

РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ РАЗРЫВЕ ПОЛИМЕРОВ¹

C. Н. Журков, С. А. Абасов

Несмотря на большой фактический материал, накопленный в процессе практического использования полимерных материалов и в опытах, специально поставленных для выяснения фундаментальных вопросов прочности, в данное время еще многие аспекты этой важной проблемы остаются нерешенными.

Достоверно не известен механизм разрыва полимеров и какую роль в нем играют химические и межмолекулярные связи? Какова роль при разрыве механических сил, температуры и времени?

Ряд исследователей придают доминирующее значение межмолекулярным связям и разрыв полимера объясняют взаимным скольжением цепных макромолекул. Другие полагают, что потеря прочности обусловлена разрывом химических связей полимерных молекул. В доказательство правильности того или иного мнения обычно приводятся отдельные факты. В подтверждение разрыва по межмолекулярным связям узывается на малую прочность полимеров по сравнению с величиной химической связи, на влияние ориентации и пластификации на прочность; в доказательство разрыва по химическим связям — на понижение молекулярного веса под действием механических деформаций и др. Однако систематических исследований прочности полимеров до сих пор не проводилось. Отдельные высказывания по этому вопросу часто имеют характер косвенных суждений и ориентировочных гипотез.

В данной работе делается попытка выяснить вопрос о роли химических и межмолекулярных связей при разрыве, используя результаты систематического изучения закономерности температурно-временной зависимости прочности полимеров.

На примере полимерных волокон в работе [1] было показано, что время разрыва τ , величина растягивающего напряжения σ и температура T связаны между собой соотношением

$$\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}, \quad (1)$$

в котором τ_0 , u_0 и γ — постоянные, определяющие прочностные свойства полимера. Эта закономерность хотя и не дает прямого ответа на понимание механизма разрыва, но она все же указывает на физические особенности природы явления.

Во-первых, из этого соотношения видно, что фактор времени является фундаментальной характеристикой прочности.忽орируя время, затрачиваемое на разрушение, нельзя правильно понять основу явления прочности. Во-вторых, оно показывает, что разрыв есть активационный процесс, скорость которого определяется энергией тепловых флуктуаций, измеряемых величиной kT .

¹ Работа доложена на Совещании по прочности полимеров и полимерных материалов. Москва, 16—18 мая 1960 г.

Далее, чтобы разорвать связи, ответственные за прочность полимера, необходимо преодолеть энергетический барьер u_0 , величина которого зависит от природы этих связей. Наконец, уравнение (1) показывает, что имеется определенный механизм, при помощи которого начальный барьер u_0 снижается под действием растягивающих усилий на величину $\gamma\sigma$. Иными словами, чем сильнее напряжено разрываемое тело, тем больше понижается барьер и скорее разрывается полимер.

Из этих общих свойств температурно-временной закономерности следует, что разрыв полимерного вещества под действием внешних сил не есть чисто механическое явление. Тело разрывается тепловыми флуктуациями. Растягивающее напряжение лишь помогает этому флуктуационному процессу, понижая энергетический барьер и делая тем самым процесс разрыва более вероятным. Если принять за основу перечисленные особенности временной и температурной закономерности, то можно решить вопрос о том, какие связи (химические или межмолекулярные) ответственны за прочность полимера. Для этого достаточно определить энергию активации процесса разрушения u_0 и выяснить, зависит ли она от таких факторов, влияющих на прочность, как: пластификация и ориентация. Если барьер u_0 обусловлен химическими связями, то ориентация и пластификация не должны влиять на величину барьера, так как при этом изменяется лишь межмолекулярное взаимодействие. Наоборот, если прочность определяется разрывом межмолекулярных связей, тогда будет иметь место влияние ориентации и пластифицирующих добавок на величину активационного барьера.

В данной работе приводятся результаты опытов, полученных на вискозном, капроновом и полиакрилнитрильном волокнах.

Экспериментальные данные

Влияние пластификатора на прочность. Сравнение временной зависимости прочности пластифицированных и непластифицированных полимеров проводилось на вискозном и капроновом волокнах. Вискозное волокно пластифицировалось в парах воды, капроновое — в парах муравьиной кислоты. Волокна перед опытом длительное время выдерживались в парах пластификатора для установления равновесия и равномерного распределения по объему. Испытание на прочность проводилось при той же упругости пара.

