

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ СТАТИСТИКИ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА КИНЕТИКУ РАЗРУШЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1994 г. В. И. Веттегрен*, С. В. Бронников**, И. И. Иброгимов*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 24.11.93 г.

Исследованы температурные зависимости прочности $\sigma(T)$ ориентированных полимеров при постоянной скорости нагружения в диапазоне температур от 80 К до температуры плавления. Обнаружено, что при определенных температурах T_1 и T_b наблюдаются отклонения от пропорциональной зависимости $\sigma(T)$, вытекающей из уравнения Журкова. Одновременно исследованы зависимости теплового расширения контурной длины регулярных последовательностей конформеров в макромолекулах. Найдено, что величина коэффициента теплового расширения длины таких последовательностей скачкообразно изменяется при T_1 и T_b . На этом основании отклонения от пропорциональной зависимости $\sigma(T)$ объяснены изменением статистики определенных мод фундаментальных колебаний макромолекул от квантовой (Бозе-Эйнштейна) до классической (Больцмана). По экспериментальным значениям T_1 и T_b вычислены максимальные частоты молекулярных колебаний, которые вносят основной вклад в температурную зависимость прочности.

ВВЕДЕНИЕ

В результате систематических исследований разрушения твердых тел С.Н. Журковым было предложено эмпирическое уравнение, связывающее долговечность (время до разрушения) τ с величиной разрушающего напряжения σ и температурой T [1, 2]

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

где $\tau_0 = (10^{-12} - 10^{-14})$ с, U_0 – энергия активации разрушения при $\sigma = 0$, γ – активационный объем разрушения, k – постоянная Больцмана.

Как следует из уравнения (1), зависимость разрушающего напряжения в режиме одноосного разрушения (предела прочности) от температуры при фиксированном времени до разрушения ($\tau = \text{const}$) имеет вид

$$\sigma = \sigma(T \rightarrow 0) - \eta T. \quad (2)$$

Здесь $\sigma(T \rightarrow 0) = U_0/\gamma$, а $\eta = \partial\sigma/\partial T = (k/\gamma)\ln(\tau/\tau_0)$ – температурный коэффициент прочности.

Пропорциональное изменение прочности от температуры $\sigma(T)$ часто наблюдали для ориентированных полимерных материалов различного химического строения в широких диапазонах температур [1 - 6]. Однако в последние годы появились данные [6 - 11], показывающие, что отклонения от уравнения (2) наблюдаются при некоторых характерных температурах, обозна-

ченных в работах [9 - 11] как T_1 и T_b . Детальные исследования отклонений от пропорциональной зависимости $\sigma(T)$ были впервые выполнены для ориентированных волокон ПА-6, ПИ и бора [7 - 11]. Авторы этих работ объяснили обнаруженные отклонения изменением классической статистики Больцмана фундаментальных колебаний молекул на квантовую статистику Бозе-Эйнштейна при понижении температуры в области $T < T_1$.

Для учета изменения статистики, согласно теории, развитой в работе [12], уравнение (2) следует модифицировать путем введения в него функции $F(\theta/T)$, где θ – термодинамическая температура Дебая, следующим образом:

$$\sigma = \sigma(T \rightarrow 0) - \eta F\left(\frac{\theta}{T}\right). \quad (3)$$

Допуская, что θ – подгоночный параметр, авторы работ [6 - 11] смогли описать температурную зависимость прочности в области низких температур $T < T_1$. Полученный результат был истолкован как прямое доказательство справедливости предположения о том, что причиной отклонения от зависимости (2) при $T < T_1$ является изменение статистики фундаментальных колебаний.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований, начатых в работах [9 - 11]. В ней изучаются отклонения от уравнения (2) в области как низких ($T < T_1$), так и высоких ($T > T_b$)

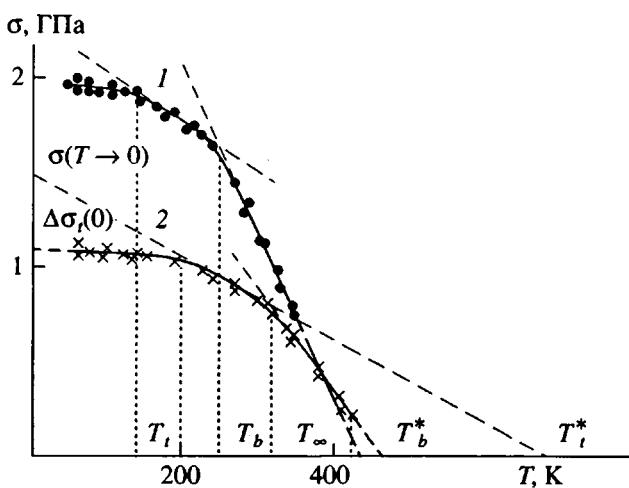
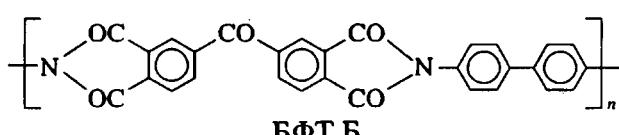
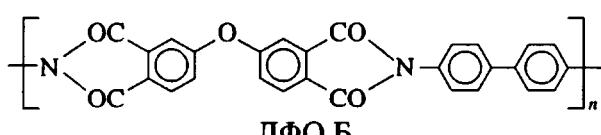
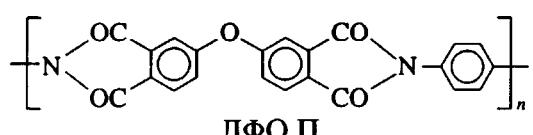
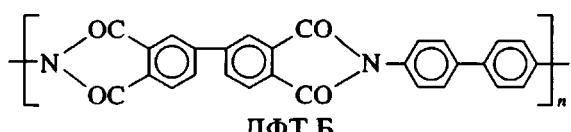
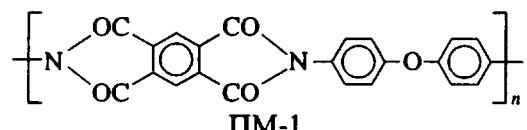


