

# Взаимосвязь характеристик обратимых термических и силовых деформаций в твердых телах различной структуры

© Л.А. Лайус\*, А.И. Слуцкер, И.В. Гофман\*, В.Л. Гиляров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 августа 2003 г.)

Измерены коэффициенты обратимого термического расширения (КТР) при вариации растягивающей нагрузки и модули упругости при вариации температуры для твердых тел различной структуры: металлы, ориентированные жесткоцепные полимеры, ориентированный гибкоцепной полимер (полиэтилен в расстеклованном состоянии). Для разных объектов модули упругости значительно (на порядки) различаются по величине, а КТР — не только по величине, но и по знаку. Установлено, что для каждого объекта значения силовой производной КТР и температурной производной обратного модуля упругости оказываются близкими. Близость значений указанных двух параметров соответствует общему смыслу, не зависящему от специфики различных твердых тел. Проведены расчеты различных механизмов температурно-силового поведения тел различной структуры, результаты которых удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33064).

## 1. Введение

Обратимые термическое и силовое деформирование твердых тел выступают как явления, вызванные действием различных факторов.

Обратимую термическую деформацию (термическое расширение) вызывает изменение температуры тела ( $T$ ), ее характеризует коэффициент термического расширения (КТР):  $\alpha = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ , где  $\partial \varepsilon = \frac{\partial l}{l}$  — относительное изменение размера тела.

Обратимая силовая деформация (упругая деформация) вызывается изменением механического напряжения ( $\sigma$ ) и характеризуется модулем упругости  $E = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}$  или обратной величиной — упругой податливостью  $E^{-1} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma}$ .

Величины  $\alpha$  и  $E^{-1}$  имеют разную размерность ( $K^{-1}$  и  $Pa^{-1}$ ), что не позволяет проводить их количественное сравнение для данного тела.

В то же время и КТР, и  $E^{-1}$  для данного тела не являются постоянными величинами и сами зависят как от напряжения, так и от температуры. Если выделить силовую зависимость КТР, т.е.  $\alpha(\sigma)$ , и температурную зависимость модуля упругости, т.е.  $E^{-1}(T)$ , то получим

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \sigma} = \frac{\partial(E^{-1})}{\partial T} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \sigma \partial T}. \quad (1)$$

Таким образом силовая производная КТР и температурная производная обратного модуля упругости имеют одинаковую размерность ( $Pa^{-1} \cdot K^{-1}$ ) и совпадают по величине (своеобразный „инвариант“). Соотношения (1) носят общий характер, что предписывает их выполнение для любых твердых тел.

В то же время тела различной структуры характеризуются значительным разнообразием механизмов термического расширения и упругого деформирования, величин и даже знаков коэффициентов термического расширения, величин модуля упругости.

Имеется много данных по температурной зависимости модуля упругости низкомолекулярных кристаллических тел (главным образом металлов) [1] и полимеров [2]. Имеются отдельные работы по силовой зависимости КТР металлов [3,4], позволяющие проверить выполнение соотношения (1). Данные по силовой зависимости КТР полимеров (а именно полимеры демонстрируют случаи отрицательных КТР) фактически отсутствуют.

Задачами настоящей работы являлось измерение температурных деформаций при вариации нагрузки и силовых деформаций при вариации температуры для образцов металлов и полимеров; сравнение силовых производных КТР с температурными производными модуля упругости; объяснение соотношения этих экспериментально полученных производных на основе рассмотрения различных механизмов термического расширения и упругого деформирования тел различной структуры.

## 2. Методика измерений и объекты исследования

Измерения как температурной, так и силовой деформации проводились на образцах стержневидной формы с длиной рабочей части 100 мм. Деформация образцов регистрировалась с точностью 3  $\mu m$ . Температура устанавли-

## Характеристики термической и силовой деформации

Объект		$\alpha, \text{K}^{-1}$ при 293 К $\sigma = 0$	$E, \text{Pa}$ при 293 К	$\Delta\alpha/\Delta\sigma,$ $\text{Pa}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta(E^{-1})/\Delta T,$ $\text{Pa}^{-1} \text{K}^{-1}$	Расчет
						$\Delta\alpha/\Delta\sigma = \Delta(E^{-1})/\Delta T,$ $\text{Pa}^{-1} \text{K}^{-1}$
Металлы	сталь	$1.12 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{11}$	$0.9 \cdot 10^{-15}$	$2.7 \cdot 10^{-15}$	$(0.6-1.3) \cdot 10^{-15}$
	медь [4,5]	$1.65 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{11}$	$2.9 \cdot 10^{-15}$	$3.1 \cdot 10^{-15}$	
Полимеры	ПМ	$-0.66 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{-15}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$\sim 5 \cdot 10^{-15}$
	К-49	$-0.53 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-15}$	
	СВМ	$-0.75 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$4 \cdot 10^{-15}$	
	ПЭ	$-34 \cdot 10^{-5}$	$0.7 \cdot 10^9$	$0.6 \cdot 10^{-11}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	

ливалась с точностью 0.5 К. Величина растягивающего напряжения устанавливалась с точностью 2%.

Для определения силовой зависимости КТР образцы нагружались рядом значений напряжения при исходной температуре, при каждом значении напряжения проводилось нагревание образца, при ряде температур измерялась термическая деформация.

