

УДК 541.64:539.3

**К ВОПРОСУ О ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОЙ ПРИРОДЕ
РЕЛАКСАЦИИ МОДУЛЯ ЮНГА ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

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

Проанализированы формулы, описывающие температурно-временную зависимость модуля Юнга ориентированных полиимидных волокон и деформацию межатомных связей в мощных отрицательных флюктуациях плотности – дилатонах. Экспериментально показано, что релаксация модуля Юнга может быть связана с эволюцией удлинения межатомных связей в дилатонах.

Как показано ранее [1], зависимость модуля Юнга E ориентированных полимеров от температуры T и продолжительности измерения модуля ¹ τ описывается эмпирическим уравнением

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

где E_0 – значение модуля Юнга при $T \rightarrow 0$ К, W_0 – энергия активации релаксации модуля, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с – постоянная, k – константа Больцмана. Сопоставим формулу (1) с уравнением Журкова для разрывной прочности [2]

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{kT}{U_0} \ln \frac{\tau_f}{\tau_{f0}} \right), \quad (2)$$

где σ_0 – значение прочности при $T \rightarrow 0$ К, U_0 – энергия активации разрушения, τ_f – время до разрушения (долговечность) тела под нагрузкой, $\tau_{f0} = (10^{-12} - 10^{-14})$ с – постоянная. Исходя из одинаковой формы записи уравнений (1) и (2), а также равенств параметров $W_0 = U_0$, $\tau_0 = \tau_{f0}$, ранее был сделан вывод о единой природе релаксации модуля Юнга и разрушения [1, 3].

В работах [1, 2] установлена количественная взаимосвязь между U_0 и параметрами твердого тела: линейным коэффициентом теплового расширения α и атомной теплоемкостью C_0

$$U_0 = \epsilon \cdot C_0 / \alpha \quad (3)$$

С учетом выражения (3) уравнение (1) может быть представлено в следующем виде:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{k\alpha T}{\epsilon \cdot C_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad (4)$$

Формула (4) показывает, что причина, вызывающая уменьшение модуля с ростом температуры и (или) времени измерения, заключается в нелинейности сил межатомного взаимодействия, поскольку при $\alpha \rightarrow 0$ модуль стремится к постоянному значению E_0 , не зависящему от T и τ .

Наличие параметра α в формуле (4), указывающее на фундаменталь-

¹ Под продолжительностью измерения модуля Юнга понимается величина, обратно пропорциональная скорости нагружения при испытаниях на разрывной машине или $1/4$ периода возбуждающих колебаний при определении модуля Юнга акустическим и динамическим методами.

Химическое строение мономерных звеньев полимеров и параметры уравнений (6) и (8)

Полимер	Химическое строение повторяющегося звена	ν_0 , см ⁻¹	G_i	ϵ_*
ДФО-ПФ		1025	0,21	0,11
ДФО-Б		1009	0,19	0,11
ДФТ-Б		1008	0,18	0,10
БФТ-Б		1023	0,25	0,10

ную роль нелинейности в явлениях релаксации модуля Юнга, побудило нас обратить внимание на мощные локальные флюктуации плотности — дилатоны, представление о которых было введено в последние годы для объяснения термофлюктуационной природы разрушения [5—9].

Согласно представлениям нелинейной неравновесной термодинамики [10], дилатоны принадлежат к диссипативным структурам, образующимся в системе вдали от равновесия при наличии нелинейности и существующим за счет потоков энергии. Дилатоны имеют пониженную плотность и линейные размеры, близкие к средней длине свободного пробега квантов нормальных колебаний — фононов². По этим причинам они способны эффективно кумулировать энергию фононов, за счет которой обеспечиваются процессы их рождения, длительного существования, релаксации и распада с последующим образованием зародышевых трещин. Согласно Журкову [2], а также результатам наших измерений при помощи ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния [8, 9], удлинение межатомных связей ϵ_d в дилатоне зависит от времени t с начала возмущения (нагружения) тела следующим образом:

$$\epsilon_d = \frac{k\alpha T}{C_0} \ln \frac{t}{\tau_0} \quad (5)$$

Полагая, что в уравнении (5) $t \approx \tau$, зависимость (4) принимает вид

$$E = E_0 \left(1 - \frac{\epsilon_d}{\epsilon_*} \right) \quad (6)$$

Попытаемся провести экспериментальную проверку формулы (6) в широком диапазоне температур путем измерения температурных зависимостей модуля Юнга $E(T)$ и флюктуационного удлинения в дилатонах $\epsilon_d(T)$ для полиимидов на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и парафенилендиамина (ДФО-ПФ), диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и бензидина (ДФТ-Б), диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и бензидина (БФТ-Б), диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и бензидина (ДФО-Б).