Рис. 1. Температурная зависимость прочности волокон ПА-6 (1) и ПЭ (2).

температур для высокоориентированных полимеров различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали высокоориентированные волокна линейных полимеров: ПЭ, ПЭТФ, ПП, ПА-6, ПА-610, ПОМ, ПК, ПВС, ПЭО, ПАН; ароматических ПА: полифенилентерефталамид (**ПФТА**), полиамидобензимидазол (**ПАБИ**); а также ПИ следующего химического строения:



Выбор в качестве объектов исследования высокоориентированных образцов обусловлен

желанием избежать влияния на результаты измерений дополнительной ориентацией в ходе растяжения образцов при механических испытаниях.

Измерения прочности проводили с использованием разрывной машины УМИВ-3, а также лабораторного устройства, описанного в работе [2], в интервале от 80 К до температуры плавления в режиме постоянной скорости растяжения. Время до разрушения ($\tau = \text{const}$) определяли по методике [2]. Чтобы убедиться в достоверности существования отклонений от уравнения (2), каждую точку на зависимостях $\sigma(T)$ получали путем усреднения не менее 10 испытаний; некоторые точки в областях $T < T_c$ и $T > T_b$ получали в результате усреднения 100 и более испытаний.

Спектроскопические исследования указанных полимеров, приготовленных в виде пленок, с целью определения теплофизических характеристик выполняли с использованием ИК-спектрофотометров DS-403G и "Specord-IR75", а также спектрофотометра комбинационного рассеяния "Ramalog-5" в том же диапазоне температур. Погрешность определения частоты максимума полос регулярности не превышала 0.2 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные зависимости $\sigma(T)$ для ПА-6 и ПЭ. Видно, что при $T < T_g$, прочность нелинейно уменьшается с повышением температуры; в областях $T_g < T < T_b$ и $T > T_b$ прочность меняется пропорционально температуре. Однако при $T > T_b$ растет величина температурного коэффициента η .

Таким образом, в соответствии с литературными данными [6 - 11] и приведенными результатами, экспериментальные зависимости $\sigma(T)$ могут быть описаны уравнением Журкова в форме (1) или (2) только в области $T > T_c$, при условии, что активационные параметры U_0 и γ изменяются при $T \approx T_b$. В области низких температур ($T < T_c$) уравнение Журкова оказывается несправедливым. Далее будет показано, что сложный характер зависимости $\sigma(T)$ обусловлен изменением статистики фундаментальных колебаний. Учет этого факта позволит использовать уравнение (3) с постоянными значениями активационных параметров U_0 и γ для описания экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$ во всем исследованном диапазоне температур.

Обычная трудность, встречающаяся на этом пути, заключается в том, что функция $F(\theta/T)$ определяется особенностями спектра колебаний твердых тел и по этой причине не имеет общего аналитического вида. Однако можно воспользоваться тем, что она связана с теплофизическими характеристиками материала. Так, например, функция $F(\theta/T)$ связана с линейным расширением ϵ , вызванным фундаментальными колебаниями

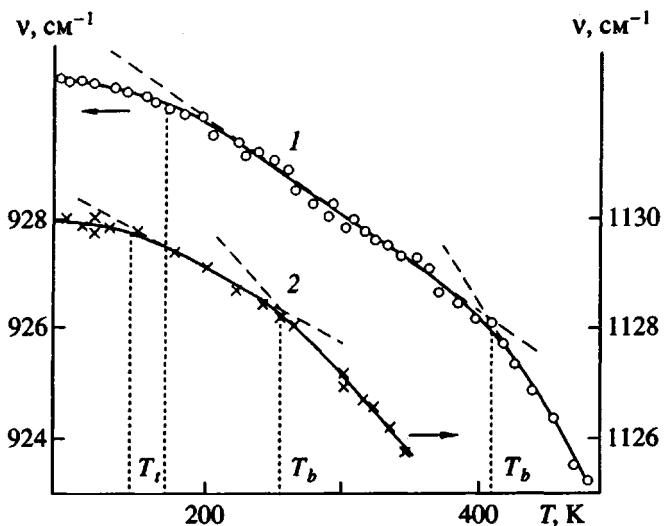


Рис. 2. Температурная зависимость максимума поглощения полос регулярности для ПА-6 (1) и ПЭ (2).