Для определения температурной зависимости модуля упругости образцы термостатировались при ряде температур, при каждой температуре производилось нагружение образцов и измерялась силовая деформация при ряде напряжений.

Диапазоны измерения температуры и напряжения были выбраны достаточно малыми, такими, что как температурные, так и силовые деформации являлись практически полностью обратимыми (т.е. пластические и усадочные деформации отсутствовали).

В качестве объектов исследования были выбраны образцы металла и полимеров.

**Металл.** Проволока диаметром 0.4 мм из высокоупругой стали; обладает положительным КТР.

**Полимеры.** Высокоориентированные волокна диаметром 10–12 мкм жесткоцепных полимеров: поли-4,4'-оксифениленпиромеллитимида (ПМ), полипарафенилентерефталамида — Кевлар-49 (К-49) и полиамидобензимидазола (СВМ). Эти волокна имели отрицательный КТР в направлении вдоль оси.

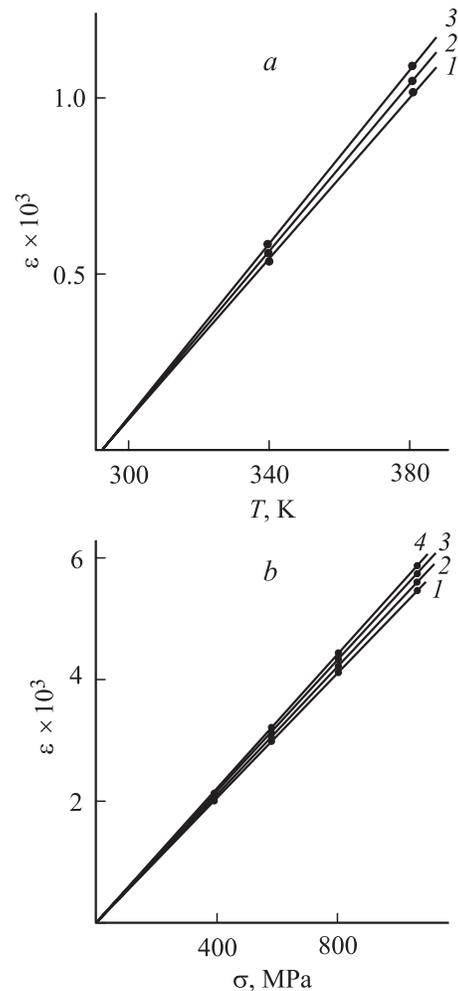
Ориентированные стержни диаметром ~ 1 мм из жесткоцепного полимера-полиэтилена (ПЭ) имели большой отрицательный КТР в направлении вдоль оси.

### 3. Результаты и их обсуждение

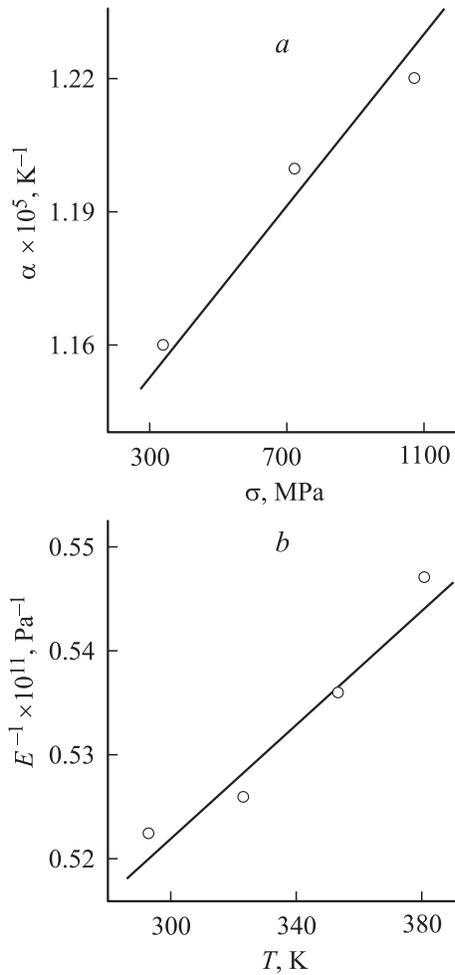
3.1. Металл. Обратимые деформации стальной проволоки показаны на рис. 1: термические деформации при различных растягивающих напряжениях (рис. 1, а) и силовые деформации при различных температурах (рис. 1, б). Термические деформации положительны (т.е. имеет место обычное термическое расширение). Видно, что приложение к образцу растягивающей нагрузки увеличивает термическое расширение (рис. 1, а),

а повышение температуры приводит к увеличению упругого растяжения (рис. 1, б).

И температурные, и силовые зависимости деформации близки к линейным. Наклоны этих зависимостей дают значения КТР  $\alpha = \Delta\varepsilon/\Delta T$  при разных  $\sigma$  и значения



**Рис. 1.** Температурные (а) и силовые (б) обратимые деформации стальной проволоки. Растягивающее напряжение  $\sigma$ : 1 — 303, 2 — 730, 3 — 1090 МПа (а). Температура  $T$ : 1 — 293, 2 — 323, 3 — 353, 4 — 381 К (б).



