

УДК 541.64:539.3

**ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ ЮНГА
ДЛЯ СЛАБООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Савельев В. Д., Бронников С. В., Веттегрен В. И.

Хорошо известно, что при сколько угодно малых деформациях напряжения, возникающие в теле, со временем релаксируют [1, 2]. По этой же причине релаксирует и значение модуля упругости $E = d\sigma/d\varepsilon$. Обычно предполагается, что изменение модуля во времени можно описать, используя представления о множестве мод молекулярного движения и связанных с ними времен релаксации τ_i [3–5]. Это предположение основано на известных фактах, согласно которым наиболее значительные изменения модуля происходят в окрестности температур релаксационных переходов. Основанные на подобных представлениях теории вязкоупругих свойств полимеров [3–5] хорошо описывают экспериментальные зависимости модуля упругости от температуры в области релаксационных переходов для изотропных или слабоориентированных полимерных тел.

Однако для высокоориентированных объектов, в которых релаксационные переходы в значительной степени подавлены, подобное описание встречается с большими трудностями, усугубляющимися при рассмотрении причин релаксации модуля вдали от температур релаксационных переходов [6].

Ранее были проведены исследования зависимости модуля Юнга от температуры и времени на ориентированных полимерах различного химического строения. Было установлено, что между областями температур основных релаксационных переходов зависимость модуля Юнга от температуры T и времени деформирования τ можно описать выражением

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

где $\tau_0 \approx (10^{-12} - 10^{-15})$ с; W_0 – энергия активации релаксации модуля Юнга, совпадающая по величине с энергией активации разрушения U_0 ; k – постоянная Больцмана; E_0 – значение модуля при $T \rightarrow 0$.

В настоящей работе мы попытались выяснить, в какой степени эта формула может описать зависимости модуля Юнга от температуры и времени деформирования для изотропных материалов.

Для исследования были выбраны слабоориентированные образцы в виде полосок размерами $10 \times 1 \times 0,1$ мм, изготовленных из ПА-66, ПА-610, полиимида на основе диагидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифилоксида (промышленная пленка ПМ-1) и технической саженаполненной резины на основе синтетического каучука СКН-18. Для исключения погрешностей при измерении модуля от люфтов в зажимных устройствах образцы предварительно растягивали на 40%.

Для вариации времени деформирования τ в широких пределах был использован ряд следующих устройств.

Диаграммы растяжения со скоростями деформирования 0,1; 0,5 и 5 мм/мин получали на разрывной машине УМИВ-3. Модуль вычисляли по тангенсу угла накло-