(не только тепловыми, но и нулевыми), следующим образом [13]:

$$F\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{\epsilon}{\beta_c}, \quad (4)$$

где β_c – постоянное (классическое) значение линейного коэффициента теплового расширения при $T \geq \theta/3$. Используя выражение (4), из соотношения (3) получим уравнение, связывающее прочность с линейным расширением

$$\sigma = \sigma(T \rightarrow 0) - \eta \frac{\epsilon}{\beta_c}. \quad (5)$$

Расширение полимеров обусловлено удлинением химических связей, изменением расстояния между макромолекулами и увеличением концентрации "дырок" при повышении температуры [14]. Точная оценка вклада каждого из указанных инкрементов в величину ϵ затруднительна, в связи с чем в настоящей работе ограничивались лишь измерениями параметров ϵ и β_c , соответствующих химическим связям основного скелета макромолекул. Для этого использовали явление смещения максимума полос регулярности в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния полимеров при изменении температуры.

В работе [15] было показано, что смещение максимума полос регулярности, параметр Грюнайзена G_i , которых нечувствителен к изменению межмолекулярных сил, связано с тепловым расширением ϵ контурной длины последовательностей регулярно чередующихся конформеров вследствие увеличения равновесных значений валентных углов и связей основного скелета. Ве-

личина смещения максимума полосы $\Delta\nu(T)$ связана с ϵ уравнением

$$\begin{aligned} \Delta\nu(T) &= \nu(T) - \nu(T \rightarrow 0) = -G_i\nu(T \rightarrow 0)\epsilon(T) = \\ &= -G_i\nu(T \rightarrow 0)\beta_c F\left(\frac{\theta}{T}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\nu(T)$ – частота максимума полосы регулярности при температуре T ; $\nu(T \rightarrow 0)$ – значение частоты, полученное экстраполяцией зависимости $\nu(T)$ к $T=0$ в области $T \geq \theta/3$; β_c – коэффициент теплового расширения при $T \geq \theta/3$.

Типичные зависимости частот максимума полос регулярности от температуры $\nu(T)$ для ПА-6 и ПЭ показаны на рис. 2. Обращает на себя внимание то, что зависимости $\nu(T)$ напоминают зависимости $\sigma(T)$. Как и прочность, при $T < T_i$ частота нелинейно уменьшается с ростом температуры, а при $T > T_i$ экспериментальные точки укладываются на прямые линии, угол наклона которых увеличивается при $T \approx T_b$. Как следует из уравнения (6), увеличение угла наклона $d\nu/dT$ с повышением температуры вызвано изменением статистики фундаментальных колебаний молекул. Действительно, при $T \geq \theta/3$ $F(\theta/T) = 1$ и частота уменьшается пропорционально температуре ($d\nu/dT \approx \text{const}$); при $T < \theta/3$ значение $F(\theta/T)$ уменьшается при понижении температуры, и при $T \rightarrow 0$ $F(\theta/T) \rightarrow 0$. По этой причине и $d\nu/dT \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Комбинируя выражения (5) и (6), получим

$$\sigma(T) = C_1 + C_2\nu(T), \quad (7)$$

где C_1 и C_2 – параметры, не зависящие от температуры:

$$\begin{aligned} C_1 &\equiv U_0/\gamma - k\ln(\tau/\tau_0)/G_i\beta_c\gamma, \\ C_2 &\equiv k\ln(\tau/\tau_0)/G_i\nu(T \rightarrow 0)\beta_c\gamma. \end{aligned}$$

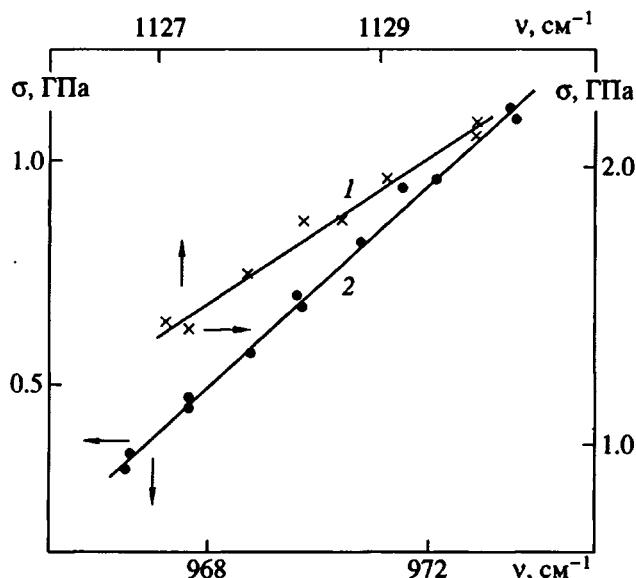


Рис. 3. Сопоставление прочности с положением максимума поглощения полос регулярности для ПЭ (1) и ПЭТФ (2).