Модуль Юнга определяли из диаграмм растяжения, записанных на разрывной машине УМИВ-3 при испытаниях в режиме постоянной скорости растяжения, величина которой выбиралась таким образом, чтобы деформация образца 0,5% (именно при таком удлинении определялся модуль Юнга) достигалась за время, по по-

² Для кристаллизующихся ориентированных гибкоцепных полимеров размеры дилатона, по-видимому, близки к размеру аморфных прослоек внутри фибрилл [8].

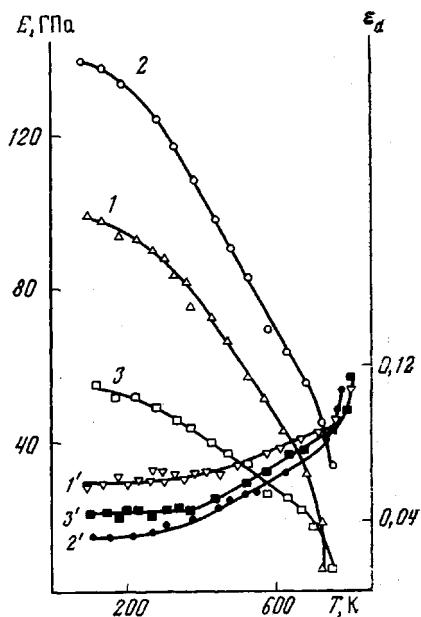
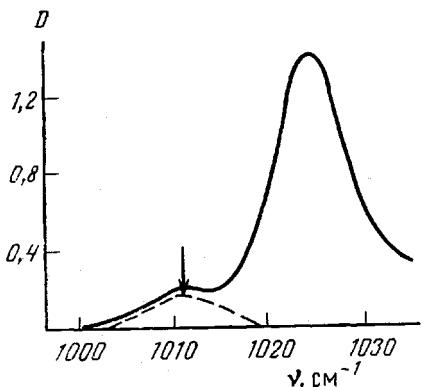


Рис. 1. Полоса регулярности ИК-спектра полимера ДФО-ПФ и ее сателлит при 137 К. Стрелкой отмечена полоса сателлита v_d

Рис. 2. Температурные зависимости модуля Юнга ($1-3$) и деформация межатомных связей в дилатоне ($1'-3'$) полимеров ДФО-ПФ ($1, 1'$), ДФО-Б ($2, 2'$) и ДФТ-Б ($3, 3'$)

рядку величины совпадающее со временем записи ИК-спектра полимера. Таким образом, значения E (из диаграмм «нагрузка – деформация») и ε_d (из ИК-спектров) соответствовали приблизительно одному времени измерения.

Модуль Юнга определяли на высокоориентированных образцах полимеров в виде моноволокон диаметром 20–50 мкм и пленок, ширина которых составляла ≈ 1 мм, толщина ≈ 50 мкм; длина образцов 15 мм. Перед измерениями образцы выдерживали в термо(крио)камере прибора в течение 1 мин, колебания температуры во время испытаний не превышали $\pm 1^\circ$. При каждой температуре проводили не менее 10 испытаний и определяли средние арифметические значения.

ИК-спектры полимеров записывали на спектрофотометре DS-4036. Для определения величины флуктуационного удлинения межатомных связей измеряли смещение Δv_d максимума низкочастотного сателлита полос регулярности в ИК-спектрах [9], которое, как было показано [4], связано с удлинением ε_d следующим образом:

$$\frac{\Delta v_d}{v_0} = -G_i \varepsilon_d \quad (7)$$

Здесь v_0 – частота, соответствующая максимуму основной полосы при $T \rightarrow 0$ К, G_i – модовый параметр Грюнайзена, $\Delta v_d = v_d - v_0$ (v_d – частота, соответствующая максимуму поглощения сателлита при температуре T). Из уравнения (7) следует формула для определения ε_d

$$\varepsilon_d = -\frac{\Delta v_d}{G_i v_0} = \frac{v_0 - v_d}{G_i v_0} \quad (8)$$

Значения параметров v_0 и G_i для исследованных полимеров приведены в таблице. Вид измеряемой полосы регулярности с низкочастотным сателлитом представлен на рис. 1. Предварительные опыты показали, что положение сателлита остается практически неизменным после ориентации образца. Поэтому для измерения ε_d с помощью ИК-спектров было удобно использовать изотропные образцы полимеров в виде пленок.

