определяется статистикой крупномасштабных тепловых флюктуаций — дилатонов [8, 9].

Исходя из единой природы явлений разрушения и релаксации модуля Юнга, можно ожидать, что существует статистический разброс значений модуля, связанный со статистикой тепловых флюктуаций. Для проверки этого предположения была поставлена настоящая работа по изучению природы разброса модуля Юнга ориентированных полимеров.

Исследовали высокоориентированное (ПКА), полиэфирное (ПЭТФ), полиимидное (Аrimid-BM), полиамидаценимидазольное (ПАБИ) волокна, а также слабовытянутое волокно на основе поли-4,4'-дифенилксидипромеллитимида (ПМ).

Измерения модуля проводили на универсальном приборе для механических и термомеханических испытаний полимерных волокон и пленок УМИВ-3 в режиме растяжения со скоростью 0,5 мм/мин. Размеры образцов составляли: длина 15 мм; диаметр  $\approx 0,1$  мм (ПКА, ПЭТФ),  $\approx 0,025$  мм (Аrimid-BM, ПАБИ, ПМ). Испытания проводили при 208, 291, 473 К. Образец волокна растягивали до величины  $\approx 1\%$ , затем разгружали, снова растягивали и т. д. Количество циклов  $N$  нагружение — разгрузение для каждого волокна составляло 100–110. Диаграммы напряжение — деформация в пределах экспериментальной погрешности представляли собой прямые линии, из наклона которых находили значение модуля  $E$ . Сравнение диаграмм напряжение — деформация в начале и в конце каждой партии испытаний показало, что не обнаруживается тенденций к росту модуля (из-за возможной дополнительной ориентации волокон при растяжении) или его уменьшению (ввиду возможного накопления очагов разрушения). Следовательно, величина нагрузки и количество циклов в наших опытах были недостаточными, чтобы указанные изменения модуля вышли за пределы экспериментальной погрешности.

Для каждой партии испытаний строили дифференциальную кривую распределения  $p(E) = \sum_E N(E)/N$ , где  $N(E)$  — количество одинаковых значений величины модуля  $E$ . Пример зависимости  $p(E)$  для ПКА при 208 и 291 К приведен на рис. 1. Наблюдается разброс относительно наи-

### Результаты обработки экспериментальных данных

Полимер	$\Psi \cdot 10^{23}, \text{ м}^3$	$T, \text{ К}$	$\frac{kT}{\Psi}, \text{ ГПа}$	$\frac{\partial E}{\partial Y(E)}, \text{ ГПа}$	$V\overline{D_E}, \text{ ГПа}$	$\overline{E}$	$\delta_E$	
						по формуле (4)		
ПКА	3,3	208	0,088	0,090	0,095	7,16	7,17	0,0133
	3,3	291	0,12	0,11	0,11	3,84	3,85	0,0286
	29	473	0,023	0,023	0,015	0,474	0,475	0,0316
ПЭТФ	1,0	208	0,27	0,37	0,40	16,7	16,8	0,0240
	1,0	291	0,39	0,40	0,33	11,4	11,4	0,0289
	3,9	473	0,17	0,13	0,15	1,21	1,20	0,0413
Аримид-ВМ	0,41	291	1,0	1,3	1,20	64,9	65,3	0,0185
	0,41	473	1,6	1,4	1,40	50,5	51,0	0,0277
ПАБИ	0,27	291	1,7	1,9	1,9	74,0	75,0	0,0234
	0,27	473	2,4	2,7	2,1	52,7	53,0	0,0400
ПМ	6,4	291	5,7	5,4	4,7	4,22	4,24	0,0110
	6,4	473	10	7,5	5,9	2,78	2,80	0,0220

более вероятного значения

$$\overline{E} = \sum_E p(E), \quad (4)$$

причем ширина разброса увеличивается с повышением температуры.