Справедливость уравнения (7) подтверждается результатами, приведенными на рис. 3. Видно, что σ и ν изменяются пропорционально друг другу, в том числе и в областях $T < T_b$ и $T > T_b$. Полученный результат, по нашему мнению, является доказательством предположения, что отклонение от уравнения (2) при $T \leq T_b$ и $T \geq T_b$ обусловлены изменением статистики фундаментальных колебаний.*

Пропорциональность между σ и ν , предсказываемая уравнением (6) и подтвержденная экспериментально, позволяет связать прочность с частотами и параметрами Грюнайзена мод фундаментальных колебаний. Для этого, следуя работе [14], будем определять величину расширения ϵ как частную производную свободной энергии F по напряжению S

$$\epsilon = -\frac{\partial F}{\partial S}. \quad (8)$$

В квазигармоническом приближении F связана с температурой известным уравнением [14, 16]

$$F = U_L + kT \sum_{l,m} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu_{l,m}}{kT} \right) \right] + \sum_{l,m} \frac{h\nu_{l,m}}{2}, \quad (9)$$

где U_L – энергия взаимодействия атомов, а $\nu_{l,m}$ – частоты фундаментальных колебаний атомов. Индекс l нумерует моды фундаментальных колебаний (т.е. степени свободы), а индекс m – колеба-

ния каждой моды. Подставив выражение (9) в уравнение (8), получим

$$\epsilon = -\sum_{l,m} S^T G_{l,m} \frac{h\nu_{l,m}}{2} - \sum_{l,m} S^T G_{l,m} \frac{h \exp \nu_{l,m}}{\exp \frac{h\nu_{l,m}}{kT} - 1} \quad (10)$$

(S^T – изотермическая сжимаемость, $G_{l,m} = -\partial \ln \nu_{l,m} / \partial \ln V$ – составляющая тензора параметра Грюнайзена, V – объем).

Для удобства дальнейших вычислений предположим, что все параметры Грюнайзена внутри l -й моды одинаковы, т.е. $G_{l,m} = G_l$ и учтем, что $\sum_m \nu_{l,m} \approx k \theta_l / 2$ [13], где θ_l – модовая температура

Дебая, определяемая по максимальной частоте l -й моды колебаний $\nu_{l,\max}$: $\theta_l \equiv h\nu_{l,\max} / k$. Тогда выражение (10) может быть переписано следующим образом:

$$\epsilon = -S^T \sum_l G_l \left[\frac{k\theta_l}{4} + \sum_m \frac{h \exp \frac{h\nu_{l,m}}{kT}}{\exp \frac{h\nu_{l,m}}{kT} - 1} \right]. \quad (11)$$

Дифференцируя выражение (11) по температуре, получим уравнение для коэффициента теплового расширения

$$\beta = -\frac{S^T}{V} \sum_l G_l C_l(T), \quad (12)$$

где C_l – вклад в теплоемкость l -й моды колебаний

$$C_l = \sum_m \left(\frac{h\nu_{l,m}}{kT} \right)^2 \frac{\exp \frac{h\nu_{l,m}}{kT}}{\left(\exp \frac{h\nu_{l,m}}{kT} - 1 \right)^2}. \quad (13)$$

Функция, описываемая выражением (13), обладает следующими свойствами: $C_l \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$; $C_l = kT/\theta_l$ (для невырожденных колебаний) при $T \approx \theta_l/3$ и $C_l = k$ при $T > \theta_l/3$. Поэтому при $T > \theta_l/3$ (θ – термодинамическая температура Дебая полимера) для всех мод колебаний $C_l = k$, и выражение (12) приобретает известный вид [14]

$$\beta_c = -CS^T G/V. \quad (14)$$

Здесь $G = \sum_l G_l$ – термодинамический параметр Грюнайзена, $C = \sum_l C_l$ – классическая теплоемкость полимера при $T > \theta_l/3$.

Подставив выражения (12) и (14) в формулу (5), получим уравнение, связывающее прочность

с модовыми температурами Дебая и параметрами Грюнайзена

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{k}{\gamma CG} \sum_l G_l \frac{\theta_l}{4} \ln \frac{\tau}{\tau_0} - \frac{k}{\gamma CG} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \sum_l G_l \int_0^\tau C_l(T) dT. \quad (15)$$

Третье слагаемое в уравнении (15) связывает прочность с вкладами различных мод фундаментальных колебаний в теплоемкость, а второе – с вкладами нулевых колебаний в туннельные процессы разрыва связей между атомами.

Рассмотрим следствия, вытекающие из выражения (15).