**Рис. 2.** Силовая зависимость КТР (а) и температурная зависимость обратного модуля упругости (b) для стальной проволоки.

обратного модуля  $E^{-1} = \Delta\varepsilon/\Delta\sigma$  при разных  $T$ . Полученные зависимости  $\alpha(\sigma)$  и  $E^{-1}(T)$  представлены на рис. 2, а и b. Из линейной аппроксимации этих зависимостей находим значения  $\Delta\alpha/\Delta\sigma$  и  $\Delta(E^{-1})/\Delta T$ , которые приведены в таблице. Там же даны значения  $\alpha$  при  $T = 293$  К и  $\sigma = 0$  и  $E$  при  $T = 293$  К. Кроме того, в таблице приведены эти же характеристики для другого металла — меди из данных [4,5].

Из таблицы видно, что значения  $\Delta\alpha/\Delta\sigma$  и  $\Delta(E^{-1})/\Delta T$  действительно достаточно близки между собой (особенно для меди). Некоторое расхождение значений этих отношений для стали можно отнести к погрешностям измерений, поскольку, как видно из рис. 1, влияние  $\sigma$  на  $\varepsilon(T)$  и  $T$  на  $\varepsilon(\sigma)$  невелико.

Рассмотрим механизм, приводящий к близости  $\Delta\alpha/\Delta\sigma$  и  $\Delta(E^{-1})/\Delta T$  и определяющий величину этих производных для металлов. Доминирующую роль здесь играет ангармонизм межатомного взаимодействия. Именно этот фактор определяет не только само термическое расширение, но и силовую зависимость КТР и термическую зависимость модуля упругости.

В простейшей модели твердого тела — двухатомной молекуле с ангармонической связью — потенциал взаимодействия приближенно имеет вид

$$U(r) \approx -D + \frac{1}{2} f (r - a)^2 - \frac{1}{3} g (r - a)^3, \quad (2)$$

где  $D$  — энергия диссоциации,  $f$  — коэффициент линейной упругости,  $g$  — коэффициент ангармоничности,  $a$  — равновесное расстояние между атомами.

Из (2) следует [6], что модуль упругости

$$E \approx \frac{f}{a}, \quad (3)$$

$$\alpha \approx \frac{gk}{f^2 a}, \quad (4)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

При растяжении ангармонической связи на величину  $\Delta l$  происходит изменение (уменьшение) жесткости связи — коэффициента  $f$

$$f \approx f_0 \left( 1 - \frac{2g}{f_0} \Delta l \right), \quad (5)$$

где  $f_0$  — исходное значение  $f$  (при  $\Delta l = 0$ ).

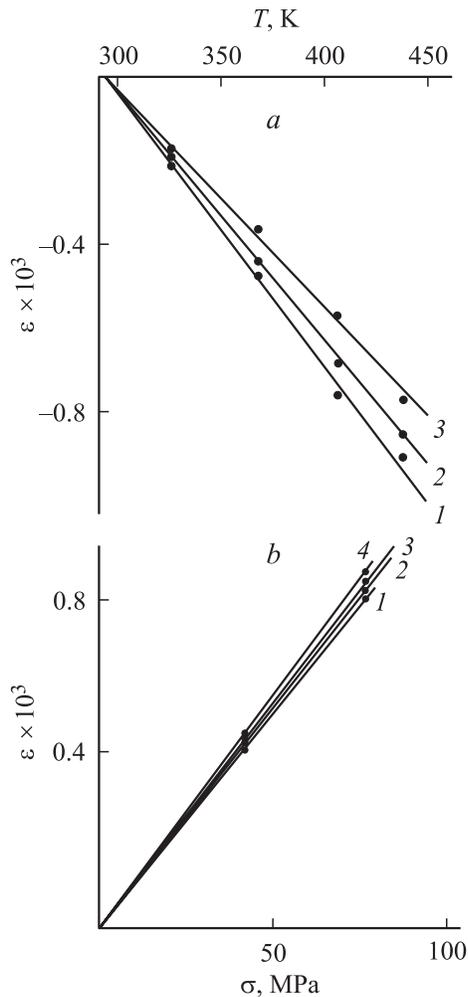
Тогда из (3) и (4) для малых  $\Delta l$  получаем

$$\alpha \approx \alpha_0 \left( 1 + 4 \frac{\alpha_0 E_0 a^2}{k} \cdot \Delta l \right), \quad (6)$$

$$E^{-1} \approx E_0^{-1} \left( 1 + 2 \frac{\alpha_0 E_0 a^2}{k} \cdot \Delta l \right), \quad (7)$$

$$\alpha_0 = \frac{gk}{f_0^2 a}, \quad E_0 = \frac{f_0}{a}.$$

Выражения (6) и (7) показывают, что и КТР, и модуль упругости зависят от растяжения связи, которое может вызывать как действие силы (напряжение  $\sigma$ ), так и нагревание (термическое расширение). Таким образом, каждая из рассматриваемых характеристик —  $\alpha$  и  $E$  — зависит и от  $\sigma$ , и от  $T$ . Поэтому при нагревании нагруженного тела (когда измеряется зависимость КТР от нагрузки) величина деформации определяется не только собственно термическим расширением, но имеет и силовую компоненту, обусловленную температурным изменением модуля упругости. Соответственно при нагружении нагретого тела (когда измеряется зависимость модуля упругости от температуры) величина деформации определяется не только собственно упругим растяжением, но имеет и компоненту термического расширения, связанную с силовым изменением КТР. Таким образом, КТР и модуль упругости, определяемые как производные от деформации по температуре и по напряжению соответственно, оказываются более сложными характеристиками.



