

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ,  
ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ НЕУПРУГУЮ ДЕФОРМАЦИЮ  
ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ**

Козлов Г. В., Шогенов В. Н., Хараев А. М.,  
Микитаев А. К.

Для описания зависимости предела вынужденной эластичности (текущести)  $\sigma_v$  от температуры испытаний  $T$  широко используют уравнение Эйринга в различных модификациях [1–5]. Это уравнение рассматривает элементарный акт неупругой деформации как переход кинетической единицы из одного квазиравновесного состояния в другое через потенциальный барьер под действием тепловых флуктуаций. Данный процесс в определенном интервале температур можно описать уравнением вида [2]

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp \left( -\frac{Q_0 - V_a \tau_v}{kT} \right), \quad (1)$$

где  $\dot{\varepsilon}$  – скорость деформации;  $\dot{\varepsilon}_0$  – величина, связанная с частотой собственных колебаний кинетических единиц и с изменением энтропии системы;  $Q_0$  – эффективная энергия (энталпия) активации процесса;  $V_a$  – эффективный активационный объем;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\tau_v$  – напряжение сдвига, соответствующее вынужденной эластичности.

Важный вопрос при использовании уравнений типа (1) – определение параметров неупругой деформации на молекулярном уровне  $Q_0$  и  $V_a$ . Величина  $Q_0$  является высотой потенциального барьера, преодолеваемого кинетическими единицами при переходе из одного квазиравновесного состояния в другое. Предполагается, что она связана с преодолением барьеров межмолекулярного взаимодействия [2]. Что касается активационного объема, имеется две физические интерпретации этой величины. В одной из них  $V_a$  рассматривают как приращение объема, необходимого для реализации в теле движения молекулярных фрагментов масштаба, достаточного для макроскопического проявления неупругой деформации. Для аморфных полимеров  $V_a$  отождествляют с избыточным свободным объемом, который появляется при деформировании [4]. Другая более распространенная точка зрения рассматривает активационный объем кинетической единицы, переходящей из одного квазиравновесного состояния в другое [1, 2, 5–8]. Причем предполагается, что объем как объем кинетической единицы, совершающей такой переход, и необходимый для этого перехода избыточный свободный объем находятся в прямо пропорциональной зависимости [7, 8]. В дальнейшем в настоящей работе используется вторая интерпретация активационного объема.

До сих пор уравнение Эйринга применяли только к квазистатическим испытаниям полимеров (испытания на ползучесть, растяжение, сжатие и т. д.). В данной работе предпринята попытка использовать уравнение Эйринга для описания температурной зависимости напряжения неупругой деформации в условиях ударных испытаний.

Использовали полимеры промышленного производства: ПК на основе бисфено-ла А марки «Lexan» производства США: ПЭВП ГОСТ 16 338-77 в виде гранул и ПТФЭ марки «Фторопласт-50» ТУ 6-05-663-78 в виде листа номинальной толщины 8 мм. Кроме того, использован поликонденсационный полиблочный сополимер полиацетал-сульфон (ПАСФ) на основе дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот и бисфенолов различного строения [9]. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора ПАСФ в хлороформе, измеренная на вискозиметре Уббелоде при 295 К, составляла 0,185 м<sup>3</sup>/кг. Образцы для ударных испытаний, согласно ГОСТ 4647-80 (типоразмер II), прессовали из гранул ПК и ПЭВП и порошка ПАСФ при температурах 493, 433 и 563 К и

давлениях 5,5; 5,5 и 14 МПа соответственно. Образцы ПТФЭ вырезали из листа; они имели размеры 4×6×50 мм.

Ударные испытания выполняли на маятниковом копре UT 1/4, снабженном пьезоэлектрическим датчиком нагрузки, сигнал с которого непосредственно подавался на запоминающий осциллограф модели С8-13. Величину предела вынужденной эластичности  $\sigma_b$  рассчитывали по диаграммам нагрузка – время [10]

$$\sigma_b = \frac{3P_{\max}L}{2BD^2}, \quad (2)$$

где  $P_{\max}$  – максимальная нагрузка на диаграмме,  $L$  – расстояние между опорами прибора (пролет),  $B$  и  $D$  – соответственно ширина и толщина образца.

Значения  $\tau_b$  получены согласно уравнению [8]

$$\tau_b = \sigma_b / \sqrt{3} \quad (3)$$

Термостатирование образцов проводили по методике, аналогичной описанной в работе [11].