1. Экспериментальные исследования фундаментальных колебаний с использованием спектроскопических методов (ИК-спектроскопия, а также спектроскопии комбинационного и нейтронного рассеяния) показывают, что максимальные частоты колебаний v_{max} молекул, содержащих атомы водорода, составляют 2800 - 3800 см⁻¹. Следовательно, термодинамическая температура Дебая для полимеров составляет $\theta = hv_{max} = 4000 - 5400$ К, а термодинамическая характеристическая температура $T = \theta/3 = 1300 - 1800$ К, как правило, превышает температуру существования полимеров в твердом состоянии. Поэтому при анализе теплophysical и механических свойств полимеров необходимо учитывать, что статистика фундаментальных колебаний подчиняется квантовой формуле Бозе-Эйнштейна. По этой причине для описания кинетики разрушения полимеров следует использовать не классические уравнения (1) или (2), а уравнения (3) или (15), учитывающие квантовую статистику фундаментальных колебаний.

2. Для линейных полимеров максимальные частоты мод фундаментальных колебаний различаются на 50, 100 см⁻¹ и более, а соответствующие им модовые температуры Дебая – на 70, 140°С и более. Столь существенное различие модовых температур делает возможным определить величину вкладов каждой из мод фундаментальных колебаний в прочность.

С этой целью разложим все имеющиеся в теле моды v_1, v_2, \dots, v_n и соответствующие им модовые характеристические температуры T_1, T_2, \dots, T_n в ряды по мере возрастания их величины. Рассмотрим следующие случаи.

Пусть $T < T_1$. Тогда в соответствии с описанными выше свойствами модовых вкладов в теплоемкость имеем $\partial\sigma/\partial T \rightarrow 0$.

Пусть $T_2 < T < T_3$. Тогда $C_1 = C_2 \approx k$ и $\eta = k(G_1 + G_2)\ln(\tau/\tau_0)/\gamma CG$.

Пусть $T_1 < T < T_2$. Тогда $C_1 \approx k$, все остальные вклады $C_i = 0$, а $\eta = \partial\sigma/\partial T \approx kG_1\ln(\tau/\tau_0)/\gamma CG$.

Видно, что по мере увеличения характеристических температур T_1, T_2, \dots, T_n , температурный коэффициент прочности возрастает на величину $kG_1\ln(\tau/\tau_0)/\gamma CG$.

Эти примеры позволяют объяснить изменения температурного коэффициента прочности при температурах T_1 и T_2 (рис. 1) увеличением вклада i -й и b -й мод фундаментальных колебаний.

Оценим максимальные частоты этих мод, используя приближенные равенства

$$v_i = \frac{k\theta_i}{h} \approx \frac{3kT_i}{h}, \quad (16)$$

$$v_b = \frac{k\theta_b}{h} \approx \frac{3kT_b}{h}.$$

Вычисления показали, что найденные таким способом значения v_i и v_b совпадают с максимальной частотой мод фундаментальных колебаний скелета макромолекул, которые можно определить из спектров неупругого рассеяния нейтронов [17 - 19] или при помощи теоретических расчетов [20 - 23]. Так, для ПЭ значение v_i совпало с частотой крутильных, а v_b – деформационных

Сопоставление значений частот v_i и v_b , определенных различными методами

| Поли- мер | $v_i, \text{ см}^{-1}$ | | | | $v_b, \text{ см}^{-1}$ | | |
|--------------|------------------------|------|------|-----------|------------------------|------|-----------|
| | (16) | (21) | (23) | [17 - 23] | (16) | (21) | [17 - 23] |
| ПЭ | 310 | 300 | 290 | 320 | 530 | 530 | 520 |
| ПЭТФ | 360 | 380 | 380 | 404 | 800 | 820 | 819 |
| ПА-6 | 370 | 350 | 350 | 345 | 850 | 830 | 835 |
| ПП | 330 | 320 | 320 | 315 | 560 | 570 | 570 |
| ПК | 430 | 420 | 400 | 404 | 1050 | 1040 | 1036 |
| ПА-610 | 430 | 420 | 420 | 420 | 660 | 680 | 680 |
| ПВС | 430 | 420 | 420 | 410 | 780 | 840 | 835 |
| ПАН | 590 | 570 | 570 | 565 | 800 | 810 | 800 |
| ПЭО | 330 | 390 | 370 | 380 | 530 | 560 | 540 |
| ПОМ | 440 | 460 | 460 | 470 | 800 | 840 | 844 |
| ПФТА | 420 | 450 | 400 | 404 | 1200 | 1300 | 1178 |
| ПАБИ | 420 | 380 | 400 | 404 | 1200 | 1200 | 1178 |
| ПМ-1 | 600 | 620 | 610 | 606 | 1200 | 1300 | 1149 |
| ДФТ Б | 890 | 780 | 800 | 800 | 1400 | 1200 | 1346 |
| ДФО П | 780 | 800 | 850 | 800 | 1310 | 1350 | 1309 |
| ДФО Б | 850 | 860 | 800 | 800 | 1400 | 1500 | 1346 |
| БФТ Б | 890 | 800 | 800 | 800 | 1400 | 1400 | 1346 |