**Рис. 3.** Температурные (а) и силовые (б) продольные обратимые деформации ориентированного жесткоцепного полимера — полиимида ПМ. Растягивающее напряжение  $\sigma$ : 1 — 2, 2 — 126, 3 — 253 МПа (а). Температура  $T$ : 1 — 293, 2 — 323, 3 — 353, 4 — 381 К (б).

Учет комбинированного характера растяжения связи на основе выражений для силовой составляющей  $\Delta l_\sigma = a(E^{-1})\Delta\sigma$  и термической составляющей  $\Delta l_T = a\alpha\Delta T$  приводит к соотношению

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\sigma} = \frac{\Delta(E^{-1})}{\Delta T} \approx 6 \frac{\alpha_0^2}{k} a^3. \quad (8)$$

Итак, рассмотрение двухатомной модели подтвердило справедливость общего выражения (1) — равенства „перекрестных“ производных.

Проведем количественную оценку величины „инварианта“. Из таблицы берем значения  $\alpha_0 \approx (1.1-1.6) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .  $a^3 \approx V_a$  (объем атома);  $V_a \approx \frac{A}{N_A \cdot \rho}$ , где  $A$  — атомная масса,  $\rho$  — плотность,  $N_A$  — число Авогадро. Для Fe и Cu  $V_a \approx 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ .

Тогда из (8) получаем

$$6 \frac{\alpha_0^2}{k} a^3 \approx (0.6-1.3) \cdot 10^{-15} \text{ Pa}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Можно констатировать, что расчет на основе весьма грубой модели твердого тела дал количественный результат, достаточно близкий к экспериментальным.

Итак, для низкомолекулярных тел с обычным положительным КТР имеется объяснение „инварианта“ на основе ангармонизма межатомного взаимодействия.

3.2. Жесткоцепные ориентированные полимеры. К жесткоцепным относятся полимеры, скелеты молекул которых содержат кольцевые группы, что препятствует конформационным переходам и тем самым сохраняет распрямленное состояние цепных молекул в полимерном теле. В ориентированных полимерах оси цепных молекул расположены в направлениях, близких к оси ориентации полимерного тела (оси волокна).

В настоящей работе измерения КТР и модуля упругости производились в продольном направлении при приложении растягивающей нагрузки вдоль оси волокон.

Обратимые продольные деформации одного из ориентированных жесткоцепных полимеров — полиимида МП — показаны на рис. 3: термические деформации при разных растягивающих напряжениях и силовые деформации при разных температурах.

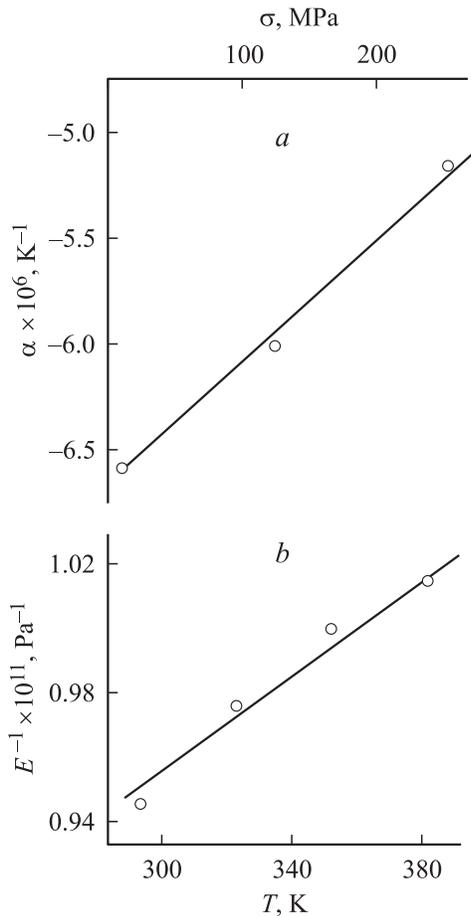
Из рис. 3, а прежде всего видно, что продольное термическое расширение волокна является отрицательным. Растягивающая нагрузка уменьшает абсолютную величину отрицательного расширения (сокращения).

Силовая деформация волокна положительна (рис. 3, б). Повышение температуры приводит к возрастанию силовой деформации.

Следовательно, если силовая деформация и ее изменение с температурой являются такими же по характеру, как и для металлов, то термическая деформация и зависимость ее абсолютной величины от нагрузки имеют противоположный по сравнению с металлами знак (ср. рис. 3 и 1). Зависимости на рис. 3 близки к линейным. По наклонам графиков на рис. 3, а находим КТР  $\alpha = \Delta\epsilon/\Delta T$  при разных  $\sigma$ , а из рис. 3, б — значения модуля упругости  $E = \Delta\sigma/\Delta\epsilon$  при разных  $T$ . Значения  $\alpha$  при  $\sigma = 0$  и  $E$  при  $T = 293 \text{ K}$  приведены в таблице. Видно, что значение  $E$  у ПМ по величине близко к значениям  $E$  у металлов, но имеет обратный знак.

