

УДК 541.64:539.3

**ОПИСАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ
ПРОЧНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР**

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

В рамках термофлуктуационной концепции прочности предложено уравнение для описания температурно-временных зависимостей прочности ориентированных полимеров, учитывающее изменение статистики атомных колебаний при переходе через модовые характеристические температуры Дебая. Уравнение хорошо описывает температурный ход прочности ориентированных гибкоцепных полимеров и полиимидов в диапазоне 80–800 К.

Хорошо известно, что зависимость прочности σ твердых тел (в том числе полимеров) от температуры T и времени τ описывается формулой Журкова [1]

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0} = \sigma_0 - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (1)$$

где U_0 — энергия активации механического разрушения, γ — структурно-чувствительный параметр, k — постоянная Больцмана, $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-14}$ с, $\sigma_0 = U_0/\gamma$. В случае, когда γ и τ постоянны (не зависят от температуры), связь между σ и T , как видно из уравнения (1), описывается линейной зависимостью.

В последнее время стали появляться экспериментальные данные [2–6], из которых следует, что линейность зависимости $\sigma(T)$ для полимеров в широком диапазоне температур является скорее исключением, чем правилом. Описание нелинейного температурного хода прочности для ориентированных волокон было выполнено в работах [2, 3], в которых на основании представлений, развитых в работе [7], было показано, что ниже температуры Дебая θ , когда происходит изменение статистики атомных колебаний, уравнение прочности приобретает вид

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{kTF(\theta/T)}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (2)$$

где $F(\theta/T)$ — функция, учитывающая статистику колебательного состояния цепочки полимера. Она обладает следующими свойствами: при $T \geq \theta$ $F(\theta/T) \rightarrow 1$ и прочность описывается уравнением (1), а при $T \rightarrow 0$ $F(\theta/T) \rightarrow -\theta/4T$ [2, 3, 7]. Исходя из этого, функцию $F(\theta/T)$ часто записывают в виде $F(\theta/T) = f(\theta/T) + \theta/4T$.

Использование одномодового приближения (уравнение (2) содержит только одну модовую характеристическую температуру θ) позволило описать область низких температур на температурных зависимостях прочности ориентированных полимерных волокон [2, 3]. При этом значения θ выбирались как подгоночные параметры.

Функцию $F(\theta/T)$ можно вычислить, если известны значения всех модовых параметров Грюнайзена, что является достаточно трудной задачей, поскольку количество нормальных колебаний в теле в первом приближении равно числу атомов. Кроме того, на температурных зависимостях прочности ориентированных полимеров помимо области низких

температура наблюдается еще одно изменение наклона в области высоких температур [4–6], которое невозможно предсказать на основании уравнения (2).

С целью преодоления указанных трудностей воспользуемся выражением для γ , полученным Журковым [8] для металлов и кристаллов $\gamma = -C_0\kappa/\alpha E$, где C_0 – атомная теплоемкость, κ – коэффициент перенапряжений, α – линейный коэффициент теплового расширения, E – модуль Юнга. Тогда уравнение (1) запишется в виде

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{kE\alpha T}{C_0\kappa} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3)$$

В работах [4–6] было показано, что зависимость (3) описывает температурно-временные зависимости прочности полимеров. При этом в качестве параметра α использовали коэффициент теплового расширения контурной длины основного скелета макромолекул полимеров, который может быть определен из температурной зависимости смещения максимума полос регулярности в ИК-спектрах полимеров [9].

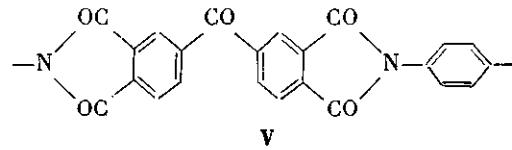
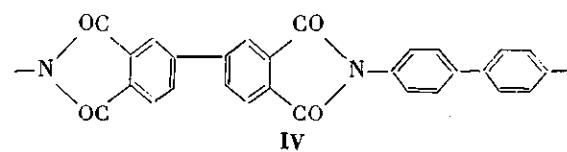
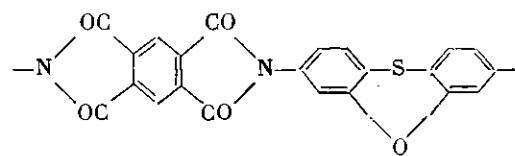
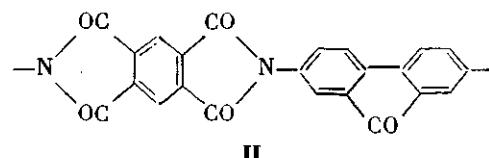
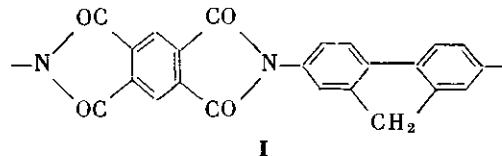
Произведение $\alpha T = \varepsilon_T$ в формуле (3) представляет деформацию связей, возникающую под действием температуры. Тогда