Статистический разброс обычно характеризуется относительным сред-

$$\text{неквадратичным отклонением } \delta_E = \sqrt{V\overline{D_E}/\overline{E}} = \sqrt{\sum_E (E - \overline{E})^2 p(E) / \overline{E}},$$

где  $D_E = \sum_E (E - \overline{E})^2 p(E)$  — величина дисперсии. Значения  $\delta_E$  пред-

ставлены в таблице. Видно, что с увеличением  $T$  для всех объектов возрастает  $\delta_E$ . По нашему мнению, из этого результата следует, что разброс модуля не может быть объяснен инструментальной погрешностью измерений<sup>1</sup>. Это побудило к поискам другого фактора, объясняющего указанные эффекты.

Мы обратились к результатам теоретического рассмотрения макроскопических проявлений статистики тепловых разрушающих флюктуаций [5, 6], использовав его выводы в качестве возможного объяснения наблюдаемого эффекта статистического разброса модуля Юнга.

Прочность (а вероятно, и модуль Юнга) является вероятностной характеристикой, включающей объективную и неслучайную компоненту, непосредственно зависящую от структуры, и чисто случайную компоненту, связанную с термическими флюктуациями. Таким образом, статистика термических флюктуаций — один из факторов разброса результатов испытаний образцов в идентичных условиях.

Термофлюктуационный разброс прочности, согласно работам [5, 6], описывается интегральной функцией распределения  $P(\sigma) = \int p(\sigma) d\sigma$ , которая для режима нарастающего напряжения, соответствующего слу- чаю измерения на разрывной машине, имеет вид

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left[ - \exp \frac{\gamma(\sigma - \bar{\sigma})}{kT} \right], \quad (5)$$

где  $\bar{\sigma}$  — модальное (наиболее вероятное) значение прочности.

<sup>1</sup> В противном случае с увеличением температуры разброс модуля по крайней мере не должен возрастать. Более того, можно ожидать уменьшения разброса в связи с «подстройкой» образца, т. е. «выборкой» возможной несоосности между зажимами, других дефектов закрепления.

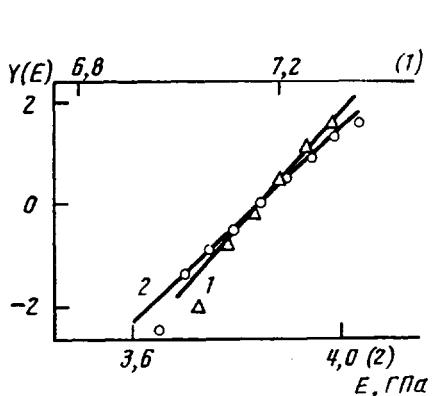


Рис. 3. Зависимость  $Y(E)$  волокна ПКА при 208 (1) и 291 К (2)

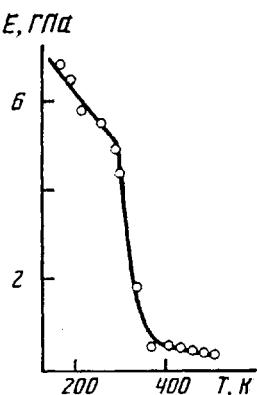


Рис. 4. Температурная зависимость модуля Юнга волокна ПКА

Распределение (4) в координатах  $Y(\sigma) = \ln \ln[1-p(\sigma)]^{-1}$  «выпрямляется», причем отрезок, отсекаемый на оси  $\sigma$ , равен  $\bar{\sigma}$ , а наклон прямой  $\partial\sigma/\partial Y(\sigma)$  равен  $kT/\psi$ . Количественной мерой статистического разброса является величина  $\sqrt{D_\sigma}$ , где  $D_\sigma$  — дисперсия прочности, причем, как следует из формулы (5),  $\sqrt{D_\sigma} = \partial\sigma/\partial Y(\sigma) = kT/\psi$ .

Исходя из единства природы температурно-временных зависимостей модуля Юнга и прочности ориентированных полимеров, можно предположить, что существует термофлуктуационный разброс модуля, который связан со статистикой тепловых флюктуаций и описывается приведенными выше соотношениями с заменой параметров:  $\sigma$  на  $E$  и  $\psi$  на  $\Phi$ . С целью проверки этого предположения построили интегральное распределение модуля  $P(E)$  (рис. 2) и зависимость  $Y(E)$ , где  $Y(E) = \ln \ln[1-P(E)]^{-1}$  (рис. 3) для ПКА при 208 и 291 К.

