

УДК 541.64:539.3

**ПРОЧНОСТЬ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ СВЯЗИ В ПОЛИИМИДЕ
И ПОЛИКАРБОНАТЕ**

B. M. Воробьев, B. И. Веттегрень

Методом ИК-спектроскопии по смещению собственных частот колебаний вычислен коэффициент перенапряжения на связях β для поликарбоната и полииамида. Показано, что существует линейная зависимость между структурно-чувствительным коэффициентом γ в формуле долговечности $\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma\sigma)/RT$ и коэффициентом β . Рассчитан активационный объем разрушения для полииамида. Его величина близка к объему разрыва одиночной химической связи в скелете полимерной молекулы.

Кинетическая теория прочности рассматривает разрушение, как развивающийся во времени процесс накопления разрывов межатомных связей, характеризующийся скоростью или временем развития процесса до определенной стадии. Зависимость прочности от времени и температуры при статической нагрузке, получившая название статической усталости материала, наблюдалась многими исследователями на разных материалах: стеклах, полимерах, металлах и кристаллах. Исследования, проведенные на твердых телах с различной структурой и характером связей, привели к установлению общих закономерностей, связывающих время с момента приложения нагрузки до его разрушения τ с напряжением σ и температурой опыта T .

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

где τ_0 — постоянная, близкая по величине к периоду тепловых колебаний атомов; U_0 — энергия активации процесса разрушения; γ — структурно-чувствительный коэффициент; R — универсальная газовая постоянная. Величина U_0 , как оказалось, для большого числа полимеров совпадает с энергией активации процесса термодеструкции и не зависит от структуры. Величина τ_0 для всех твердых тел также не зависит от структуры и равна $10^{-12} - 10^{-13}$ сек., что совпадает с периодом тепловых колебаний атомов. Эксперимент показывает, что величиной, зависящей от структуры, является коэффициент γ , который по этой причине получил название структурно-чувствительного коэффициента. Перепишем формулу (1) в следующем виде:

$$k = k_0 \exp - \left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT} \right), \quad (2)$$

где $k = 1/\tau$, $k_0 = 1/\tau_0$.

Эта формула совпадает с соотношением Аррениуса, связывающим константу скорости в реакциях распада межатомных связей в поле механических сил с температурой

$$k = k_0 \exp - \left(\frac{E - \omega f}{RT} \right), \quad (3)$$

где E – энергия активации данного процесса; ω – флуктуационный объем процесса разрушения; f – истинное напряжение на связи.

В кинетической теории предполагается, что найденная опытным путем зависимость (1) не является случайной, а отражает физическую сущность процесса разрушения твердых тел при механическом воздействии. Согласно ей в основе механизма разрушения лежит процесс накопления разрыва межатомных связей под действием термических флуктуаций. Роль механических напряжений в этом случае заключается в том, что они, деформируя межатомные связи, понижают энергию активации их распада. Эти представления были доказаны с помощью прямых физических методов – ИК-спектроскопии, ЭПР, масс-спектрометрии и др. [1–4], которые позволили обнаружить продукты распада межатомных связей в полимерных образцах под нагрузкой и исследовать кинетику их накопления.

В формуле (3) активационный объем должен быть порядка 10^{-18} – 10^{-19} мм^3 , в то время как экспериментальное значение в формуле (2) пре-восходит эту величину в 10–100 раз. Предполагается, что такое различие связано с гетерогенностью строения твердого тела, в результате чего на-грузка по межатомным связям распределяется неравномерно и оказывается на разрываемых связях в 10–100 раз больше номинальной. На этом осно-вании в работах [1, 5] структурно-чувствительный коэффициент γ опре-деляется как произведение

$$\gamma = \omega \beta, \quad (4)$$

где β – коэффициент перенапряжения – величина, показывающая, во сколько раз истинное напряжение на рвущихся связях превосходит приложенное к образцу. Однако до настоящего времени неизвестна величина объема ω для полимида. Между тем знание величины ω позволило бы су-дить о числе межатомных связей, включенных в элементарный процесс разрушения.

Данная работа поставлена как продолжение исследований одного из авторов по определению истинных напряжений на связях в нагруженных полимерах методом ИК-спектроскопии и оценки величины активационного процесса разрушения применительно к жесткоцепным полимерам.

В качестве объектов исследования были выбраны отечественный слабокристаллический полимиид марки ПМ на основе пиromеллитового ангидрида и дифенилол-ового эфира и аморфный поликарбонат (ПК) марки «лекссан» на основе бисфенола А. Это жесткоцепные полимеры с температурой стеклования значительно выше ком-натной, что удобно для исследования из-за отсутствия высокомодульной деформа-ции при комнатной температуре. Исходные пленки имели толщину 40 $\mu\text{м}$ для ПМ и 60 $\mu\text{м}$ для ПК. Для вариации прочности в широких пределах пленки отжигали и ориентировали при высокой температуре. В результате были получены образцы со значениями прочности от 10–90 kГ/мм^2 для ПМ и от 6 до 40 kГ/мм^2 для ПК.