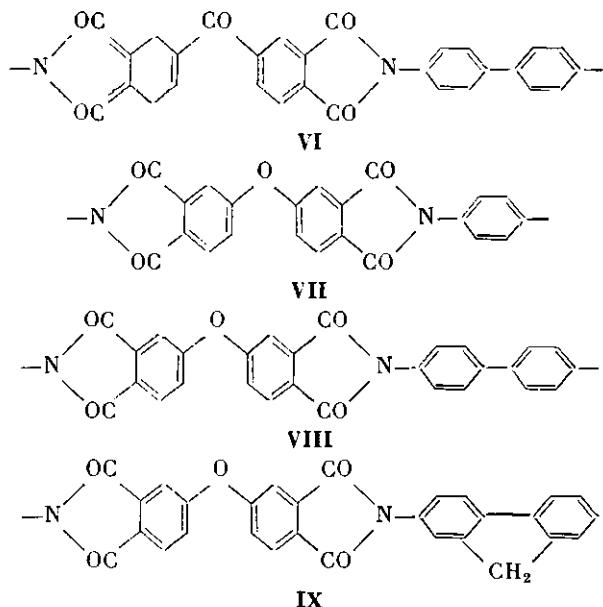
$$\sigma = \sigma_0 - \frac{kE\varepsilon_T}{C_0\kappa} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (4)$$

Полученный результат показывает, что функциональная зависимость прочности от температуры может быть объяснена температурной зависимостью теплового расширения.

Проверим это предположение экспериментально.

Измерения прочности проводили для трех ориентированных гибкоцепных полимеров – ПЭ, ПЩ, поликарбамида (ПКА) – а также девяти ориентированных ПИ со следующим химическим строением мономерных звеньев:





Использовали разрывную машину УМИВ-3 в режиме растяжения со скоростью 5 мм/мин, а также волокна указанных полимеров с длиной 15 мм и диаметром от ≈ 20 мкм (ПИ) до $\approx 0,1$ мм (гибкоцепные полимеры). Перед проведением эксперимента образцы выдерживали в термо- или криокамере в течение ≈ 1 мин. При каждой температуре проводили не менее 10 измерений и определяли среднее арифметическое значение прочности.

Спектроскопические исследования (для определения ε_T и α) выполняли на пленках толщиной ≈ 20 мкм с использованием ИК-спектрометра DS-403G («JASCO», Япония). Для ПИ использовали полосы поглощения ≈ 1020 см $^{-1}$, для ПЭ – 1130 см $^{-1}$, для ПП – 1170 см $^{-1}$, для ПКА – 930 см $^{-1}$. Эти полосы отвечают скелетным колебаниям цепочек макромолекул полимеров [9]. Величину теплового расширения контурной длины макромолекул ε_T вычисляли по формуле Грюнайзена [9] $\varepsilon_T = \Delta v_j/v_{j_0} G_j$, где $\Delta v_j/v_{j_0}$ – относительное смещение максимума j -й полосы поглощения, G_j – модовый параметр Грюнайзена. Коэффициент теплового расширения мономерных звеньев α определяли дифференцированием величины ε_T по температуре $\alpha = \partial \varepsilon_T / \partial T$.

На рис. 1 представлены зависимости $\sigma(T)$ для ПИ-волокон. Видно, что в широкой области умеренных температур (≈ 300 –700 К) зависимости $\sigma(T)$ линейны; в области низких температур (≤ 300 К) $\sigma(T)$ меняется иначе, чем по линейному закону; в диапазоне высоких температур $\sigma(T)$ имеет иной угол наклона, нежели в области умеренных температур [4, 5]. Выполненные ранее эксперименты показали, что такое поведение прочности в широком температурном диапазоне не связано с переменностью коэффициента γ и гидролитическими процессами разрушения [10].