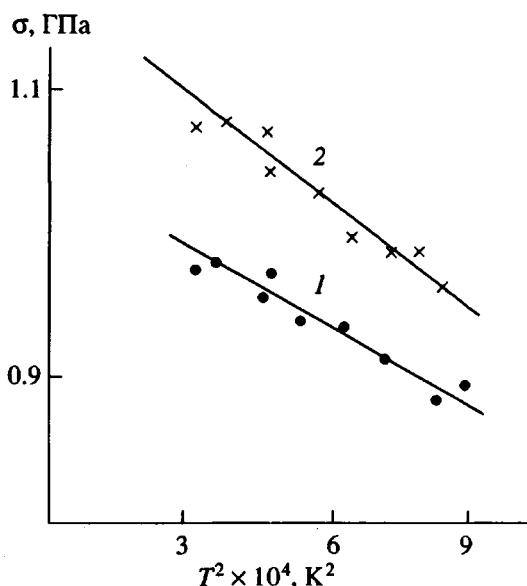


Рис. 4. Зависимость прочности от квадрата температуры в области $T \leq T_c$ для ПЭТФ (1) и ПА-6 (2).

колебаний скелета макромолекул. Для ПП v_i соответствует максимальной частоте симметричных, а v_b – антисимметричных колебаний валентного угла $-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$. Для полиэфиров частоты v_i и v_b соответствуют колебаниям бензольного кольца, а для ПИ – колебаниям бензольного кольца, смешанным с колебаниями имидного цикла (таблица).

В рамках такого объяснения температурный коэффициент прочности в определенных диапазонах температур принимает следующие значения:

$$\begin{aligned} T < T_c, \quad \eta = 0, \\ T_c < T < T_b, \quad \eta_i = \frac{kG_i}{CG} \frac{\ln(\tau/\tau_0)}{\gamma}, \\ T_b < T < T_n, \quad \eta_{i+b} = \frac{k(G_i + G_b)}{CG} \frac{\ln(\tau/\tau_0)}{\gamma}. \end{aligned} \quad (17)$$

Уравнения (17) адекватно отражают закономерности изменения прочности на рис. 1. Следовательно, формулы (17) показывают, что моды колебаний с максимальной частотой v_i и v_b вносят определенный вклад в кинетику разрушения линейных полимеров. Попытаемся убедиться в справедливости данного вывода другим путем.

С этой целью вновь обратимся к уравнению (15). При $T \rightarrow 0$ оно приобретает вид

$$\sigma(0) = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{k \ln(\tau/\tau_0)}{\gamma CG} \sum_i G_i \frac{\theta_i}{4}. \quad (18)$$

Уменьшение прочности по сравнению с классическим значением $\sigma(T \rightarrow 0) = U_0/\gamma$, определяемым по формуле (2), обусловлено туннельными (“безактивационными”) разрывами межатомных связей [7, 8].

Выражение (18) позволяет определить величину вклада различных мод фундаментальных колебаний в величину прочности при $T = 0$. Например, уменьшение прочности с учетом вклада колебаний v_i можно вычислить, согласно формулам (2), (16) и (17), следующим образом:

$$\Delta\sigma_i(0) = \sigma(T \rightarrow 0) - \sigma(0) \approx \eta_i \frac{\theta_i}{4}, \quad (19)$$

а с учетом вклада колебаний v_i и v_b –

$$\Delta\sigma_{i+b}(0) = \sigma(T \rightarrow 0) - \sigma(0) \quad \eta_{i+b} \approx \frac{\theta_i + \theta_b}{4}. \quad (20)$$

Значения $\Delta\sigma_i(0)$ и $\Delta\sigma_{i+b}(0)$ могут быть определены также графически из экспериментально измеренных зависимостей $\sigma(T)$. С этой целью экстраполируем зависимость $\sigma(T)$ в областях $T < T_c$ и $T_c < T < T_b$ до пересечения с осью ординат (рис. 1). Величина отрезка, отсекаемого от оси ординат, согласно выражению (19), равна $\Delta\sigma_i(0)$. Аналогично, величина отрезка между продолжением прямой $\sigma(T)$ при $T > T_b$ и зависимости $\sigma(T)$ при $T < T_c$ до $T = 0$ равна, согласно уравнению (20), $\Delta\sigma_{i+b}(0)$. Измерив $\Delta\sigma_i(0)$, $\Delta\sigma_{i+b}(0)$, η_i и η_{i+b} , получаем возможность еще одной оценки v_i и v_b .

$$\begin{aligned} v_i &\approx \frac{4k\Delta\sigma_i(0)}{h\eta_i}, \\ v_b &\approx \frac{4k\Delta\sigma_{i+b}(0)}{h\eta_{i+b}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Вычисленные с помощью соотношений (21) значения v_i и v_b приведены в таблице.

Наконец, значение v_i может быть определено еще одним способом. Из предложенного выше объяснения вытекает, что изменение η при $T < T_c$ обусловлено изменением статистики колебаний моды, максимальная частота которой v_i . Согласно работам [13, 14], для одномодового тела в окрестности характеристической температуры T_c

$$\int_0^T C_1(T) dT \approx \frac{kT^2}{\theta_i}. \quad (22)$$

Подставив выражение (22) в формулу (15), получим уравнение для описания зависимости $\sigma(T)$ в области $T \leq T_c$,

$$\sigma(T) = \sigma(0) - \frac{kG_i}{\gamma CG} \frac{T^2}{\theta_i} = \eta_i \frac{T^2}{\theta_i}. \quad (23)$$

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости прочности от температуры в коорди-

натах $\sigma - T^2$ в области $T \leq T_b$, в соответствии с уравнением (23). Видно, что опытные точки укладываются на прямые линии. Значения θ_i , найденные из наклона прямых, позволили найти $v_i = k\theta_i/h$ (таблица).