На рис. 2 приведены зависимости $E(T)$ и $\varepsilon_d(T)$ для полимеров ДФО-ПФ, ДФО-Б, ДФТ-Б. Видно, что с увеличением температуры E закономерно падает, а ε_d возрастает. Отметим, что наряду с линейными участками в изученной области температур на зависимостях $E(T)$ и $\varepsilon_d(T)$ видны нелинейные участки при низких и высоких температурах, которые объясняются изменением величины линейного коэффициента теплового расширения α при определенных характеристических температурах ввиду

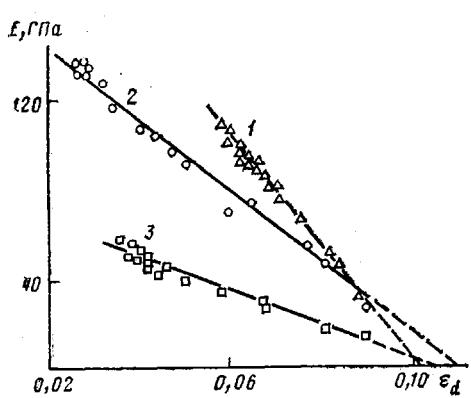


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости модуля Юнга от величины деформации межатомных связей в дилатонах полимеров ДФО-ПФ (1), ДФО-Б (2) и ДФТ-Б (3)

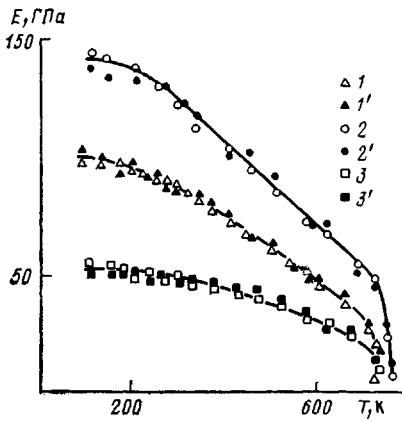


Рис. 4

Рис. 4. Сопоставление экспериментальных (1-3) и рассчитанных по уравнению (4) температурных зависимостей модуля Юнга ($1'-3'$) полимеров ДФО-ПФ (1, $1'$), ДФО-Б (2, $2'$) и ДФТ-Б (3, $3'$)

«размораживания» (т. е. квантовая статистика меняется на классическую) низкотемпературных (крутильных) и высокотемпературных (изгибных) мод нормальных колебаний. Существенно, что температурные границы как линейного, так и нелинейного изменения $E(T)$ и $\varepsilon_d(T)$ совпадают. В соответствии с уравнением (6) в координатах $E-\varepsilon_d$ должны получаться прямые, что и наблюдается на самом деле (рис. 3).

Линейность зависимости $E(\varepsilon_d)$ согласуется с предположением, что релаксация модуля Юнга обусловлена ростом флуктуационного удлинения межатомных связей в дилатонах. Экстраполируя прямые, изображенные на рис. 3, к $E=0$, определили значения ε_* , которые приведены в таблице. Видно, что для всех исследованных полимеров значения ε_* составляют $\approx 0,1$. Этот результат совпадает с данными независимых оценок ε_* , полученных для полимеров при сопоставлении U_0 с C_0/α (уравнение (4)).

Подставим полученные из данных ИК-спектроскопии значения ε_d при различных температурах в формулу (6), вычислим модуль Юнга и сравним полученные результаты с результатами измерений модуля из диаграмм растяжения. Такое сопоставление продемонстрировано на рис. 4. Видно, что наблюдается совпадение вычислительных и экспериментальных значений модуля Юнга во всем исследованном диапазоне температур.

Таким образом, функциональная зависимость модуля Юнга от температуры и времени, выражаемая уравнением (1), отражает статистическую закономерность (5), связывающую флуктуационное изменение межатомных связей в дилатонах с температурой и временем.

Согласно современным представлениям [6, 7], дилатоны существуют во всех твердых телах, и закономерности развития флуктуационного удлинения в них описываются уравнением (5). Поэтому можно полагать, что уравнение (6) должно выполняться не только для изученных ориентированных полимеров, но и для других классов твердых тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бронников С. В., Веттегренъ В. И., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1963.
2. Журков С. Н. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3344.
3. Веттегренъ В. И., Бронников С. В., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 939.
4. Бронников С. В., Веттегренъ В. И., Воробьев В. М., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 380.
5. Кусов А. А. // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 10. С. 3095.
6. Журков С. Н. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 3119.

7. Петров В. А. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 3124.
8. Веттегрен В. И. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 6. С. 1699.
9. Веттегрен В. И., Абдульманов Р. Р. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 11. С. 3266.
10. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979. 512 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.V.1987

ON THE THERMOFLUCTUATIONAL NATURE OF YOUNG'S
MODULUS RELAXATION FOR ORIENTED POLYMERS

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

S u m m a r y

The formulae describing the temperature-time dependence of the Young's modulus of oriented polyimide fibers and the strain of interatomic bonds in strong negative density fluctuations (dilatones) have been analysed. The possible relation of the Young's modulus relaxation with the evolution of interatomic bonds elongation in dilatones was experimentally shown.