

УДК 541.64 : 539.3

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

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Обнаружено увеличение деформации вынужденной эластичности жесткоцепных полимеров по мере роста жесткости макромолекул. Величина предела вынужденной эластичности контролируется как энергией когезии недеформированного полимера, так и параметром Грюнайзена. Предложена методика прогнозирования основных параметров вынужденной эластичности жесткоцепных полимеров.

Работоспособность твердых полимеров ограничена пределом вынужденной эластичности σ_v и соответствующей ему деформацией ε_v . В настоящее время существует несколько теорий вынужденной эластичности аморфных полимеров, использующих различные подходы к данной проблеме. Изложенная ниже методика прогнозирования объединяет некоторые из них: теорию неупругой деформации на молекулярном уровне Аргона [1], «дырочную» теорию Хираи — Эйринга [2], концепцию эффективного свободного объема и фононную теорию вынужденной эластичности.

Использовали 15 жесткоцепных полимеров с температурами стеклования T_c в пределах 423—650 К. Подробности, касающиеся полимеров, их характеристик и приготовления образцов, описаны в работе [3], а методы испытаний — в работе [4].

На рис. 1, а показана зависимость ε_v от T_c для исследуемых полимеров. Как видно, ε_v возрастает по мере увеличения T_c , хотя и наблюдается значительный разброс данных. В настоящее время считается доказанным, что энергетические барьеры, преодолеваемые сегментом макромолекулы в элементарном акте вынужденно-эластической деформации, имеют межмолекулярную природу [5]. Величину межмолекулярного взаимодействия принято характеризовать энергией когезии E_k . Зависимость ε_v от T_c предполагает, что кроме величины E_k определенное влияние на процесс вынужденной эластичности оказывает жесткость макромолекул, характеризуемая T_c [6]. Как известно [7], с ростом жесткости цепи увеличивается активационный объем процесса вынужденно-эластической деформации, под которым в дальнейшем понимается объем сегмента макромолекулы, переходящего из одного квазиравновесного состояния в другое под действием тепловых флуктуаций. Такой переход требует определенного увеличения свободного объема полимера, которое и реализуется в процессе дилатации полимера при растяжении. Увеличение свободного объема f , обусловленное деформацией ε , можно оценить следующим образом [8]:

$$f = \varepsilon(1 - 2\nu), \quad (1)$$

где ν — коэффициент Пуассона.

Ранее предполагалось, что процесс вынужденной эластичности является своего рода аналогом процесса стеклования, и в качестве критерия обоих процессов принималось достижение некоторой фиксированной величины свободного объема ($\sim 0,113$ по Бойеру [9]). Что касается процесса стеклования, то некорректность этого критерия можно считать доказанной [10]. Относительно процесса вынужденной эластичности необходимо отметить, что если бы условие постоянного свободного объема было корректно, то, исходя из уравнения (1), выполнялось бы равенство $\varepsilon_v \approx \text{const}$,

