

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Е. ГУЛЬ

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПРОЧНОСТЬ
ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ С РАЗВИТОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ
СТРУКТУРОЙ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 IV 1952)

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ В. Е. Гулем, Н. Я. Сидневой и Б. А. Догадкиным было показано, что прочность высокополимеров с развитой пространственной структурой складывается из прочности химических связей и прочности связей межмолекулярного взаимодействия.

Связи между молекулами, осуществленные за счет проявления сил главных химических валентностей, в условиях опыта принимаются стабильными, не зависящими от времени и температуры опыта. Связи межмолекулярного взаимодействия: индукционные, ориентационные, дисперсионные и др. в зависимости от температуры опыта разрушаются и восстанавливаются с большей или меньшей частотой. Последнее обстоятельство обуславливает наличие экспериментально доказанной зависимости деформации от температуры.

При деформации образца высокополимера с развитой пространственной структурой его разрыв происходит тогда, когда часть напряжения σ' , приходящаяся на долю сил главных химических валентностей, окажется больше, чем их суммарная прочность, а доля нагрузки, приходящаяся на силы межмолекулярного взаимодействия, окажется в условиях опыта также достаточно большой, чтобы их разрушить. Часть σ' , приходящаяся на долю сил главных химических валентностей, тем больше, чем меньше противодействия оказывают силы межмолекулярного взаимодействия, которые обычно моделируются в виде вязкого элемента. Противодействие вязкого элемента зависит от скорости деформации и от температуры опыта.

Как известно ⁽²⁾, если рассматривается течение полимера, то при растяжении образца закон Ньютона принимает вид

$$F = \eta \frac{v}{l} S, \quad (1)$$

где v — скорость продольного смещения поперечного сечения образца относительно другого поперечного сечения, находящегося от него на расстоянии l , а η — коэффициент вязкого сопротивления при растяжении, который при постоянстве объема во время деформации равен утроенному значению коэффициента вязкого сопротивления при сдвиге.

Согласно вышеприведенному, аналитическое выражение прочности высокополимеров с развитой пространственной структурой должно иметь вид:

$$P = P_x + \eta \frac{v}{T}, \quad (2)$$

где P — значение прочности высокополимера, P_x — прочность связей главных химических валентностей, разрушающихся при разрыве образца и приходящихся на единицу поперечного сечения.

Я. И. Френкель (3), воспользовавшись уравнением Максвелла, получил зависимость коэффициента вязкости от температуры:

$$\eta = E\tau_0 e^{U/RT}, \quad (3)$$

где E — модуль упругости, τ_0 — период колебания кинетической единицы вокруг среднего положения, U — энергия, которую нужно сообщить покоящейся частице для перехода через потенциальный барьер, отделяющий исходное положение равновесия от соседнего.

Одно из возражений против применения зависимости (3) заключается в недостаточном экспериментальном обосновании уравнения Максвелла. Проверку уравнения Максвелла можно произвести, задавая деформацию, сохраняющуюся постоянной, и определяя через известные промежутки времени напряжение в образце. В результате экспериментальной проверки уравнения Максвелла оказалось, что оно передает только качественно картину деформации упруго-вязких тел (4). Применительно к высокополимерам с развитой пространственной структурой Б. А. Догадкиным, Г. М. Бартевым и М. М. Резниковским (5) была предложена зависимость, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными:

$$\frac{d(\sigma - \sigma_\infty)}{dt} = E_1 \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\tau}, \quad (4)$$

где σ — напряжение в образце через t сек. после начала деформации, ε — деформация, σ_∞ — значение напряжения в состоянии равновесия, τ — время релаксации.

Таким образом, несогласованность уравнения Максвелла с экспериментом является следствием того, что вместо значения $(\sigma - \sigma_\infty)$ Максвелл использовал значение общего напряжения в данный момент времени. Выражение же времени релаксации через отношение коэффициента вязкости к модулю упругости остается в силе.

Подставляя (3) в (2), получаем зависимость прочности от температуры и скорости деформации:

$$P = P_x + E\tau_0 \frac{v}{T} e^{U/RT}. \quad (5)$$

Для сравнения с имеющимися в нашем распоряжении достоверными результатами эксперимента мы рассмотрели зависимость прочности от температуры опыта.

Недавно Б. А. Догадкиным и Д. М. Сандомирским (6) была разработана качественная теория, объясняющая основные особенности разрушения вулканизатов под действием деформирующей силы. Ими был приведен обширный экспериментальный материал, на основании которого была установлена эмпирическая зависимость между прочностью и температурой вида:

$$P = P'_0 e^{U/RT}, \quad (6)$$

где P — сопротивление разрыву в кг/см^2 , R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, P_0^1 и U — константы.

На рис. 1 представлены опытные данные, приведенные в работе Б. А. Догадкина и Д. М. Сандомирского. Из рассмотрения рис. 1 видно, что результаты эксперимента хорошо описываются формулой (6).

Для проверки выведенной нами теоретической зависимости (5) представим ее в виде:

$$\ln(P - P_x) = \ln P_0 v + \frac{U^1}{RT}, \quad (5a)$$

где

$$P_0 = \frac{E}{l} \tau_0.$$

Из рассмотрения данных, приведенных в работе Б. А. Догадкина и Д. М. Сандомирского, видно, что при отсутствии межмолекулярного взаимодействия при температуре 140° среднее значение прочности вулканизатов составляет 17 кг/см^2 , тогда как прочность, определенная при комнатной температуре, порядка $145 \div 155 \text{ кг/см}^2$.