На рис. 1 дан пример зависимости энергии активации  $Q$  от величины  $\tau_b$  для ПТФЭ, построенной по уравнению (1) (подобные зависимости для

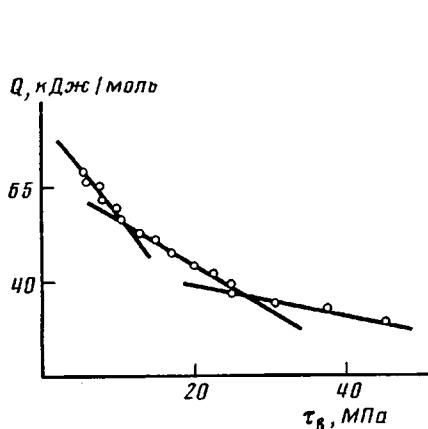


Рис. 1

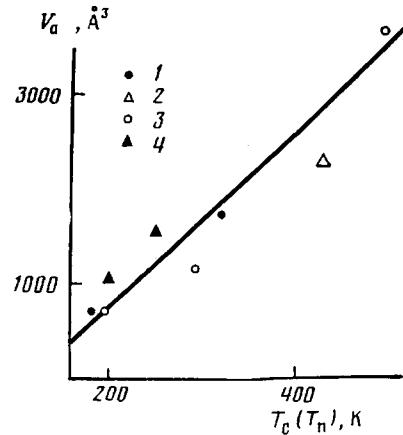


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость энергии активации неупругой деформации от напряжения сдвига для ПТФЭ

Рис. 2. Зависимость активационного объема от температуры стеклования (или вторичных переходов) для ПТФЭ (1), ПК (2), ПАСФ (3) и ПЭВП (4). Доверительный интервал составляет  $\pm 5\%$

остальных исследованных полимеров имели аналогичный вид). Каждый полимер имеет ряд температурных интервалов, где зависимость  $Q$  от  $\tau_b$  линейна, а это в свою очередь означает, что величины  $Q_0$  и  $V_a$  в указанных интервалах постоянны. Характерно, что границы температурных интервалов с учетом температурно-временной суперпозиции хорошо согласуются с температурами либо перехода стеклования  $T_c$ , либо вторичных переходов  $T_n$  для исследуемых полимеров [12–15]. Далее, для всех изучаемых полимеров наблюдается общая закономерность: по мере роста температуры дискретно увеличиваются и активационный объем, и энергия активации, за исключением ПЭВП, у которого величина  $Q$  при повышении  $T$  практически не изменяется. Вероятно, это исключение вызвано тем обстоятельством, что два температурных интервала разделяет температура стеклования  $T_c$ , а не температура вторичного перехода, как в остальных исследуемых полимерах. Такое же увеличение  $Q$  и  $V_a$  по мере роста  $T$  имело место ранее в условиях квазистатических испытаний.

Особый интерес представляет физический смысл величин  $Q$  и  $V_a$ , а также определяющих их параметров. Ранее предполагали [16], что  $V_a$

увеличивается по мере роста жесткости макромолекул. Если в первом приближении оценивать жесткость макромолекулы величиной  $T_c$ , можно построить зависимость  $V_a$  от  $T_c$ , чтобы убедиться в корректности оценки  $V_a$  при помощи величины  $T_c$ . Однако каждый полимер имеет несколько дискретных величин  $V_a$ , поэтому было предположено, что верхняя граница температурного интервала, в котором сохраняются постоянные величины  $Q_0$  и  $V_a$  (т. е. температура соответствующего вторичного перехода  $T_a$  или  $T_c$ ), играет роль  $T_c$  в данном интервале. Зависимость  $V_a$  от величины  $T_a$  ( $T_c$ ) представлена на рис. 2, откуда следует, что величина  $V_a$  достаточно точно определяется температурой соответствующего перехода, ограничивающей сверху интервал температур испытаний. Другими словами, активационный объем определяется жесткостью макромолекулы при определенной степени молекулярной подвижности.

В работе [2] было показано, что в испытаниях на ползучесть величина эффективного межмолекулярного барьера  $Q$  равна произведению числа мономерных единиц в активационном объеме  $m$  на величину преодолеваемого каждой единицей эффективного барьера межмолекулярного взаимодействия  $E_{\text{теч}}$ , который составляет  $E_{\text{ког}}/3$  ( $E_{\text{ког}}$  — энергия когезии). Как следует из таблицы, эта же закономерность сохраняется и в условиях

**Связь активационных параметров неупругой деформации полимеров с энергией когезии и температурой стеклования (вторичных переходов)**

Полимер	Температурный интервал испытаний, К	$T_c(T_{\text{Д}})$ , К	$Q$ , кДж/моль	$V_a \cdot \text{\AA}^3$	$V, \text{\AA}^3$	$m$	$q_i$	$E_{\text{теч}}$ кДж/моль
ПТФЭ	153–213	170–180	44,6	700		8,43	5,37	
	213–313	293–313	65,6	1700	83	20,48	3,20	
	313–373	—	82,5	5500		66,26	1,27	2,0
ПК	133–213	150–200	69,8	1020		363	24,90	
	213–293	423	110,2	2280			6,30	17,50
ПАСФ	133–213	150–200	62,6	700			3,80	16,50
	213–313	295	85,6	1150	184		6,30	13,60
	313–453	483	146	3500			19,0	7,68
	133–213	150–200	62,6	700			2,20	28,45
	213–313	295	85,5	1150	323		3,60	23,75
	313–453	483	146	3500			10,80	30,90
	173–253	240–250	64,4	1600	55		29,09	2,21
ПЭВП	253–333	—	66,2	2200			40,0	1,66
								2,67

\*  $m = V_a/V$ .