Найденные зависимости  $\alpha(\sigma)$  и  $E^{-1}(T)$  показаны на рис. 4. По наклонам линейных аппроксимаций этих зависимостей находим значения  $\Delta\alpha/\Delta\sigma$  и  $\Delta(E^{-1})/\Delta T$ , приведенные в таблице.

Результаты подобных измерений на других ориентированных жесткоцепных полимерах — К-49 и СВМ — также приведены в таблице. Видно, что полученные значения каждой из величин ( $\alpha$ ,  $E$ ,  $\Delta\alpha/\Delta\sigma$  и  $\Delta(E^{-1})/\Delta T$ ) для разных жесткоцепных полимеров близки друг к другу.



**Рис. 4.** Силовая зависимость продольного КТР (*a*) и температурная зависимость обратного продольного модуля упругости (*b*) для полиимида ПМ.

Обращаем внимание на основной результат: близость значений  $\Delta\alpha/\Delta\sigma$  и  $\Delta(E^{-1})/\Delta T$ , что и в случае, когда КТР отрицательны, соответствует общему выражению (1).

Рассмотрим механизм, приводящий к данному соотношению для жесткоцепных полимеров. Этот механизм связан с особенностями молекулярной динамики в таких полимерах, что приводит прежде всего к отрицательному продольному КТР. Скелет цепных молекул в полимерах обладает высокой продольной жесткостью, обусловленной жесткостью ковалентных межатомных связей. Поэтому характеристическая температура продольных колебаний молекул весьма высока (1000–1500 К [2]), и в области комнатных температур продольные колебания практически не возбуждены. Характеристическая температура поперечных колебаний значительно ниже (200–400 К [2]). Именно поперечные колебания и приводят к эффекту, называемому „мембранным“ [7] — сокращению проекции контура скелета молекулы на ее ось, т.е. к сокращению осевой длины молекулы при повышении температуры — отрицательному продольному расширению. Теория отрицательного продольного расширения кристаллов и застеклованных ориентирован-

ных полимеров разработана в [8,9]. Влияние нагружения на КТР в этих расчетах не рассматривалось.

Используя ту же модель, учитывающую поперечные колебания, что и в [9], но с включением продольного напряжения  $\sigma$ , мы пришли к выражению для отрицательной продольной деформации при совместном воздействии на образец температуры и напряжения (с точностью до первого порядка по  $T$  и  $\sigma$ )

$$\begin{aligned} \varepsilon(T, \sigma) \approx & -\frac{1}{3} \frac{k}{f_{\perp} a_{\parallel}} \cdot T + \frac{S_m}{f_{\parallel} a_{\parallel}} \cdot \sigma \\ & + q \cdot \frac{S_m k}{f_{\perp}^2 a_{\parallel}^3} \cdot \sigma \cdot T, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $f_{\parallel}$  и  $f_{\perp}$  — продольная и поперечная жесткость полимерной молекулы,  $S_m$  — поперечное сечение молекулы,  $a_{\parallel}$  — длина межатомной связи в скелете молекулы,  $q$  — коэффициент порядка 1.

Из (9) следуют выражения для продольных КТР и модуля упругости

$$\alpha = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = -\frac{1}{3} \frac{k}{f_{\perp} a_{\parallel}} + q \cdot \frac{S_m k}{f_{\perp}^2 a_{\parallel}^3} \cdot \sigma, \quad (10)$$

$$E^{-1} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma} = \frac{S_m}{f_{\parallel} a_{\parallel}} + q \cdot \frac{S_m k}{f_{\perp}^2 a_{\parallel}^3} \cdot T. \quad (11)$$

Из (10) следует отрицательный знак КТР (при  $\sigma = 0$ ) и уменьшение абсолютной величины  $\alpha$  с ростом  $\sigma$ , что и наблюдается в эксперименте.

Выражение (11) демонстрирует возрастание величины  $E^{-1}$  с ростом температуры, что также наблюдается экспериментально.

Из (10) и (11) видно, что отмеченные свойства КТР и модуля упругости обусловлены именно поперечными колебаниями, о чем свидетельствует присутствие в выражениях коэффициента  $f_{\perp}$  — жесткости поперечных колебаний.