Таким образом, поправка на величину P_x , учитывающую влияние сил главных химических валентностей на прочность, лежит в пределах ошибки опыта. Это становится особенно очевидным, если принять во внимание, что наличие микротрещин в полимере приводит к возникновению локальных перенапряжений. В результате этого экспериментальные значения прочности являются уже заниженными по сравнению с теоретическими величинами. В данном конкретном случае, следовательно, зависимость (5a) можно упростить:

$$\ln P = \ln P_0 v + \frac{U^1}{RT}. \quad (7)$$

В таком виде уравнение (7), выведенное нами теоретически, тождественно эмпирическому уравнению Б. А. Догадкина и Д. М. Сандомирского.

Анализируя уравнение (7), нетрудно убедиться, что увеличение скорости деформации должно приводить к возрастанию свободного члена линейного уравнения, связывающего $\ln P$ и $1/T$. Зависимость между $\ln P$ и $1/T$ для серии опытов, отличающихся скоростью деформации, должна изобразиться серией параллельных прямых, отсекающих на оси ординат тем больший отрезок, чем больше скорость деформации. В пределах температур, характерных для проявления сил межмолекулярного взаимодействия, прочность некристаллизующихся полимеров, согласно уравнению (7), должна быть связана линейной зависимостью с обратной абсолютной температурой. Это хорошо согласуется с экспериментом, представленным на рис. 1.

Экспериментально подтвержден также тот факт, что суммарная энергия активации элементарных актов перехода кинетических эле-

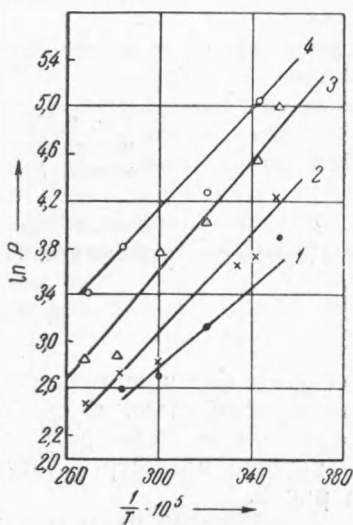


Рис. 1. Зависимость логарифма сопротивления разрыву при от $1/T$ скорости; 1 — $1,3 \text{ мм/мин}$; 2 — $10,3$; 3 — 100 ; 4 — 1000 (по Б. А. Догадкину и Д. М. Сандомирскому)

ментов структуры из одного положения в другое не зависит от скорости деформации. Однако это справедливо, повидимому, не при всех скоростях. Мы не считаем возможным использовать экспериментальные данные зависимости прочности от температуры при определении значения U .

На значения сопротивления разрыву, помимо прочностей химических связей и связей межмолекулярного взаимодействия, оказывают влияние неоднородное распределение напряжений в образце, эффекты ориентации звеньев цепных молекул и условия образования и роста микротрещин.

Б. А. Догадкиным и Д. М. Сандомирским была приведена также экспериментальная зависимость логарифма прочности от логарифма скорости деформации (см. рис. 2).

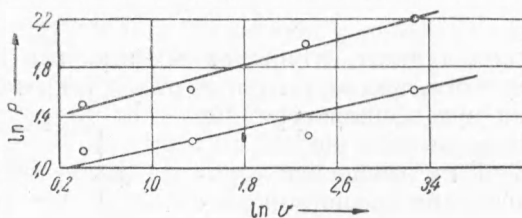


Рис. 2. Зависимость логарифма сопротивления разрыву от логарифма скорости растяжения: 1 — 20°; 2 — 80° (по Б. А. Догадкину и Д. М. Сандомирскому)

Переписав уравнение (7) в виде

$$\ln P = \ln v + \left(\frac{1}{RT} + \ln P_0 \right), \quad (8)$$

получаем соотношение, согласно которому $\ln P$ и $\ln v$ связаны линейной зависимостью, а свободный член уравнения (8) уменьшается с возрастанием температуры. Все характерные свойства зависимости (8) хорошо иллюстрируются экспериментом, изображенным графически на рис. 2.

Разобранный нами механизм разрыва высокополимеров с развитой пространственной структурой относится к идеализированному случаю некристаллизующегося и однородного материала. Очевидно, что кристаллизация, ориентация и структурная неоднородность материала (7) вносят свои коррективы в развиваемые представления о прочности, но обсуждение этих явлений выходит за рамки разбираемого в данной статье вопроса.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Гуль, Н. Я. Сиднева и Б. А. Догадкин, Колл. журн., 13, 6, 422 (1951). ² В. А. Каргин и Т. И. Соколова, ЖФХ, 2³, 5, 540 (1949). ³ Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, 1947, стр. 48. ⁴ С. И. Соколов, Строение и физико-механические свойства каучука, коллагена и производных целлюлозы, 1937. ⁵ Б. А. Догадкин, Г. М. Бартенев и М. М. Резниковский, Колл. журн., 11, 5 (1949). ⁶ Б. А. Догадкин и Д. М. Сандомирский, там же, 13, 4 (1951). ⁷ Г. М. Бартенев, ДАН, 82, № 1, 49 (1952).