Из таблицы видно, что значения частот v_i и v_b , определенные тремя различными способами, совпадают. По нашему мнению, этот результат может служить доказательством справедливости утверждения: статистика фундаментальных колебаний v_i и v_b задает температурную зависимость прочности линейных полимеров.

Вновь вернемся к экспериментальным данным, изображенными на рис. 1. Видно, что в диапазонах $T_i < T < T_b$ и $T > T_b$ прочность изменяется пропорционально температуре. Если изменения кинетики разрушения выполнены в ограниченной области температур, попадающей в один из указанных интервалов, то зависимость $\sigma(T)$ может быть описана уравнением (2). Входящие в него эмпирические параметры U_0 и γ не могут быть идентифицированы с энергией активации и активационным объемом разрушения, поскольку, наряду с термоактивационными разрывами межатомных связей, в указанных диапазонах температур в кинетику разрушения дают вклад и тунNELьные переходы. Поэтому представляет интерес выяснить физический смысл активационных параметров в указанных диапазонах температур.

Если для описания экспериментальных данных в области $T_i < T < T_b$ использовать уравнения (1) или (2), то, с одной стороны,

$$\eta_i = \frac{k \ln(\tau/\tau_0)}{\gamma_i}, \quad (24)$$

а с другой – из уравнения (7) следует

$$\eta_i = \frac{k \ln(\tau/\tau_0)}{G_i \gamma \beta_c} \frac{\partial v}{\partial T}. \quad (25)$$

Комбинируя уравнения (0), (11), (12), (24) и (25), получим

$$\gamma_i = \frac{\beta_c}{\beta_i}, \quad (26)$$

где β_i – коэффициент теплового расширения в интервале $T_i < T < T_b$. Аналогично, используя уравнение (2) для описания зависимости $\sigma(T)$ в области $T > T_b$, имеем

$$\eta_b = \frac{k \ln(\tau/\tau_0)}{\gamma_b}. \quad (27)$$

Комбинируя выражения (10), (11), (25) и (26), получим

$$\gamma_b = \frac{\beta_c}{\beta_b}, \quad (28)$$

где β_b – коэффициент теплового расширения в области $T > T_b$. Из формул (26) и (28) следует

$$\gamma_i \beta_i = \gamma_b \beta_b = \gamma \beta_c = \text{const}. \quad (29)$$

Соотношение (29) позволяет также связать параметр γ с величиной $\beta(T)$: $\gamma = \text{const}/\beta T$, где константа не зависит от температуры¹.

Перейдем к определению энергии активации U_0 .

Рассмотрим область $T_i < T < T_b$, где существует лишь вклад колебательной моды v_i . В этом случае уравнение (15) удобно преобразовать к виду

$$\sigma(T) = \frac{U_{0i}}{\gamma_i} - \frac{k \ln(\tau/\tau_0)}{\gamma_i \beta_i} T,$$

где U_{0i} определяется выражением

$$U_{0i} = U_0 \frac{\beta_c}{\beta_i}. \quad (30)$$

Экстраполируя прямую $\sigma(T)$ до пересечения с осью абсцисс, в точке T_i^* получаем $U_{0i} = kT_i^* \ln(\tau/\tau_0)$.

Рассмотрим область $T > T_b$. В этом диапазоне температур в зависимость $\sigma(T)$ основной вклад вносят моды v_i и v_b , а уравнение (15) можно записать следующим образом:

$$\sigma = \frac{U_{0b}}{\gamma_b} - \frac{k \ln(\tau/\tau_0)}{\gamma_b \beta_b} T.$$

Здесь U_{0b} определяется выражением

$$U_{0b} = U_0 \frac{\beta_c}{\beta_b}. \quad (31)$$

Графически значение U_{0b} можно получить, экстраполируя прямую $\sigma(T)$ в области $T > T_b$ до пересечения с осью температур в точке T_b^* . Тогда $U_{0b} = kT_b^* \ln(\tau/\tau_0)$.

Из выражений (30) и (31) следует, что эффективное значение энергии активации U_{0i} на каждом i -м участке зависимости $\sigma(T)$ связано с величиной коэффициента теплового расширения на этом участке β_i уравнением

$$U_{0i} = U_0 \frac{\beta_c}{\beta_i}.$$

Очевидно, что все значения U_{0i} больше U_0 , поскольку $\beta_c > \beta_i$.

Как отмечалось выше, термодинамическая характеристическая температура полимеров Θ превышает предельную температуру их существования, и при анализе физических характеристи-

¹ Интересно, что полученная зависимость имеет тот же вид, что и предложенное ранее Журковым выражение для γ : $\gamma = Ck/\beta E$, где k – коэффициент перенапряжений, E – модуль Юнга при $T \rightarrow 0$.