Временная зависимость прочности измерялась при комнатной температуре. Метод измерения, прибор для испытания и волокна были те же, что и в работе [1]. Опыты проводились на нитях, составленных из многих отдельных волокон. На рис. 1 показаны результаты измерений сухого и набухшего (53%) вискозного волокна. Из этих данных видно, что как для непластифицированного, так и пластифицированного волокна оправдывается линейная связь между логарифмом долговечности и напряжением, т. е. выполняется экспоненциальная зависимость

$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma}. \quad (2)$$

Обращает на себя внимание, что при экстраполяции прямые в координатах $\lg \tau = f(\sigma)$ пересекаются в точке на оси ординат. Следовательно, предэкспоненциальный множитель A в уравнении (2) не изменился от пластификации, хотя прочность волокна при этом уменьшилась в 1,5 раза. Введенный пластификатор и связанная с ним потеря прочности волокна, следовательно, учитываются только коэффициентом α .

Подобный же результат получился и для капронового волокна, пластифицированного (25%) муравьиной кислотой при набухании в ее парах (рис. 2). Константа A в этом случае также не изменилась, а падение прочности связано с увеличением коэффициента α . Из этих фактов о постоян-

стве предэкспоненциального множителя в уравнении (2) можно сделать заключение о неизменности энергетического барьера u_0 при пластификации.

Изменение прочности при ориентации. Для опыта были взяты полиакрилнитрильные волокна различной ориентации, полученные в производственных условиях. Одно волокно при формировании из раствора вытягивалось в 17 раз, другое — в 10 раз. Прочность первого волокна благодаря более сильной ориентации на 20% выше второго.

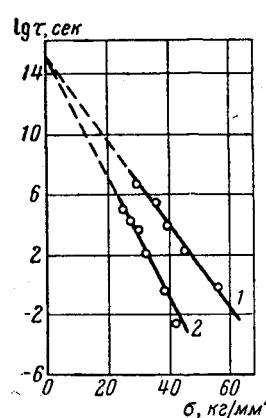


Рис. 1

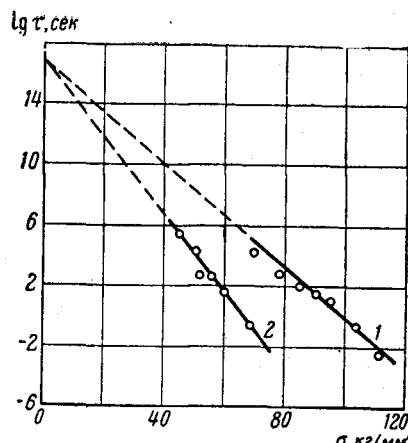


Рис. 2

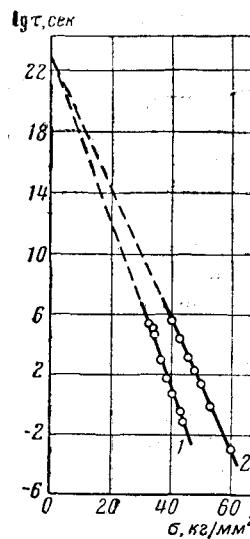


Рис. 3

Рис. 1. Влияние пластификатора на временную зависимость прочности вискозного волокна при комнатной температуре:

1 — сухое, 2 — пластифицированное парами воды (содержание воды 53%)

Рис. 2. Влияние пластификатора на временную зависимость прочности капронового волокна при комнатной температуре:

1 — непластифицированное, 2 — пластифицированное в парах муравьиной кислоты (содержание кислоты 25%)

Рис. 3. Полиакрилнитрильное волокно. Влияние ориентации на временную зависимость прочности при комнатной температуре:

1 — ориентировано при формировании в 10 раз, 2 — в 17 раз

Измерение долговечности этих волокон под нагрузкой проводилось при комнатной температуре. Результаты опытов приведены на рис. 3. Различно ориентированные волокна, как видно, подчиняются экспоненциальной зависимости долговечности от растягивающего напряжения. Значения $lg \tau$ для разных разрывных напряжений укладываются на прямые линии, наклон которых зависит от ориентации: чем сильнее ориентировано волокно, тем меньше наклон, а следовательно, меньше коэффициент α . Этот коэффициент, оказывается, является единственной мерой оценки упрочнения волокна при ориентации, так как константа A в уравнении (2) от ориентации не зависит (прямые при экстраполяции пересекаются на оси ординат).

Обсуждение результатов

Таким образом, изменение прочностных свойств волокон от ориентации и пластификации не связано с величиной предэкспоненты A . Нетрудно показать, что постоянство A означает независимость энергетического барьера u_0 от ориентации и пластификации. Сравнивая общую температурно-временную закономерность (1) с временной зависимостью

прочности при постоянной температуре (2), легко видеть, что $A = \tau_0 e^{u_0/kT}$, а $\alpha = \gamma/kT$. Если A не изменяется при ориентации и пластификации, то это означает, что при постоянном T величина $\tau_0 e^{u_0/kT} = \text{const}$. Это возможно в двух случаях. Либо τ_0 и u_0 взаимосвязаны и изменяются так, что произведение $\tau_0 e^{u_0/kT}$ сохраняется неизмененным, либо τ_0 и u_0 от ориентации и пластификации не зависят и каждая в отдельности остается постоянной.