На рис. 1 приведены также зависимости $\varepsilon_T(T)$. Уменьшению прочности с ростом температуры соответствует увеличение ε_T , причем в тех областях температур, где происходят отклонения от линейности на зависимости $\sigma(T)$; $\varepsilon_T(T)$ также обнаруживает отклонения.

На рис. 2 дано сопоставление σ с ε_T при различных температурах, выражющееся, как следует из уравнения (4), линейной зависимостью с углом наклона $kE \ln(\tau/\tau_0)/C_0\omega$. Отсюда следует, что особенности поведения $\sigma(T)$ обусловлены особенностями поведения $\varepsilon_T(T)$.

Для выяснения причин, вызывающих немонотонное изменение $\varepsilon_T(T)$, обратимся к функциям плотности распределения частот акустических атомных колебаний $\rho(v)$, получаемых из данных неупругого рассеяния нейтронов [11]. Особенностью $\rho(v)$ для линейных полимеров является наличие выделенных пиков, соответствующим крутильным v_k , изгибным v_b , продольным и другим модам колебаний, значения которых для ПЭ, ПП, ПКА приведены в табл. 1.

Каждой i -й колебательной моде можно поставить в соответствие модовую характеристическую температуру Дебая $\theta_i = h\nu_i/k$, при которой статистика атомных колебаний меняется от квантовой до классической

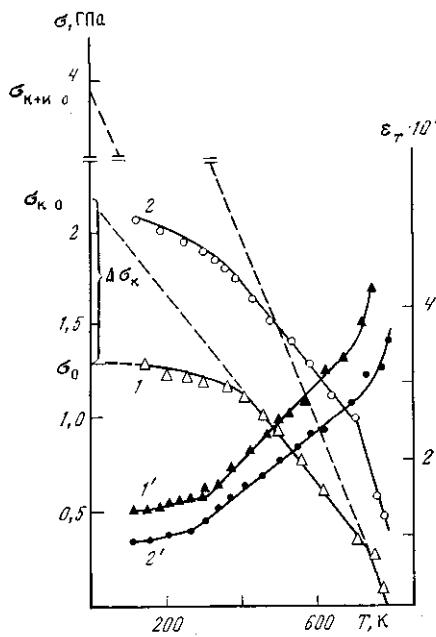


Рис. 1

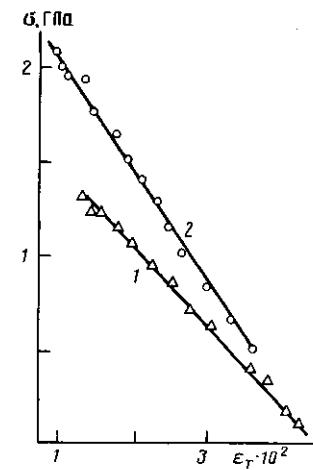


Рис. 2

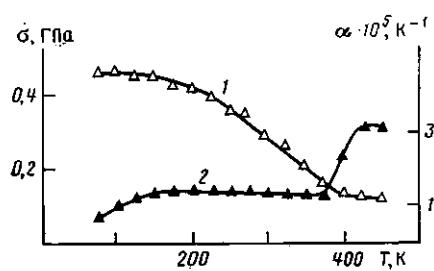


Рис. 3

Рис. 1. Температурные зависимости прочности (1, 2) и тепловой деформации межатомных связей (1', 2') ПИ волокон IV (1, 1') и VIII (2, 2')

Рис. 2. Сопоставление прочности с тепловой деформацией межатомных связей ПИ волокон IV (1) и VIII (2)

Рис. 3. Температурные зависимости прочности (1) и коэффициента теплового расширения (2) волокна ПКА

[12]. Значения модовых характеристических температур для крутильных и изгибных мод нормальных колебаний (θ_K и θ_H соответственно) содержатся в табл. 1.

Изменение статистики атомных колебаний при переходе через θ_K приводит к изменению α [4, 5, 9], что наглядно прослеживается на примере ПКА (рис. 3). При $T \ll \theta_K$ вклад крутильных колебаний в величину α мал, поэтому α близко к нулю. С повышением температуры α увеличивается, достигая при $T_K \approx \theta_H/3$ [13] промежуточного постоянного значения. Далее α возрастает ввиду изменения статистики изгибных колебаний, и новое постоянное значение α достигается при $T_H \approx \theta_H/3$.