тик полимеров следует принимать во внимание квантовую статистику фундаментальных колебаний. Поэтому нельзя определить истинное значение энергии активации U_0 в ее классическом понимании, когда все колебательные моды тела описываются статистикой Больцмана. Однако представляет интерес возможность приближенной оценки U_0 .

Из приведенных выше данных следует, что при изменении квантовой статистики на классическую для мод с частотами ν_i и ν_b температурный коэффициент прочности увеличивается, а эффективная энергия активации уменьшается. Проведем через последнюю экспериментальную точку зависимости $\sigma(T)$ перпендикуляр к оси температур, который пересечет ее в точке T_∞ (рис. 1). Очевидно, что продолжение прямой $\sigma(T)$ при $T > \theta/3$ пересечет ось температур в точке $T^* > T_\infty$, однако T_∞ гораздо ближе к T^* , чем к значению T_b^* , полученному экстраполяцией участка $\sigma(T)$ в области $T > T_b$ к оси температур. Следовательно, истинное значение U_0 заключено в интервале между $U_{0\infty} = kT_\infty \ln(\tau/\tau_0)$ и $U_{0b} = kT_b^* \ln(\tau/\tau_0)$. Например, для ПЭ $U_{0\infty} \approx 155$ кДж/моль, а $U_{0b} \approx 115$ кДж/моль. Следовательно, $U_0 \approx 105$ кДж/моль.

В заключение остановимся на обсуждении вопроса, почему U_0 для ПЭ, ПП и ряда других полимеров значительно меньше энергии активации разрыва химических связей в парафинах (≈ 350 кДж/моль). Эта проблема обсуждается в литературе уже около 20 лет [2].

Приведенные выше результаты позволяют связать разницу энергий активации для полиолефинов и парафинов с различием их ММ. Действительно, число нормальных колебаний, в которых принимают участие молекулы, состоящие из N атомов, как известно, равно $3N$. По этой причине количество нормальных колебаний молекул полимеров на 3 - 4 порядка больше, чем молекул парафинов. Из приведенных выше результатов видно, что включение новых мод колебаний приводит к уменьшению эффективного значения энергии активации. Следовательно, наличие большого числа "размороженных" нормальных колебаний может служить причиной уменьшения энергии активации разрыва химических связей.

Таким образом, вследствие того, что область существования полимеров в твердом состоянии значительно ниже их термодинамической характеристической температуры, оказалось возможным оценить величину вклада мод фундаментальных колебаний полимеров в кинетику разрушения. Открывается возможность построения теории разрушающих флуктуаций, основанной на детальном учете взаимодействия нормальных колебаний друг с другом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журков С. Н. // Вестн. АН СССР. 1957. № 11. С. 78.
2. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
3. Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шнейzman В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984.
4. Берштейн В.А. Механогидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.: Наука, 1987.
5. Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978.
6. Веттегренъ В.И., Лазарев С.О., Петров В.А. Физическая основа кинетики разрушения материалов. Л.: ФТИ АН СССР, 1989.
7. Слуцкер А.И., Айдаров Х. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1823.
8. Салганик Р.Л., Слуцкер А.И., Айдаров Х. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362.
9. Бронников С.В., Веттегренъ В.И., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. // Механика композит. материалов. 1983. № 5. С. 920.
10. Бронников С.В., Веттегренъ В.И., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2483.
11. Галь А.Э., Веттегренъ А.И., Перепелкин К.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 615.
12. Салганик Р.Л. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 1. С. 76.
13. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963.
14. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
15. Титенков Л.С., Веттегренъ В.И., Бронников С.В., Зеленев Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 857.
16. Ландау Л.Д., Лишинц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
17. Trevino S., Boutin H. // J. Macromol. Sci. A. 1967. V. 1. № 4. P. 723.
18. Safford G.L., Naumann A.W. // Adv. Polym. Sci. 1967. V. 5. № 1. P. 1.
19. Zerbi G., Piseri L. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 9. P. 3840.
20. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
21. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
22. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982.
23. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.

The Role of Statistics of Normal Vibrations of Macromolecules in Fracture Kinetics of Oriented Polymers

V. I. Vettegren*, S. V. Bronnikov**, and I. I. Ibrogimov*

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The temperature dependences of tensile strength $\sigma(T)$ of oriented polymers were studied under constant loading rate in the temperature range from 80 K to the melting point. It was found that at certain temperatures T_i and T_b , the deviations from the linear dependence corresponding to the Zhurkov durability formula occur. In parallel were studied the dependences of thermal expansion of the contour length of the regular sequences of conformers in macromolecules. It was found that the thermal expansion coefficient of such sequences experiences abrupt change at T_i and T_b . On the basis of this observation, the deviations of $\sigma(T)$ from linearity are explained by the transition from the quantum (Bose) statistics of certain vibrations to the classical Boltzmann statistics. The maximum frequencies of molecular vibrations that predominantly govern the temperature dependence of strength were calculated from the experimental values of T_i and T_b .