Чтобы решить, какая из двух возможностей имеет место, необходимы опыты при разной температуре. Это позволит вычислить коэффициенты общей зависимости (1) и сопоставить их друг с другом. С этой целью исследовались два типа капроновых волокон. Одно из них — сильно ориентированное, высокопрочное волокно; другое — слабо ориентированное и менее прочное. Первое измерялось при трех температурах: +80, +20 и -75°, второе при комнатной температуре и -75°.

Полученные данные приведены на рис. 4. Анализ найденных из опыта значений долговечности волокна при разной температуре и напряжении показал применимость общего соотношения $\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}$ как для более, так и для менее ориентированного капрона. Это позволило вычислить коэффициенты τ_0 , u_0 и γ , значения которых даны в табл. 1.

Изменение прочности капроновых волокон при ориентации, как видно, обусловлено только величиной коэффициента γ . Коэффициенты τ_0 и u_0 остались неизмененными, несмотря на большое различие в прочности этих волокон. Ориентация цепных макромолекул изменила их взаимное расположение и межмолекулярные связи между ними, но не повлияла на величину активационного барьера u_0 . Последний оказался не зависящим от межмолекулярного взаимодействия и по порядку величины совпадал с энергией химической связи — 45 ккал/моль.

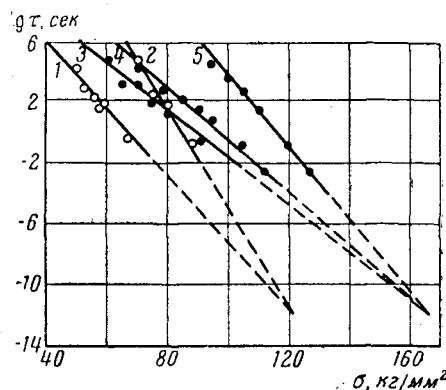


Рис. 4. Температурно-временная зависимость прочности капроновых волокон:
○ — волокно слабо ориентированное; 1 — +20°,
2 — -75°; ● — волокно сильно ориентированное;
3 — +80°, 4 — +20°, 5 — -75°

Таблица 1

Значения τ_0 , u_0 и γ для капроновых волокон

Волокно	τ_0 , [сек]	u_0 , [ккал/моль]	γ , [ккал · мм²/моль · кг]
Сильно ориентированное	$\sim 10^{-12}$	45	0,29
Слабо ориентированное	$\sim 10^{-12}$	45	0,43

Чтобы убедиться, действительно ли константа u_0 однозначно связана с химической структурой полимера и не зависит от истории, т. е. исходных величин прочности, сравнивались прочностные свойства двух гидратцеллюлозных волокон. Одно отечественного производства — кордное, вискозное волокно; другое вискозное волокно французской фирмы Meryl. Эти волокна, полученные в различных технологических условиях, отличаются по величине прочности, эластичности и относительному удлинению при разрыве. Сравнение проводилось на тщательно высушен-

ных волокнах при $+80^\circ$, $+20^\circ$ и -75° . Данные опытов приведены на рис. 5. Пользуясь соотношением, которое, оказалось, хорошо выполняется для обоих типов волокон, были вычислены приведенные в табл. 2 коэффициенты τ_0 , u_0 и γ .

Таблица 2

Значения τ_0 , u_0 и γ для гидратцеллюлозных волокон

Волокно	τ_0 , [сек.]	u_0 , [$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$]	γ , [$\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{мм}^2}$]
Отечественное волокно	$\sim 10^{-13}$	40	0,39
Французское волокно	$\sim 10^{-13}$	40	0,25

Результаты получились подобными ранее найденным в опытах с капроновыми нитями. Энергетический барьер u_0 , определяющий вероятность разрыва гидратцеллюлозных волокон различного происхождения, получился одинаковым, а все изменения прочностных свойств при разных температурах обусловлены изменением структурно-чувствительного коэффициента γ . Таким образом, независимость константы u_0 и, в частном случае, предэкспоненциального множителя A , позволяет сделать заключение о разрыве химических связей полимерных цепей.

