

УДК 541.64:539.107

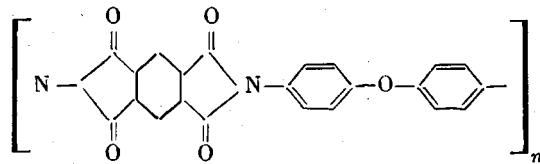
ПЕРЕНАПРЯЖЕННЫЕ МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ В ПОЛИИМИДЕ ПМ

Н. П. Лексовская, В. И. Веттегренъ, К. Ю. Фридлянд

Сделана попытка определить истинные напряжения на межатомных связях в одноосно растянутых пленках полииамида ПМ. Величина напряжения находилась по смещению частот межатомных колебаний. Найдено, что внешнее напряжение, равное 61 кГ/мм^2 , распределено по связям весьма неоднородно: 95% связей находится под напряжением, равным внешнему, на оставшихся связях оно изменяется в широких пределах, достигая 1900 кГ/мм^2 .

В последнее время широкое распространение получили жесткоцепные термостойкие полимеры. В связи с этим возникла необходимость установления связи между их надмолекулярным строением и прочностью. Для решения этой задачи необходимо знать истинные напряжения на межатомных связях в полимере под грузом. Первые попытки в этом направлении были выполнены для ряда гибкоцепных полимеров в работах [1–3]. Было показано, что под действием механических напряжений частоты межатомных колебаний смещаются. Величина смещения может быть проградуирована в единицах напряжения и, следовательно, использована для определения его величины.

Цель данной работы — определение истинных напряжений для жесткоцепного полимера — полииамида ПМ, полученного на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4-диаминодифенилового эфира. Мономерное звено имеет строение



Пленку формовали из полiamидокислотного раствора и превращали в полиимид термической циклизацией в вакууме при 350° . Затем пленку растягивали в три раза при 550° в токе азота. Вытянутые образцы имели толщину 16 мкм , ширину 4 мм и обладали разрывной прочностью при $26^\circ 70 \text{ кГ/мм}^2$. Растягивающие напряжения к пленке прикладывали вдоль оси ориентации при помощи устройства, описанного в [4], которое помещали в кюветное отделение спектрофотометра UR-20. ИК-спектры снимали в поляризованном свете. Степень поляризации поляризатора составляла 97%. Условия съемки — спектральная ширина щели и скорость записи — выбирали так, чтобы избежать искажений контура полос. Для расчетов спектры пропускания перестраивали, чтобы получить зависимость оптической плотности полос D от частоты v .

Измерения показали, что под нагрузкой частота максимума и форма контура всех полос поглощения изменяются. Эти эффекты весьма малы. Кроме того, полосы в спектре весьма сильно наложены друг на друга, что в значительной мере искажает их контур. В результате изучения спектра были отобраны две полосы с частотами максимума при 517 и 605 см^{-1} , для которых учет наложения можно провести с достаточной точностью.

При этом были использованы приемы, подробно описанные в [3]. На рис. 1 для примера показан истинный контур полосы поглощения для свободного образца и того же образца под растягивающим напряжением 62 кГ/мм^2 . Видно, что под влиянием нагрузки максимум полосы сместился в сторону низких частот на величину $\sim 2,8 \text{ см}^{-1}$. Одновременно с длинноволновой стороны полосы образовалась область со сплошным слабым

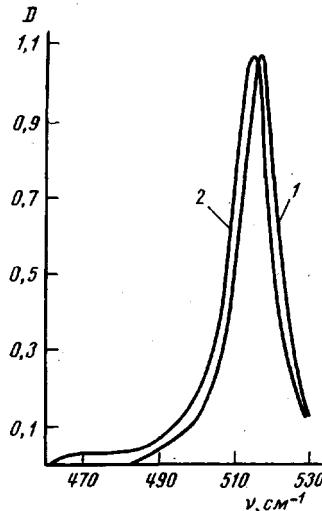


Рис. 1

Рис. 1. Контур полосы поглощения при 517 см^{-1} для свободного образца (1) и образца под нагрузкой 61 кГ/мм^2 (2)

Рис. 2. Зависимость смещения максимума полос при 517 (1) и 605 см^{-1} (2) от величины напряжения

Рис. 3. Распределение напряжения 61 кГ/мм^2 по межатомным связям, найденное по полосам поглощения при 605 (1) и 517 см^{-1} (2)

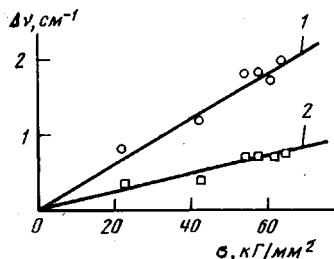


Рис. 2

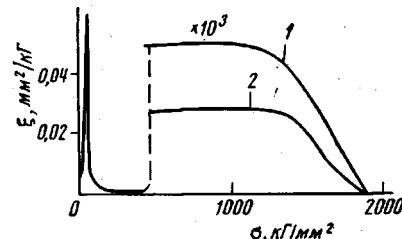


Рис. 3

поглощением, простирающимся на $\sim 56 \text{ см}^{-1}$. Аналогичный качественно эффект смещения максимума и деформации контура ранее наблюдался для гибкоцепных полимеров [1–3]. В [2, 5] была предложена его интерпретация, основанная на неравномерном характере распределения внешней нагрузки по отдельным межатомным связям. По этой причине элементарные полосы, соответствующие участкам полимерных молекул под разными истинными напряжениями, смещаются на различную величину. Перекрываясь, они образуют измеряемый на опыте деформированный контур полосы поглощения для образца. Следовательно, из последнего можно получить функцию распределения истинных нагрузок по межатомным связям.