Главное же следствие выражений (10) и (11):

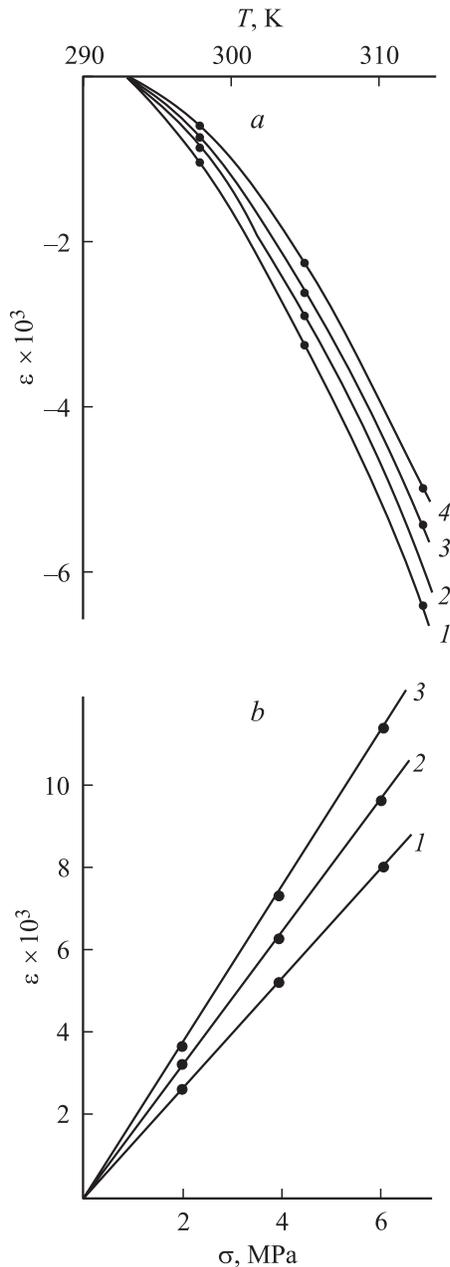
$$\frac{\partial \alpha}{\partial \sigma} = \frac{\partial(E^{-1})}{\partial T} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \sigma \partial T} = q \cdot \frac{S_m k}{f_{\perp}^2 a_{\parallel}^3}, \quad (12)$$

т.е. соответствие рассматриваемых процессов общему выражению (1) („инвариант“).

Проведем количественные оценки.  $f_{\parallel} \approx 400 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  — продольная жесткость скелета карбоцепных молекул [10];  $f_{\perp} \approx 20 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  — поперечная жесткость скелета [10];  $a_{\parallel} \approx 0.13 \text{ nm}$  — проекция С–С связи на ось молекулы [11];  $S_m \approx 0.3 \text{ nm}^2$  [11].

Подставляя указанные значения величин в выражения (10)–(12), получаем: для продольного КТР при  $\sigma = 0$   $\alpha \approx -1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ; для продольного модуля упругости при  $T = 293 \text{ K}$   $E \approx 1.5 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ ; для производных  $d\alpha/d\sigma = d(E^{-1})/dT \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ Pa}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Полученные расчетные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для жесткоцепных полимеров (см. таблицу).



**Рис. 5.** Температурные (а) и силовые (б) продольные обратимые деформации ориентированного гибкоцепного полимера — полиэтилена. Растягивающее напряжение  $\sigma$ : 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20 МПа (а). Температура  $T$ : 1 — 293, 2 — 305, 3 — 311 К (б).

Таким образом, для ориентированных жесткоцепных полимеров с их специфическим отрицательным КТР получено объяснение „инварианта“ на основе анизотропии их молекулярной динамики.

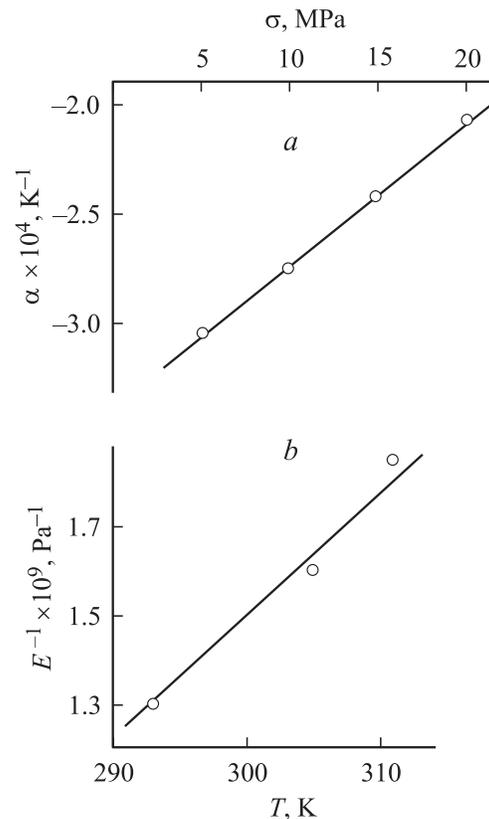
3.3. Гибкоцепной ориентированный полимер-полиэтилен. К гибкоцепным относят полимеры с простыми „одномерными“ скелетами молекул (типа  $-C-C-C-$ ), в которых при расстекловывании может происходить „скручивание“ молекул за счет конформационных переходов [2].

Обратимые продольные деформации ориентированного ПЭ показаны на рис. 5: термические деформации при разных растягивающих напряжениях (а) и силовые деформации при разных температурах (б).

Из рис. 5 видно, что в качественном отношении поведение ПЭ аналогично поведению ориентированных жесткоцепных полимеров. Действительно, продольное термическое расширение и в этом случае является отрицательным, а растягивающая нагрузка так же уменьшает его абсолютную величину (рис. 5, а). Силовая деформация так же возрастает с температурой (рис. 5, б). Однако с количественной стороны имеется значительное отличие от жесткоцепных полимеров — в величинах КТР и модуля упругости (см. далее).