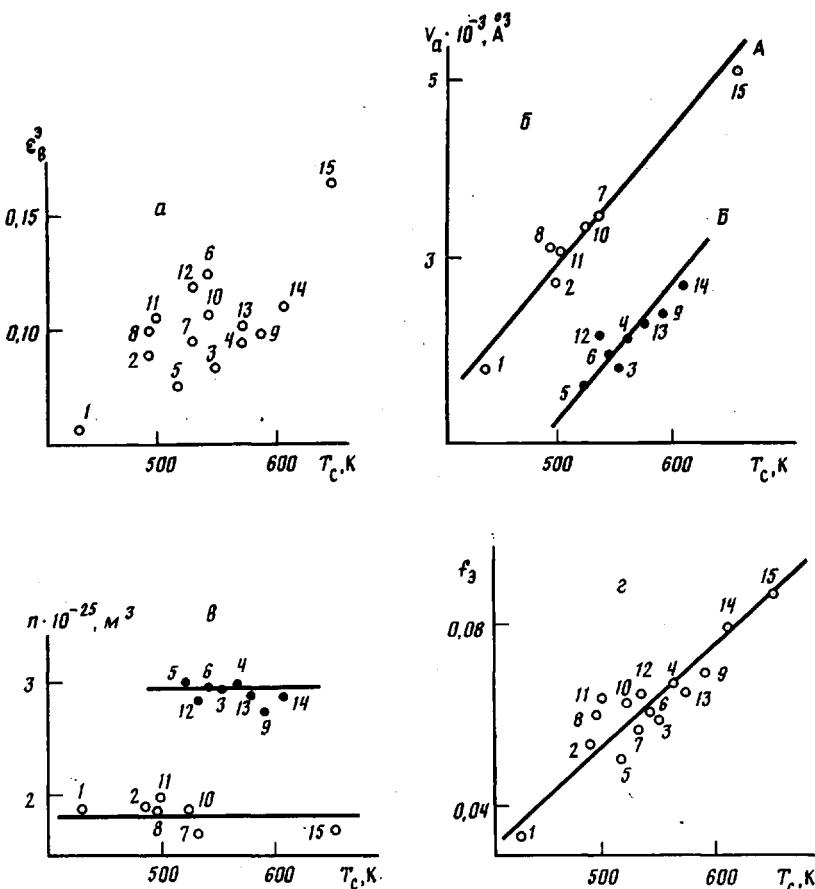


Рис. 1. Корреляционная зависимость между ε_3^3 (а), V_a (б), n (в), f_3 (г) и температурой стеклования T_c . Здесь и на рис. 2 и 3 цифры у точек соответствуют обозначениям полимеров в работе [3]

чего в действительности не наблюдается (рис. 1, а). Это приводит к следующему предположению: свободный объем в полимере в процессе дилатации образуется в виде «дырок» различных размеров, т. е. наблюдается распределение свободного объема. Элементарный акт вынужденно-эластической деформации может произойти лишь при наличии «дырки» свободного объема достаточных размеров.

Исходя из изложенного выше, можно предположить, что отклонение кривой $\sigma - \varepsilon$ от линейности соответствует появлению и прогрессирующему увеличению числа «дырок» свободного объема с размерами, достаточными для реализации элементарного акта вынужденно-эластической деформации. При накоплении достаточного числа таких «дырок» наступает макроскопическая вынужденная эластичность, отвечающая критерию $d\sigma/d\varepsilon = 0$. Чем выше жесткость макромолекулы, характеризуемая величиной T_c , тем больше активационный объем V_a и тем большего размера «дырки» свободного объема необходимы для реализации данного процесса. Это приводит к увеличению общего свободного объема, необходимо для реализации макроскопической вынужденной эластичности, поскольку по мере роста $T_c (V_a)$ активную роль играет уменьшающаяся его часть.

В рамках теории Аргона [11] были рассчитаны активационные объемы исследуемых полимеров. На рис. 1, б представлены зависимости V_a от T_c . Как и ожидалось, V_a и T_c связаны двумя различными линейными зависимостями, причем одна из них относится к полимерам без боковых групп, другая — к полимерам с объемными боковыми группами.

Энергию, затрачиваемую внешними силами на один элементарный акт вынужденной эластичности, можно выразить следующим образом [12]:

$$W_{\text{ел}} = V_a \sigma_b$$

Общую энергию W , затрачиваемую внешними силами на процесс вынужденной эластичности вплоть до ε_b , можно получить интегрированием кривой $\sigma-\varepsilon$ в пределах от $\varepsilon_{\text{пр}}$ до ε_b . Затем, разделив W на $W_{\text{эл}}$, определим количество элементарных актов n , необходимых для достижения макроскопической вынужденной эластичности. Как следует из рис. 1, n , n не зависит от T_c и является константой, но абсолютные величины n различны для полимеров двух разных групп, причем существенно, что в элементарном акте вынужденной эластичности учитывается только объем фрагментов основной цепи [13].

Величину эффективного свободного объема f_a можно оценить так: $f_a = nV_a$. На рис. 1, g показана зависимость f_a от T_c , которая обнаруживает удовлетворительную линейную корреляцию.

Макроскопическая вынужденная эластичность достигается при некоторых значениях деформации. Как указывалось выше, элементарный акт вынужденной эластичности связан с преодолением барьера межмолекулярного происхождения [5]. Однако в процессе деформирования неизбежно видоизменение межмолекулярных связей, что в первую очередь обусловлено их сильным ангармонизмом [14]. Следовательно, при оценке величины этих энергетических барьера необходимо учитывать не только величину энергии когезии недеформированного полимера, но и сильный ангармонизм ван-дер-ваальсовых связей, например, с помощью параметра Грюнайзена γ .