Спектры поглощения записывали при комнатной температуре на спиртофотометрах UR-20 и D, S-403G в поляризованном свете со степенью поляризации 97%. Условия записи: скорость и спектральную ширину щели выбирали так, чтобы обес-печить отсутствие искажений контура полос [6]; спектры записывали под нагруз-кой при помощи специального устройства, описанного в работе [7].

Для определения напряжений на межатомных связях использовали эффект смещения собственных частот межатомных колебаний под дейст-вием механических напряжений. Величина смещения согласно [8] одино-значно связана с напряжением и, следовательно, может быть использова-на для определения его величины. Измерения показали, что частота максимума и форма контура всех полос поглощения изменяются. Эти эффекты малы и, кроме того, полосы весьма сильно наложены друг на друга, что значи-тельно искажает их контур. В результате исследований были отобраны по-лосы с частотами максимума 517 и 603 см^{-1} для ПМ и 1366 см^{-1} для ПК. Для указанных полос учет наложения удалось провести с достаточной точ-ностью приемами, описанными в [9]. На рис. 1 для примера приведена по-лоса поглощения 603 см^{-1} для свободного образца ПМ и того же образца

под растягивающим напряжением 80 кГ/мм^2 . Как видно, под влиянием нагрузки максимум полосы смещается в сторону низких частот на $\sim 0,6 \text{ см}^{-1}$. Одновременно с длинноволновой стороны образуется область частот со сплошным поглощением, простирающимся на величину 20 см^{-1} . При увеличении нагрузки величина смещения максимума и степень деформации контура увеличиваются. При снятии нагрузки положение максимума и форма контура полосы поглощения восстанавливаются. Такие же эффек-

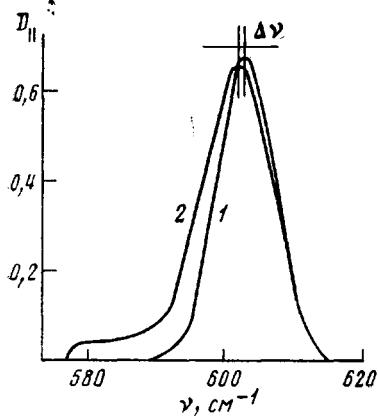


Рис. 1

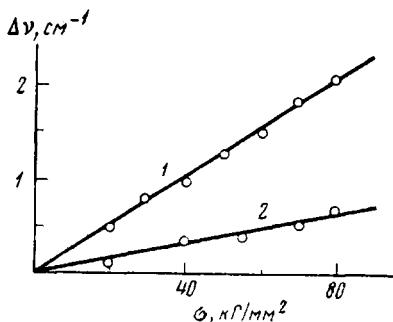


Рис. 2

Рис. 1. Положение и форма полосы поглощения ИК-спектра исходного образца ПМ (1) и образца под действием растягивающей нагрузки 80 кГ/мм^2 (2)

Рис. 2. Зависимость смещения максимума полос поглощения 517 см^{-1} (1) и 603 см^{-1} (2) от напряжения для ПМ; $\alpha \cdot 10^{-2} = 2,6$ (1) и $0,8 \text{ см}^{-1}$ (2)

ты — смещение максимума и деформация контура — наблюдались на полосах 517 и 1366 см^{-1} . Этот эффект был изучен для ряда гибкоцепных полимеров в работах [9, 10]. В них была предложена интерпретация, основанная на неравномерном характере распределения внешней нагрузки по связям. Контур деформированной под действием нагрузки полосы состоит из множества элементарных полос, соответствующих участкам полимерных молекул, находящимся под разными истинными напряжениями. Определяя смещение элементарных полос, можно найти функцию распределения истинных нагрузок по межатомным связям. Для этого необходимо знать связь между смещением частоты и истинным напряжением. Согласно работе [10], в максимуме деформированной полосы поглощают связи, находящиеся главным образом в кристалле. В работе [11] показано, что нагрузка на связях в кристалле с достаточной точностью равна внешней.

Учитывая данные предположения, сопоставим смещение частоты максимума с внешней нагрузкой. Как следует из рис. 2, они подчиняются следующей линейной зависимости:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_0 = \alpha\beta, \quad (5)$$

где α — постоянный коэффициент пропорциональности, не зависящий от структурных особенностей полимеров (ориентации, степени кристалличности) и условий испытания (температуры, времени) [12]. Его величина однозначно определяется типом колебаний и химическим строением полимерной молекулы. Нечувствительность величины смещения к структуре полимера и сильная зависимость от типа колебаний полимерных цепей позволяет связать этот факт с деформацией валентных углов и связей, включенных в состав молекулы полимера, под действием механических сил. Такое предположение согласуется с результатами теоретических работ [9, 10] по расчету смещений частот скелетных колебаний, возникающих

при деформации полимерных цепей под действием силы. Сравнение величин смещений, измеренных экспериментально и рассчитанных теоретически, показало, что они достаточно хорошо согласуются друг с другом. В работе [12] было показано, что линейная зависимость между смещением частоты и нагрузкой с достаточной точностью выполняется и для сильно перенапряженных связей, нагрузка на которых близка к их теоретической прочности.