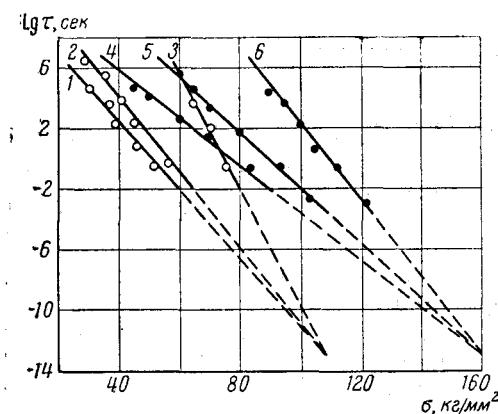


Рис. 5. Температурно-временная зависимость прочности вискозных волокон:

○ — отечественного производства; 1 — $+80^\circ$, 2 — $+20^\circ$, 3 — -75° ; ● — фирмы Meryl; 4 — $+80^\circ$, 5 — $+20^\circ$, 6 — -75°

массовой связи. Однако разрушение этих связей при разрыве в сильной степени зависит от величины механического напряжения. Вероятность процесса, как следует из уравнения (1), определяется величиной $u = u_0 - \gamma\sigma$: чем сильнее тело напряжено, тем меньше величина эффективного барьера u и более вероятен процесс разрыва. С другой стороны, интенсивность падения барьера под действием растягивающих усилий определяется коэффициентом γ , который, как было показано, является чувствительным к изменению структуры (ориентация) и межмолекулярных связей (пластификация): чем меньше коэффициент, тем при прочих равных условиях прочнее полимер. Увеличение межмолекулярных связей при ориентации приводит к уменьшению коэффициента и пропорционально повышает прочность. Понижение межмолекулярного взаимодействия при пластификации увеличивает γ и снижает прочность.

Следовательно, участие межмолекулярных сил в механизме разрыва не прямое, они косвенно воздействуют на прочность через коэффициент γ , при помощи которого вероятность разрыва химических связей при механическом разрушении резко возрастает. Это вовсе не умаляет роль межмолекулярных связей. Наоборот, широко используемые практические

приемы упрочнения полимеров (ориентация, введение наполнителей и др.) основаны на изменении коэффициента γ , а не энергетической константы u_0 . Поэтому выяснение механизма, при помощи которого межмолекулярные связи влияют на вероятность разрыва химических связей, приобретает особое значение. В настоящее время, к сожалению, этот механизм достоверно неизвестен.

Наиболее вероятным, нам кажется, предположить, что благодаря межмолекулярным связям достигается то или иное распределение механических усилий по цепям полимера. С этой точки зрения коэффициент γ является количественной мерой микронеоднородности распределения напряжений. Малая γ , а следовательно, высокая прочность полимера соответствует более равномерной нагрузке полимерных цепей.

Попытка применить температурно-временную закономерность прочности для выяснения механизма разрушения полимеров, предпринятая в данной работе, вскрывает взаимосвязь химических и межмолекулярных сил. Такой подход к решению проблемы прочности, мы полагаем, позволит глубже понять механизм разрыва полимеров. Исследования в этом аспекте должны быть направлены на детальное изучение распада химических связей под нагрузкой и установление зависимости коэффициента γ от структуры полимера.

Выводы

1. Проведены сравнения температурно-временной зависимости прочности неориентированных, ориентированных, непластифицированных и пластифицированных вискозных, капроновых и полиакрилонитрильных волокон.
2. Показано, что во всех случаях оправдывается общая закономерность температурно-временной зависимости прочности: $\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}$.
3. Определены постоянные τ_0 , u_0 и γ , определяющие прочностные свойства волокон.
4. Найдено, что изменение прочности при ориентации и пластификации связано с изменением структурно-чувствительного коэффициента γ .
5. Энергия активации процесса разрыва u_0 не зависит от межмолекулярных связей и остается неизменной как для ориентированных и неориентированных, так и для пластифицированных и непластифицированных волокон.
6. Сделан вывод, что прочность полимеров обусловлена разрывом химических связей. Межмолекулярное взаимодействие влияет на прочность косвенно, через коэффициент γ .

Физико-технический институт
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.

THE ROLE OF CHEMICAL AND INTERMOLECULAR BONDS IN POLYMER RUPTURE

S. N. Zhurkov, S. A. Abasov

Summary

The change in the time-temperature relation of the strength of viscose, capron and polyacrylonitrile fibers has been investigated as function of orientation and plasticization. It has been shown that strengthening of the fibers on orientation and weakening on plasticization is reflected by change in the structure-susceptible coefficient γ in the equation $\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}$. The activation energy of rupture u_0 for fibers of varying strength has been found to be independent of the intermolecular bonds and not to change with orientation and plasticization. From this it has been concluded that the strength of polymer fibers is associated with rupture of chemical bonds. Molecular interaction affects the strength indirectly, through the coefficient γ .