Рассмотрим взаимосвязь величин ε_b и γ . Как известно [15], скорость распространения пластической волны (фононов) V_Φ , которая вызывает деформацию ε , равна $V_\Phi = \sqrt{(d\sigma/d\varepsilon)/\rho}$, где ρ — плотность.

Деформация ε_b соответствует условию $d\sigma/d\varepsilon=0$ и, следовательно, из этого уравнения получим критерий вынужденной эластичности $V_\Phi=0$. Величину V_Φ можно связать со скоростью фононов в недеформированном полимере V_Φ^0 следующим образом [16]:

$$V_\Phi = V_\Phi^0 \sqrt{1 - 2\varepsilon_b \gamma}$$

Тогда получим следующий критерий вынужденной эластичности $\varepsilon_b = 1/(2\gamma)$.

Величину параметра Грюнайзена межмолекулярных связей можно оценить исходя из известного уравнения [17] $\gamma = 3\alpha K_t / \rho C$, где α — линейный коэффициент теплового расширения; K_t — изотермический модуль объемного сжатия; C — теплоемкость, обусловленная колебаниями элементов цепей, ответственных за межмолекулярное взаимодействие в полимере (межцепная теплоемкость).

Величину α можно оценить из уравнения Баркера [18] $\alpha^2 E = 15 \text{ Н} (\text{м}^2 \cdot \text{К}^2)$, где E — модуль упругости.

В свою очередь величина K_t также связана с модулем упругости E [19]: $K_t = E/3(1-2\nu)$.

Для оценки C использована концепция, предложенная Хираи и Эйрингом, согласно которой теплоемкость при постоянном давлении C_p является суммой двух вкладов [20]: $C_p = C_p^k + C_p^n$, где C_p^k — вклад, обусловленный колебаниями решетки (для аморфных полимеров термин «решетка» понимается согласно трактовке, предложенной в работе [14]); C_p^n — вклад, обусловленный образованием полостей.

Величина C^k определяется по уравнению $C^k = 3k/V_a$ [14], где k — постоянная Больцмана.

Величину C^n определяем из уравнения [19] $C^n = R \frac{V_0}{V_n} \left(\frac{\varepsilon_h}{RT} \right) e^{-\varepsilon_h/RT}$, где

R — газовая постоянная; V_0 — мольный объем макромолекул; V_n — мольный объем полостей; ε_h — мольный избыток энергии в ситуации, когда полости отсутствуют.

Отношение V_0/V_n обычно составляет 5–6 [20] и в дальнейших расчетах привято равным пяти. Величину ε_h можно оценить исходя из значений T_c [9]. Что касается члена $e^{-\varepsilon_h/RT}$, то он представляет собой величину

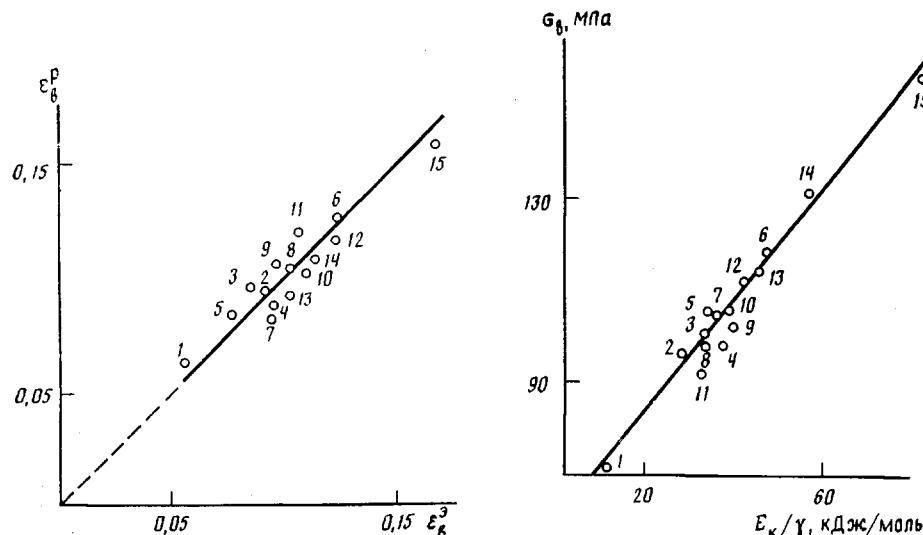


Рис. 2

Рис. 2. Сравнение теоретически рассчитанных ε_b^P и экспериментально определенных ε_b^E значений деформации вынужденной эластичности