Как показано в работе [14], величина ϵ_T связана с населенностью колебательных уровней следующим образом:

$$\epsilon_T = \frac{C_0 \alpha}{kE \ln(\tau/\tau_0)} \sum_i \beta_i \left[\frac{\theta_i}{4} + TF\left(\frac{\theta_i}{T}\right) \right], \quad (5)$$

Таблица 1

Определение модовых характеристических температур Дебая гибкоцепных полимеров

Полимер	$\nu_K, \text{ см}^{-1}$	$\theta_K, \text{ K}$	$T_K = \frac{\theta_K}{3}, \text{ K}$	$\nu_H, \text{ см}^{-1}$	$\theta_H, \text{ K}$	$T_H = \frac{\theta_H}{3}, \text{ K}$
ПЭ	280	400	130	550	800	270
ПП	315	470	160	570	820	270
ПКА	340	500	170	800	1150	380

где $\beta_i = -\partial\sigma/\partial T = \frac{kE\alpha_i}{C_0\kappa} \ln \frac{\tau}{\tau_0}$ — температурный коэффициент прочности, а α_i — коэффициент теплового расширения в области температур, характеризуемой «размораживанием» i -й колебательной моды. Запись в таком виде показывает, что тепловое расширение можно представить как сумму деформаций, вызванных воздействием различных колебательных мод (крутильных, изгибных, продольных и т. д.). Тогда уравнение прочности (4) с учетом выражения (5) принимает вид

$$\sigma = \sigma_0 - \sum_i \beta_i \left[\frac{\theta_i}{4} + TF \left(\frac{\theta_i}{T} \right) \right] \quad (6)$$

Уравнение (6) для «одномодового» тела (при $i=1$) превращается в зависимость, предложенную в работах [2, 3].

Таким образом, знание модовых характеристических температур Дебая θ_i , как следует из уравнения (6), позволяет описать температурную зависимость прочности (табл. 1 и рис. 3). Функции распределения частот нормальных колебаний имеются для ограниченного числа полимеров [11]. Однако обладая возможностью определения ε_T , можно прогнозировать температурный ход прочности полимеров в широком диапазоне температур.

Следует обратить внимание на то, что при $T \rightarrow 0$ зависимость (6) приобретает вид

$$\sigma = \sigma_0 - \sum_i \beta_i \frac{\theta_i}{4} = \sigma_0 - \sum_i \frac{kE\alpha_i}{C_0\kappa} \ln \frac{\tau}{\tau_0},$$

который показывает, что при низких температурах (в квантовом пределе) сохраняется зависимость прочности от времени τ^1 . Важность учета квантовой добавки (сомножителя $\theta_i/4$ функции $F(\theta_i/T)$) далее будет продемонстрирована на примере полиимидных волокон.

В квантовом пределе (при $T \rightarrow 0$, когда ε_T определяется лишь нулевыми крутильными колебаниями), прочность σ_{k0} в соответствии с уравнением (6) можно определить из соотношения

$$\sigma_{k0} = \sigma_0 - \beta_k \theta_k / 4 \quad (7)$$

Напомним, что σ_0 — значение прочности, получаемое экстраполяцией зависимости $\sigma(T)$ из области, описываемой классической статистикой крутильных колебаний, к $T=0$.

Из зависимости (7) можно вычислить величину уменьшения «классической» прочности при учете квантовых добавок

$$\Delta\sigma_k = \sigma_{k0} - \sigma_0 = \beta_k \theta_k / 4,$$

которая графически изображена на рис. 1.

В температурном диапазоне, где крутильные колебания описываются классической статистикой, вкладом нулевых крутильных колебаний можно пренебречь. Тогда температурная зависимость прочности приобретает вид

$$\sigma_k = \sigma_0 - \beta_k T \quad (8)$$

Параметр β_k в уравнениях (7) и (8) представляет температурный коэффициент прочности ($\partial\sigma/\partial T$) в области, где крутильные колебания описываются классической статистикой.

При дальнейшем увеличении температуры начинается размораживание изгибных колебаний, которые смешиваются с уже размороженными крутильными колебаниями. В этом случае уравнение (6) записывается следующим образом:

$$\sigma_{k+n} = \sigma_{k+n0} - \beta_{k+n} \left[\frac{\theta_n}{4} + TF \left(\frac{\theta_n}{T} \right) \right] - \beta_k \left[\frac{\theta_n}{4} + TF \left(\frac{\theta_n}{T} \right) \right], \quad (9)$$

¹ Данный результат позволил сделать вывод о туннелировании атомов через потенциальный барьер в области низких температур [2, 3]. В настоящей работе это утверждение обсуждаться не будет.