ударных испытаний. Величины объема мономерного звена  $V$  и энергии когезии  $E_{\text{ког}}$  взяты для ПК из работы [2], а для ПЭВП и ПТФЭ — из работы [17]. В случае ПАСФ предполагается, что кинетической единицей, переходящей из одного квазиравновесного состояния в другое при неупругой деформации, могут быть фрагменты макромолекулы, ограниченные более гибкими кислородными связями. Их объем рассчитан по уравнению [2]

$$V = M/\rho N_A, \quad (4)$$

где  $M$  — молекулярная масса фрагмента макромолекулы,  $\rho$  — плотность полимера,  $N_A$  — число Авогадро.

Для ПАСФ объем кинетических единиц в такой интерпретации варьируется от 184 до 323  $\text{\AA}^3$ . Плотность энергии когезии  $\sum E_h$  для ПАСФ получена экспериментально по методике [18], а энергия когезии  $E_{\text{ког}}$  рассчитана из соотношения

$$E_{\text{ког}} = \sum E_h V \quad (5)$$

Из таблицы видно, что в условиях ударного нагружения «элементарный» энергетический барьер  $q:=Q/m$  составляет примерно  $E_{\text{кор}}/3$ . Это позволяет утверждать, что переход кинетической единицы из одного квазивесенного состояния в другое является актом преодоления энергетического барьера межмолекулярного происхождения.

Следовательно, акт неупругой деформации на молекулярном уровне представляет собой переход кинетической единицы (фрагмента макромолекулы, объем фрагмента определяется ее жесткостью) через энергетический барьер, высота которого определяется межмолекулярным взаимодействием (энергией когезии), под действием тепловых флуктуаций в поле приложенного механического напряжения. Этот вывод равно справедлив и для квазистатического, и для высокоскоростного нагружения. Величина  $V_a$  является функцией температуры стеклования  $T_c$  (или вторичного перехода  $T_n$ ), ограничивающей сверху интервал температур с постоянными значениями  $Q$  и  $V_a$ . Поэтому, зная величины  $E_{\text{кор}}$  и  $T_c$  ( $T_n$ ), можно прогнозировать температурную зависимость предела вынужденной эластичности полимеров в широком интервале температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Кулезнев В. И. Структура и механические свойства полимеров. М., 1972. С. 136.
2. Песчанская Н. Н., Бергейн В. А., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
3. Синани А. Б., Степанов В. А. // Механика композит. материалов. 1981. № 1. С. 109.
4. Солодышева Е. С., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А., Андреевская Г. Д., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1645.
5. Bauwens-Crowet C., Bauwens J.-C., Homes G. // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. № 2. Р. 176.
6. Escaig B. // Ann. phys. 1978. V. 3. № 2. Р. 207.
7. Bauwens J.-C. // Polymer. 1980. V. 21. № 6. Р. 699.
8. Argon A. S. // Philos. Mag. 1973. V. 28. № 4. Р. 839.
9. Хараев А. М., Микитаев А. К., Шустов Г. Б., Дорофеев В. Т. // Тез. докл. конф. «Применение полимерных материалов в народном хозяйстве республики». Нальчик, 1983. С. 30.
10. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. С. 260.
11. Arends C. B. // J. Appl. Polymer Sci. 1965 V. 9. № 11. Р. 3531.
12. Boyer R. F. // Polymer Engng Sci. 1968. V. 8. № 3. Р. 161.
13. Kinsbrey M., Birch M. W., Hodgkinson J. M., Williams J. G. // Polymer. 1978. V. 20. № 10. Р. 1289.
14. Watts D. C., Perry E. P. // Polymer. 1978. V. 19. № 3. Р. 248.
15. Синани А. Б., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 5. С. 1368.
16. Брогин Ю. И. Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972. 20 с.
17. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
18. Marco C., Bello A., Fatou J. G. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 1. Р. 41.

Научно-исследовательский институт  
высокомолекулярных соединений  
при Кабардино-Балкарском  
государственном университете

Поступила в редакцию  
17.VI.1986