Рис. 3

Рис. 3

Рис. 3. Зависимость σ_b от отношения E_k/γ

общего свободного объема. Расчет C^n дает завышенные значения ε_b . Поэтому в дальнейших расчетах вместо общего свободного объема, равного $e^{-\varepsilon_b/kT}$, была использована f_s . Физически эта замена оправдана, поскольку по определению C — теплоемкость, обусловленная колебаниями элементов цепей, ответственных за межмолекулярное взаимодействие. В процессе вынужденной эластичности такими колебаниями будут переходы сегментов из одного квазиравновесного положения в другое, поэтому есть основания рассматривать C^n как теплоемкость, обусловленную только теми полостями, которые позволяют подобный переход. Величину модуля упругости можно оценить по рассчитанным значениям E_k [21].

Таким образом, изложенные соображения и формулы дают возможность предложить методику расчета ε_b , исходя только из химического строения повторяющегося звена полимера. На рис. 2 дано сопоставление расчетных и экспериментальных значений ε_b , из которого видно, что между ними наблюдается хорошее соответствие.

Энергетический барьер, преодолеваемый в элементарном акте деформации в области вынужденной эластичности, тем больше, чем выше E_k и тем меньше, чем выше ангармонизм межмолекулярных связей. Поэтому следует ожидать корреляции между σ_b и отношением E_k/γ . Действительно, из рис. 3 следует, что такая корреляция имеет место, что позволяет определять σ_b , исходя из известных значений E_k и γ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Argon A. S. // Philos. Mag. 1973. V. 28. № 4. P. 839.
2. Hirai N., Eyring H. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. № 5. P. 810.
3. Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7.
4. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. С. 205.
5. Песчанская Н. Н., Берштейн В. А., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
6. Липатов Ю. С., Привалко В. П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1517.
7. Boyer R. F., Kumler P. L. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 2. P. 461.
8. Matsuoka S., Bair H. E., Bearder S. S., Kern H. E., Ryan J. T. // Polymer Engng Sci. 1978. V. 18. № 14. P. 1073.
9. Boyer R. F. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1973. V. 7. № 3. P. 487.
10. Липатов Ю. С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 332.
11. Argon A. S., Bessonov M. I. // Philos. Mag. 1977. V. 35. № 4. P. 917.

12. Синани А. Б., Степанов В. А. // Механика композитных материалов. 1981. № 1. С. 109.
13. Kisbenyi M., Birch M. W., Hodgkinson J. M., Williams J. G. // Polymer. 1979. V. 20. № 10. P. 1289.
14. Wada Y., Itani A., Nishi T., Nagai S. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 1. P. 201.
15. Маккленток Ф., Аргон С. Деформация и разрушение материалов. М., 1970. С. 204.
16. Абдульманов Р. Р., Веггеренъ В. И., Воробьев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1830.
17. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. С. 250.
18. Barker R. F. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 11. P. 4234.
19. Andersson O. L. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 2. P. 533.
20. Wunderlich B. // J. Chem. Phys. 1960. V. 64. № 8. P. 1052.
21. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Шогенов В. Н. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 32.

Кабардино-Балкарский государственный
университет

Поступила в редакцию
10.VI.1988

V. N. Shogenov, G. V. Kozlov, A. K. Mikitaev

**PREDICTION OF PARAMETERS OF FORCED ELASTICITY
OF RIGID POLYMERS**

S u m m a r y

An increase of the strain of forced elasticity of rigid polymers with increase of rigidity of macromolecules has been observed. The value of the limit of forced elasticity depends both on the cohesion energy of the unstrained polymer and on the Grüneisen parameter. The method of prediction of main parameters of forced elasticity of rigid polymers is proposed.