Поскольку, как видно из рис. 5, а, температурные зависимости  $\varepsilon(T)$  нелинейны (такое непостоянство КТР по температуре согласуется с данными для ориентированного ПЭ [12]), для выяснения характера силовой зависимости КТР возьмем значения  $\alpha(\sigma) = \partial\varepsilon/\partial T$  вблизи одной температуры: 300 К. Значение  $\alpha$  при  $\sigma = 0$  приведено в таблице, а зависимость  $\alpha(\sigma)$  показана на рис. 6, а.

Силовые зависимости  $\varepsilon(\sigma)$  близки к линейным (рис. 5, б). Значение модуля упругости  $E = \partial\sigma/\partial\varepsilon$  при  $T = 293$  К приведено в таблице, а зависимость  $E^{-1}(T)$  показана на рис. 6, б.



**Рис. 6.** Силовая зависимость продольного КТР (а) и температурная зависимость обратного продольного модуля упругости (б) для полиэтилена.

По наклонам линейных аппроксимаций зависимостей  $\alpha(\sigma)$  и  $E^{-1}(T)$  на рис. 6, *a* и *b* найдены значения  $\Delta\alpha/\Delta\sigma$  и  $\Delta(E^{-1})/\Delta T$ , которые приведены в таблице.

Данные таблицы демонстрируют удовлетворительную близость значений  $\Delta\alpha/\Delta\sigma$  и  $\Delta(E^{-1})/\Delta T$ , т.е. удовлетворительное выполнение общего соотношения (1) для ПЭ, как это было показано выше для металлов и жесткоцепных полимеров.

В то же время видна резкая количественная разница характеристик ПЭ и жесткоцепных полимеров: отрицательный продольный КТР у ПЭ по абсолютной величине примерно на полтора порядка выше; продольный модуль упругости у ПЭ примерно на 2 порядка ниже; температурно-силовой „инвариант“ ( $\Delta\alpha/\Delta\sigma = \Delta(E^{-1})/\Delta T$ ) у ПЭ примерно на 4 порядка выше.

Указанные различия не позволяют распространить на ПЭ то объяснение, которое было приведено для жесткоцепных полимеров. Действительно, уже катастрофически малое значение модуля упругости ПЭ указывает на то, что силовая деформация не отвечает растяжению скелетных ковалентных связей. Соответственно большую величину отрицательного КТР не представляется возможным описать в рамках мембранного механизма. Очевидно, здесь действует иной механизм и термической, и силовой деформации.

Этим механизмом является конформационный механизм, который заключается в локальных конформационных переходах участков цепной молекулы, изменяющих ее осевую длину — длину проекции контура скелета цепной молекулы на ее ось [13].

Полимерная молекула может быть представлена последовательностью транс-конформеров (распрямленных участков) и гош-конформеров („изогнутых“ участков). Конформеры могут переходить из одного вида в другой, что будет изменять осевую длину молекулы. Эти переходы происходят с преодолением потенциального барьера за счет локальных флуктуаций тепловой энергии [13]. Разница потенциальных энергий конформеров ведет к росту равновесной концентрации гош-конформеров при повышении температуры [13] и тем самым — к отрицательному продольному расширению. Приложение продольной растягивающей нагрузки увеличивает разницу энергий гош- и транс-конформеров, что уменьшает равновесную (при данной температуре) концентрацию гош-конформеров и соответственно ведет к увеличению осевой длины молекул, т.е. к растяжению ориентированного полимерного тела.

Таким образом, термическая и силовая деформации в аморфных (некристаллических) участках расстеклованного ориентированного гибкоцепного полимера происходят по механизму конформационных переходов. Приближенный расчет продольной деформации расстеклованного (т.е. находящегося при температуре, превышающей температуру стеклования) ориентированного полимера вследствие конформационной динамики приведен в [9,14].

В результате получены следующие выражения для рассматриваемых величин.

Продольный КТР

$$\alpha = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta T} \approx -(1-\chi) \frac{\delta l}{l_t} \cdot \frac{1}{kT^2} \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \times \left[\Delta U - \delta l \cdot S_m \sigma \left(\frac{\Delta U}{kT} - 1\right)\right]. \quad (13)$$

Обратный модуль упругости

$$E^{-1} = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta\sigma} \approx (1-\chi) \frac{\delta l}{l_t} \cdot \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \delta l \cdot S_m. \quad (14)$$

Из (13) и (14) следует

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\sigma} = \frac{\partial(E^{-1})}{\partial T} \approx (1-\chi) \frac{\delta l^2 \cdot S_m}{l_t k} \cdot \frac{1}{T^2} \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \left(\frac{\Delta U}{kT} - 1\right), \quad (15)$$

где  $l_t$  — осевая длина транс-конформера,  $\delta l$  — разность осевых длин транс- и гош-конформеров,  $\Delta U$  — исходная разность потенциальных энергий гош- и транс-конформеров,  $S_m$  — площадь поперечного сечения молекулы,  $\chi$  — степень кристалличности (объемная доля кристаллитов).

Таким образом, и в этом случае получено соответствие общему соотношению (1), т.е. равенство производных.

Проведем количественные оценки.