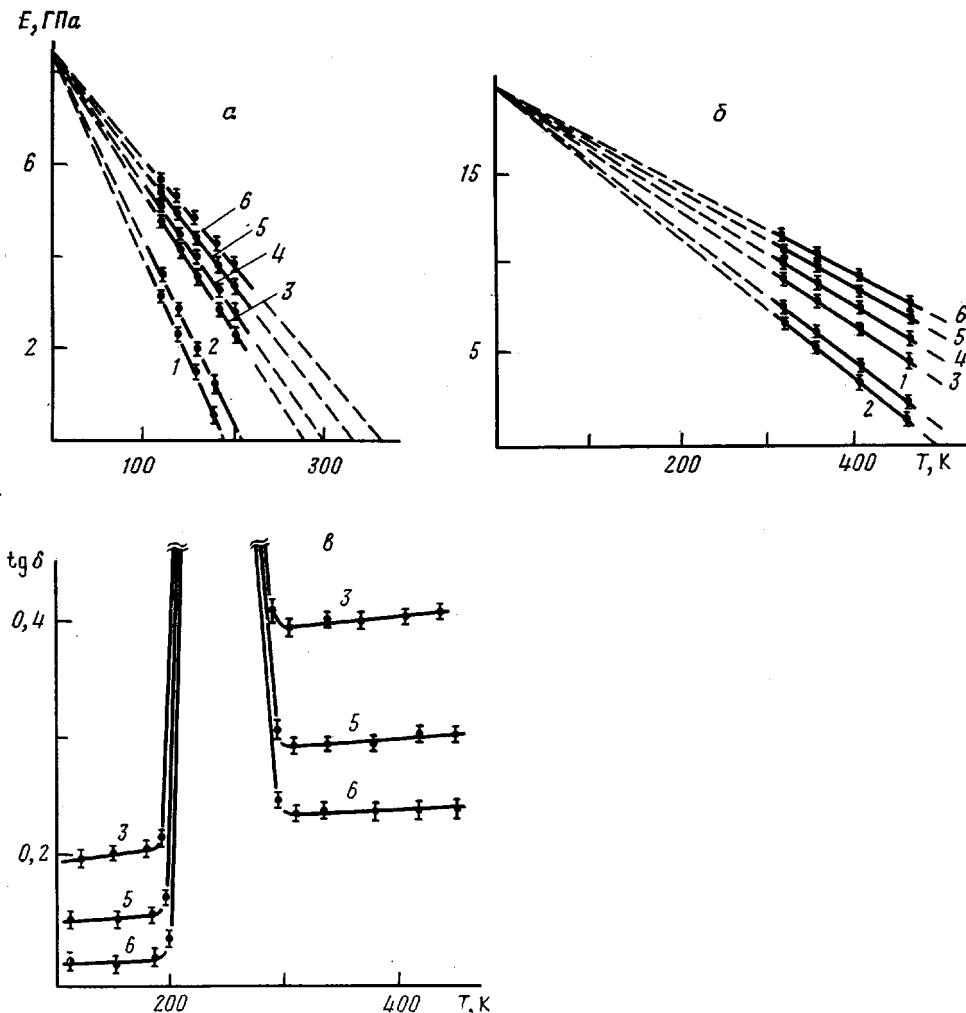


Рис. 1. Температурные зависимости абсолютного значения модуля упругости до (α) и после T_c (β), а также $\operatorname{tg} \delta$ (γ) резины на основе каучука СКН-18 при временах деформирования: 100 (1); 1,5 (2); $1 \cdot 10^{-3}$ (3); $6 \cdot 10^{-4}$ (4); $4 \cdot 10^{-4}$ (5) и $2,5 \cdot 10^{-4}$ с (6)

на кривой напряжение – деформация, масштаб которой задавали предварительно перед началом испытаний. Абсолютное значение модуля упругости определяли при деформировании образца на 0,5%. Контрольные опыты показали, что в пределах такого удлинения деформация полностью обратима.

Для получения меньших времен τ использовали установку для измерения комплексного динамического модуля полимеров [7], позволяющую проводить измерения динамического модуля в диапазоне 20 Гц – 20 кГц. Относительную деформацию образца задавали с помощью гибкой мембранны, колеблющейся с амплитудой, пропорциональной входному напряжению. Она не превышала 10^{-4} .

Для определения модуля в области частот 50–250 кГц использовали ультразвуковой прибор УК-10ПМ. Относительная деформация образца при распространении акустической волны составила 10^{-9} . Значение τ в двух последних опытах определялось как $\tau = 1/4v$, где v – частота колебаний.

Перед проведением измерений образцы помещали в термо(крио)камеры и выдерживали в них в течение 15 мин при поддержании температуры в них с точностью $\pm 1^\circ$. При каждом значении температуры и скорости деформирования проводили не менее 10 измерений и определяли среднее арифметическое.

В экспериментах исследовали температурно-временную зависимость абсолютного значения комплексного модуля упругости. Точность определения модуля $\pm 2\%$.

На рис. 1 показаны температурные зависимости абсолютного значения модуля и $\operatorname{tg} \delta$ при $\tau = \text{const}$ для резины на основе каучука СКН-18. Видно,

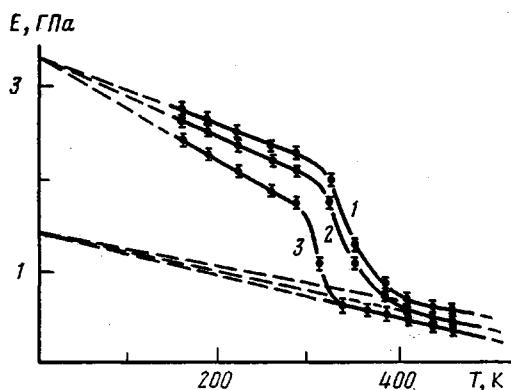


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости абсолютного значения модуля Юнга ПА-610 при временах деформирования 10^{-3} (1); $4,2 \cdot 10^{-3}$ (2); 10 с (3)

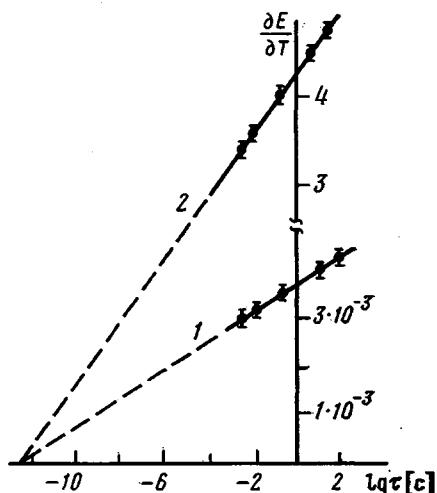


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость параметра b от $\lg \tau$ для резины на основе СКН-18 при различных температурах: 1 — $T < T_c$, 2 — $T > T_c$

что абсолютные значения модуля (а также $\tan \delta$) в диапазоне 150–210 и 230–400 К можно аппроксимировать линейными зависимостями. Отсутствие заметных пиков вторичных релаксационных переходов в области за температурой стеклования, вероятно, объясняется тем, что образцы перед испытаниями были предварительно растянуты, что ведет к подавлению релаксационных переходов.