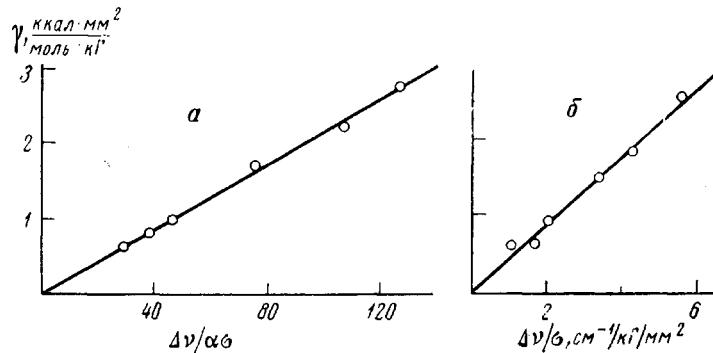


Рис. 3. Зависимости величины γ от перенапряжения для ПМ (а) и от условного перенапряжения для ПК (б), рассчитанные для полос поглощения 603 (а) и 1366 см^{-1} (б)

Для проверки справедливости уравнения (5) необходимо знать истинные напряжения на разрываемых связях. Получать всю кривую распределения истинных напряжений по связям нет необходимости. Так как вероятность распада связей под действием термических флуктуаций экспоненциально увеличивается с ростом истинных напряжений, то за ограниченное время опыта с момента приложения нагрузки до разрыва образца успевают распасться только те связи, нагрузка на которых близка к максимальной. Величину максимальных напряжений можно определить непосредственно по форме контура полосы поглощения. Как видно из рис. 1, контур полосы поглощения в области смещений, близких к максимуму, имеет четко выраженный край, ниже которого поглощение спадает до нуля. На краю поглощают связи, нагрузка на которых близка к максимальной. Поэтому для приближенной оценки напряжений на разрываемых связях достаточно определить смещение частоты края $\Delta\nu_{\max}$ и затем при помощи уравнения (5) найти их величину

$$\beta = \frac{\Delta\nu_{\max}}{\alpha\sigma} \quad (6)$$

Рассмотрим, как коэффициент γ связан с истинными напряжениями. При фиксированном времени разрыва τ коэффициент γ может быть вычислен по формуле (1) (в наших опытах $\tau=100$ сек.); температура составляла 296°K ; U_0 была определена из температурно-временных зависимостей прочности и равнялась 52 ккал/моль для ПМ и 42 ккал/моль для ПК. На рис. 3, а показаны результаты сопоставления коэффициента γ для образцов различной прочности и коэффициента перенапряжения для ПМ, вычисленного для полосы 603 см^{-1} . Как видно, экспериментальные точки ложатся на прямые. Следовательно, между коэффициентом γ и коэффициентом перенапряжения β существует определенная зависимость. Для ПМ был рассчитан флуктуационный объем $\omega=2,3 \cdot 10^{-2} \text{ ккал} \cdot \text{мм}^2 / \text{моль} \cdot \text{кГ}=16 \text{ \AA}^3$. Для сравнения отметим, что величина активационного объема разрыва одиночной связи C—C в скелете полимерных молекул лежит в пределах $10-50 \text{ \AA}^3$. Таким образом, полученная величина ω действительно близка к активационному объему разрыва единичной связи.

Линейная зависимость $\gamma - \beta$ справедлива как для кристаллического ПМ, так и для аморфного ПК (рис. 3, б).

ПК является аморфным полимером и калибровка смещения частоты при нагрузке для него не может быть произведена, поэтому вместо коэффициента β использовалась величина, ему пропорциональная $\Delta v_{\max}/\sigma$.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
30 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Intern. J. Fracture Mech., 1, 311, 1965.
2. С. Н. Журков, А. И. Савостин, Э. Е. Томашевский, Докл. АН СССР, 159, 303, 1964.
3. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
4. О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Сб. Механоэмиссия и механохимия твердых тел, Фрунзе, 1974, стр. 207.
5. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, «Химия», 1964.
6. M. Schubert, Experimental Techn. Phys., 6, 203, 1958.
7. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 29, 934, 1963.
8. А. И. Губанов, Механика полимеров, 1967, 771.
9. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 1417, 1973.
10. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
11. I. Sacurada, T. Ito, K. Namel, J. Polymer Sci., C15, 75, 1966.
12. В. И. Веттегренъ, Диссертация, 1970.