ПЭ является аморфно-кристаллическим полимером. Температура стеклования ПЭ  $\sim 240$  К. При  $T > 240$  К ПЭ расстеклован. В исследованных образцах ориентированного ПЭ  $\chi \approx 0.4$ . Элементарный конформер в ПЭ включает четыре группы  $\text{CH}_2$ . Длина такого транс-конформера составляет  $\sim 0.5$  нм; соответствующего гош-конформера —  $\sim 0.3$  нм. Разность потенциальных энергий гош- и транс-конформеров  $\Delta U_e \approx 2.3 \cdot 10^{-2}$  эВ [2].

Одиночный конформационный переход элементарного конформера в длинной цепной молекуле практически невозможен. Эти переходы осуществляются при участии нескольких (3–4) конформеров [2,13]. Поэтому в расчетах следует принять:  $l_t \approx (1.5-2.0)$  нм;  $\delta l \approx (0.6-0.8)$  нм;  $\Delta U \approx (7-10) \cdot 10^{-2}$  эВ;  $S_m \approx 0.3$  нм<sup>2</sup>.

Тогда из выражений (13)–(15) получаем: при  $\sigma = 0$   $\alpha \approx -20 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>; при  $T = 293$  К  $E \approx 1 \cdot 10^9$  Па;  $\partial\alpha/\partial\sigma = \partial(E^{-1})/\partial T \approx 0.5 \cdot 10^{-11}$  Па<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.

Учитывая сильную приближенность расчетов и погрешности измерений, согласие расчетных и экспериментальных данных (см. таблицу) можно признать вполне удовлетворительным.

## 4. Заключение

Механизмы термического расширения твердых тел разнообразны: вибрационно-ангармонический у низкомолекулярных тел (обусловлен ангармонизмом межатомного взаимодействия); вибрационно-анизотропный

(„мембранный“) у полимерных кристаллов и ориентированных полимеров в стеклообразном состоянии (ангармонизм межатомного взаимодействия здесь не участвует); конформационный у полимеров в расстеклованном состоянии (обусловлен „прыжковой“ флуктуационной динамикой). Поэтому наблюдается разнообразие в величинах (на порядки) и знаках КТР у различных тел.

Также разнообразны и механизмы упругого деформирования тел: силовое растяжение (сжатие) межатомных связей у низкомолекулярных тел, у полимеров в стеклообразном состоянии; конформационные переходы у расстеклованных полимеров. При этом модули упругости во всех случаях положительны, но сильно (на порядки) различаются по величине для разных тел.

Все перечисленные особенности демонстрируются на примерах, рассмотренных в данной работе (см. таблицу).

Результаты работы показали, что при всем разнообразии термического и силового поведения твердых тел в этих процессах во всех случаях можно выявить общие черты: зависимость КТР от механической нагрузки; при этом в одних случаях (металлы) растягивающее напряжение повышает, а в других случаях (полимеры) понижает величину КТР (но отрицательного!); зависимость модуля упругости от температуры; эта зависимость единообразна — модуль уменьшается с ростом температуры; удовлетворительное (с учетом неизбежных погрешностей в измерениях) выполнение равенства температурной и силовой производных:  $\partial\alpha/\partial\sigma = \partial(E^{-1})/\partial T$ , т.е. соответствие общему (по термодинамическому смыслу не зависящему от специфики различных твердых тел) выражению (1).

Результаты проведенных приближенных расчетов находятся в разумном соответствии с экспериментальными данными, что подтверждает и обосновывает представления о различных механизмах термического и силового поведения твердых тел различной структуры.

Значения „инварианта“ ( $\partial\alpha/\partial\sigma = \partial(E^{-1})/\partial T$ ), на порядки различающиеся для разных тел (см. таблицу), в свою очередь отражают разные для тел различной структуры механизмы термической и силовой деформации.

## Список литературы

- [1] Физические величины. Справочник. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [2] Ю.К. Годовский. Теплофизика полимеров. Химия, М. (1982). 280 с.
- [3] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 292 с.
- [4] Н.Ф. Кунин, В.Н. Кунин. ФММ **5**, 1, 173 (1957).
- [5] А. Надои. Пластичность и разрушение твердых тел. Т. 2. Мир, М. (1969). 864 с.
- [6] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ГИТТЛ, М.-Л. (1948). 292 с.
- [7] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **22**, 4, 475 (1952).
- [8] F.C. Chen, C.L. Choy, K. Young. J. Polym. Sci., Polymer Phys. **19**, 12, 2313 (1980).
- [9] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, Л.А. Лайус, И.В. Гофман, Ю.И. Поликарпов. ФТТ **44**, 5, 923 (2002).

- [10] L.R.G. Treloar. Polymer **1**, 95 (1960).
- [11] K. Bunn. Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1939).
- [12] F.C. Chen, C.L. Choy, K. Young. J. Polym. Sci., Polymer Phys. **19**, 2, 335 (1981).
- [13] М.В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР. М.-Л. (1959). 468 с.
- [14] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Л.А. Лайус, И.В. Гофман, Ю.И. Поликарпов, Б.А. Аверкин. В сб.: „Нелинейные проблемы механики и физики деформируемого твердого тела“. Изд-во СПбГУ, СПб (2002). В. 5. 155 с.