Таблица 2

Значения параметров уравнений (7), (10) для ПИ волокон

ПИ	θ_K , К	$\beta_K \cdot 10^3$, ГПа/К	$\beta_K \theta_K / 4$, ГПа	$\sigma_{K+0} - \sigma_0$, ГПа	θ_H , К	$\beta_{K+H} \cdot 10^3$, ГПа/К	$(\theta_K + H) -$ $-\beta_K) \theta_H / 4$, ГПа	$(\sigma_{K+H} -$ $-\sigma_{K+0})$, ГПа
I	1440	3,7	1,33	1,27	2960	11,2	5,50	5,48
II	1000	1,5	0,38	0,37	2760	5,5	2,74	2,75
III	1260	1,6	0,50	0,45	2940	5,6	2,70	2,66
IV	1480	2,7	1,00	0,90	2740	5,3	1,78	1,76
V	1040	2,2	0,57	0,57	2800	4,9	1,22	1,19
VI	1560	1,8	0,46	0,48	2820	3,8	1,55	1,56
VII	1120	2,9	0,81	0,76	2620	10,4	4,88	4,82
VIII	1280	2,6	0,83	0,69	2860	8,1	3,90	3,66
IX	1240	1,8	0,56	0,52	2860	7,3	3,90	3,86

где индекс « $K+H$ » означает совместное действие крутильных и изгибных нормальных колебаний.

В квантовом пределе (при $T \rightarrow 0$) зависимость (9) принимает вид

$$\sigma_{K+0} = \sigma_{K+H} - \beta_{K+H} \frac{\theta_H}{4} - \beta_K \frac{\theta_H}{4}, \quad (10)$$

а в диапазоне температур $T \geq 0_H/3$, где изгибные колебания подчиняются классической статистике

$$\sigma_{K+H} = \sigma_{K+H} - \beta_{K+H} T$$

В табл. 2 приведены значения параметров θ_K , β_K , θ_H , β_{K+H} , а также в соответствии с уравнениями (7) и (10) выполнено сопоставление параметров $(\sigma_{K+0} - \sigma_0)$ с $\beta_K \theta_K / 4$ и $(\sigma_{K+H} - \sigma_{K+0})$ с $(\beta_{K+H} - \beta_K) \theta_H / 4$. Обнаруживается равенство указанных параметров. Это подтверждает возможность описания температурных зависимостей прочности ориентированных полимеров уравнением (6), учитывающим квантовую статистику атомных колебаний.

Приведенные в табл. 1 и 2 значения характеристических температур Дебая свидетельствуют о том, что определение прочности полимеров практически всегда производится в области температур, лежащей ниже характеристических температур. Это означает необходимость учета квантовых эффектов при описании температурно-временных зависимостей прочности полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н. // Вестн. АН СССР. 1957. № 11. С. 78.
2. Слуцкер А. И., Айдаров Х. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1823.
3. Салганик Р. Л., Слуцкер А. И., Айдаров Х. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. С. 1823.
4. Бронников С. В., Веттегрен В. И., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Механика композит. материалов. 1983. № 5. С. 920.
5. Бронников С. В., Веттегрен В. И., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2483.
6. Галь А. Э., Веттегрен В. И., Перепелкин К. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 615.
7. Салганик Р. Л. // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. № 5. С. 1336.
8. Журков С. Н. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 3119.
9. Бронников С. В., Веттегрен В. И., Воробьев В. М., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 380.
10. Берштейн В. А., Егорова Л. М., Соловьев В. В. // Физика твердого тела. 1977. Т. 19. № 3. С. 791.
11. Kitagawa T., Miyazawa T. // Advances Polymer Sci. 1972. V. 9. № 2. P. 336.
12. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М., 1972. 240 с.
13. Ландау Л. Д., Лишин Е. М. Статистическая физика. М., 1976. 584 с.
14. Лейбфрид Г., Людвиг Г. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М., 1963. 232 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1987

**DESCRIPTION OF TEMPERATURE-TIME DEPENDENCES
OF THE STRENGTH OF ORIENTED POLYMERS
IN THE WIDE TEMPERATURE RANGE**

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

S u m m a r y

In the framework of thermofluctuational concept of the strength the equation describing the temperature-time dependences of the strength of oriented polymers has been derived taking into account the change of statistics of atomar vibrations after the transition over the mode characteristics of Deby temperature. The equation works well for oriented flexible polymers and polyimides in the 80-800 K range.