Как видно из рис. 3, зависимости  $Y(E)$  представляют собой прямые, т. е. статистический разброс модуля  $P(E)$  действительно описывается функцией распределения

$$P(E) = 1 - \exp \left[ -\exp \frac{\psi(E-\bar{E})}{kT} \right] \quad (6)$$

Величины наклона прямых  $\partial E/\partial Y(E)$  приведены в таблице. Там же для сравнения представлены параметры  $kT/\psi$  и  $\sqrt{D_E}$ , а также значения  $\bar{E}$ , полученные из зависимости  $E(T)$ .

Структурно-чувствительный параметр  $\psi$ , необходимый для вычисления  $kT/\psi$ , определяли из зависимости  $E(T)$  (рис. 4) в области  $T=170-550$  К следующим образом<sup>2</sup>:  $\psi = W_0/E_0$ . Из таблицы видно, что для исследованных полимеров при всех температурах удовлетворительно совпадают параметры  $\partial E/\partial Y(E)$ ,  $kT/\psi$ ,  $\sqrt{D_E}$ , а также равны значения  $\bar{E}$ , полученные расчетным путем по формуле (4) и из зависимостей  $Y(E)$ .

Следовательно, выражение (6) позволяет количественно описать экспериментальное распределение значений модуля Юнга в зависимости от температуры и структуры (как химической, так и надмолекулярной) полимера. Этот результат указывает на термофлуктуационную природу разброса опытных значений модуля.

Сделана попытка оценить вклад инструментального разброса в экспериментально регистрируемый разброс. Как указывается в работе [5], инструментальный разброс, обусловленный действием достаточно большой группы причин, характеризуется логарифмически нормальным распределением. Зная аналитическое выражение [5], описывающее коэффициент вариации  $w = \sqrt{D_E}/M_E$  ( $M_E$  — математическое ожидание) инструментального разброса, можно определить долю инструментальной ком-

<sup>2</sup> Различие  $\psi$  для одного и того же полимера при 208, 291 и 473 К в случае ПКА и ПЭТФ связано с переходом через температуру стеклования.  $E(T)$  претерпевает излом, и изменяется  $E_0$  [10].

поненты в экспериментальном разбросе  $\Delta_E$ . Она находится в пределах (0,1–0,5)  $\Delta_E$ , т. е. при измерении модуля на разрывной машине термофлуктуационная компонента разброса превалирует над инструментальной.

Таким образом, статистический разброс модуля Юнга полимеров описывается закономерностями статистики крупномасштабных тепловых флуктуаций плотности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бедл Дж. Ф. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел/ Пер. с англ. под ред. Филина А. П. Ч. 1. М., 1984. 600 с.
2. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.-Л., 1952. 432 с.
3. Веттегрен В. И., Петров В. А., Бронников С. В., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // IV Междунар. симп. по хим. волокнам. Ч. 1. Калинин, 1986. С. 88.
4. Журков С. Н. // Вестн. АН СССР. 1968. № 3. С. 46.
5. Петров В. А., Орлов А. Н. // Физика твердого тела. 1975. Т. 17. № 3. С. 787.
6. Петров В. А. // Физика твердого тела. 1976. Т. 18. № 5. С. 1290.
7. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Петров В. А. // Проблемы прочности. 1977. № 6. С. 6.
8. Журков С. Н. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 3119.
9. Веттегрен В. И., Абдульманов Р. Р. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 11. С. 3266.
10. Бронников С. В. Дис. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН ССР, 1984. 161 с.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:  
7.VII.1986

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

#### ON STRAGGLING OF POLYMERS YOUNG'S MODULUS VALUES AS MANIFESTATION OF ITS THERMOFLUCTUATION NATURE

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

#### Summary

Straggling of Young's modulus  $E - P(E)$  – in mechanical testing of polymer samples in identic conditions has been experimentally studied. The deviation of modulus values from the most probable one is shown to increase with enhancing of temperature. Basing on this fact the relation of modulus straggling with heat fluctuations statistics is assumed. The analytical expression for  $P(E)$  is proposed.