Аналогичные зависимости наблюдали для всех исследованных нами материалов. Во всех случаях абсолютное значение модуля уменьшается при увеличении температуры. Существуют две области температур, в которых абсолютное значение модуля уменьшается линейно от температуры. Они разделены сравнительно узким диапазоном температур в окрестности температуры стеклования T_c . В этом диапазоне величина модуля уменьшается по крайней мере в несколько раз.

Как следует из рис. 1 и 2, в области как выше T_c , так и ниже ее зависимость $E(T)$ представляет собой «веера» прямых, которые при $T \rightarrow 0$ сходятся в точки на оси ординат. Следовательно,

$$E = E_0(1 - bT) \quad (2)$$

Величина $b = \frac{1}{E_0} \frac{\partial E}{\partial T}$, как видно из рис. 3, связана с $\lg \tau$ линейной зависимостью, которая при $b \rightarrow 0$ отсекает от оси абсцисс отрезок $\lg \tau_0 \approx \simeq (12-14)$. Таким образом, зависимость от времени τ можно описать следующей формулой:

$$b = \frac{k}{W_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3)$$

Комбинируя формулы (2) и (3), получаем выражение (1).

Следовательно, предложенная ранее формула для описания закономерностей релаксации модуля Юнга высокоориентированных полимеров вне областей релаксационных переходов [8] может быть использована для описания температурно-временных зависимостей абсолютного значения модуля Юнга изотропных полимеров.

Значение энергии активации релаксации модуля W_0 и экстраполяционные значения модуля Юнга E_0 при $T \rightarrow 0$ К

Полимер	W_0^H	W_0^B	E_0^H	E_0^B	T_c , К
	кДж/моль		ГПа		
ПА-66	180±35	130±25	2,7±0,5	0,9±0,2	310
ПА-610	150±30	140±30	3,4±0,7	2,0±0,4	330
ПМ-1	220±35	—	4,6±0,8	—	650
Резина на основе СКН-18	50±10	130±25	8,4±1,5	(2,0±0,4) · 10 ⁻²	220

Из таблицы следует, что значение E_0^H , в которое сходятся прямые в диапазоне температур до стеклования, оказывается по крайней мере в несколько раз выше значения E_0^B после температуры стеклования. При переходе через T_c изменяется и величина энергии релаксации модуля W_0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белл Дж. Ф.* Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел/ Пер. с англ. под ред. Филица А. П. Ч. 1. М., 1984. 600 с.
2. *Grüneisen E. A.* // Phys. Gesellsch. 1906. В. 8. № 3. S. 469.
3. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Курс физики полимеров. Л., 1975. 288 с.
4. *Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров. М., 1978. 328 с.
5. *Кобеко П. П.* Аморфные вещества. М.; Л., 1952. 432 с.
6. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 312 с.
7. *Поликарпов Ю. И., Рудаков А. П., Бессонов М. И.* // Завод. лаб. 1976. Т. 42. № 12. С. 1517.
8. *Веттегрен В. И., Петров В. А., Бронников С. В., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.* // Препринты IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Ч. 1. Калинин, 1986. С. 88.

Ленинградский физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
6.I.1987

УДК 541.64:536.4

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ФИЗИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИИМИДАХ СТАТИЧЕСКИМИ И ДИНАМИЧЕСКИМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Гуринович Л. Н., Лурье Е. Г., Коврига В. В.

Известно, что для стеклообразных полимеров наблюдается ряд физических переходов, имеющих релаксационную природу. Поэтому их температура зависит от частоты внешнего поля. Чем меньше размораживаемый объем, тем ниже величина энергии активации и потому тем слабее зависимость температуры перехода от частоты. С повышением частоты снижается чувствительность разрешения переходов. Указанные обстоятельства затрудняют установление идентичности переходов при их определении разными физическими и механическими методами. В связи с этим в настоящей работе поставлена задача количественного сопоставления температур переходов при исследовании одних и тех же материалов разными механическими методами. Особое внимание удалено статическим механическим воздействиям в режиме деформирования с постоянной скоростью