Согласно [3], эти вычисления проводятся в два этапа. На первом деформированный контур полосы разлагается на составляющие элементарные полосы. Эта операция проводилась при тех же предположениях, что и в [3], при помощи математических методов, описанных в [6, 7]. Таким способом было найдено распределение элементарных полос по частотам $\xi(v)$

$$\xi(v) = \frac{dN}{Nd\nu}, \quad (1)$$

где N — общее число полос, $dN/d\nu$ — число полос в единичном интервале частот.

Затем находилось с помощью $\xi(\nu)$ распределение истинных нагрузок по межатомным связям

$$f(\sigma) = \frac{dc}{cd\sigma}, \quad (2)$$

где c — концентрация связей в образце, $dc/d\sigma$ — их число в единичном интервале напряжений. Для определения последнего необходимо знать связь между смещением элементарной полосы и напряжением.

Согласно [4], в максимуме деформированной полосы для образца поглощают связи, находящиеся главным образом в кристалле. Из [8, 9] следует, что нагрузка на связях в кристалле с достаточной точностью может быть принята равной внешней. Следовательно, сопоставляя смещение максимума $\Delta\nu$ с напряжением на образце σ , можно найти связь между смещением частоты отдельной молекулы и нагрузкой, действующей на нее. Результаты такого сопоставления для отобранных полос приводятся на рис. 2. Видно, что они подчиняются следующей пропорциональной зависимости:

$$\Delta\nu = \alpha\sigma, \quad (3)$$

где α — постоянный коэффициент, равный $0,030 \text{ см}^{-1}\text{мм}^2/\text{кГ}$ для полосы при 517 см^{-1} и $0,008 \text{ см}^{-1}\text{мм}^2/\text{кГ}$ для полосы при 605 см^{-1} . В [10] показано, что уравнение (3) с хорошей точностью выполняется и для сильно перенапряженных связей. Тогда

$$f(\sigma) = \alpha\xi(\nu) \quad (4)$$

Найденные распределения показаны на рис. 3.

Распределение истинных напряжений по межатомным связям для полиимида ПМ имеет те же качественные черты, что и ранее найденные для гибкоцепных полимеров: узкий пик при нагрузке, равной внешней, и значительно менее интенсивное крыло в области больших нагрузок. Однако количественные характеристики указывают на значительно большую однородность распределения. Пик обладает малой полушириной — $10-15 \text{ кГ/мм}^2$ по сравнению с $60-100 \text{ кГ/мм}^2$ для гибкоцепных полимеров. Число перенапряженных связей составляет $4-6\%$ по сравнению с $10-30\%$ [3].

Как видно из рис. 3, число перенапряженных связей, определенное по полосе при 517 см^{-1} , в $\sim 1,5$ раза меньше, чем по полосе при 605 см^{-1} . Аналогичное явление наблюдалось ранее для полипропилена (ПП). Число перенапряженных связей, определенное по различным полосам, отличалось в три раза. Различие было объяснено тем, что разные полосы в спектре соответствуют участкам полимерной молекулы разной длины. В свою очередь, более длинных регулярных участков в аморфных частях полимера меньше, чем коротких. Перенапряженные связи, согласно [5], находятся в аморфных областях. Следовательно, и перенапряженных длинных участков должно наблюдаться меньше, чем коротких. К сожалению, в литературе отсутствуют работы по связи между структурой цепи полиимида ПМ и его спектром. Мы попытались ее установить, изучая изменение интенсивности отобранных полос поглощения при 517 и 605 см^{-1} при изменении степени кристалличности полимера. С этой целью образцы полиимида выдерживали разное время при 600° в атмосфере азота. Согласно [10], в таких условиях степень кристалличности полиимида растет. Одновременно интенсивность полосы при 517 см^{-1} увеличивается, а при 605 см^{-1} не изменяется. Такое поведение позволяет отнести полосу при 517 см^{-1} к «регулярно-чувствительным» [11], т. е. соответствующим колебаниям атомов в длинном регулярно построенном участке молекулярной цепи. Полоса при 605 см^{-1} по этим же причинам должна быть отнесена к коротким участкам. Такое отнесение согласуется с выше описанными различиями в распределении истинных напряжений по связям.

Величина максимальных напряжений на связях для разных полос совпадает и равна 1900 кГ/см², что в ~30 раз превышает величину внешнего напряжения. Представляет интерес сравнить эту величину с максимальными напряжениями, полученными для гибкоцепных полимеров (таблица). Ранее [2, 12] было показано, что величина максимальных напряжений на связях зависит от температуры и времени опыта и опреде-

Прочность полимерных молекул при 26°

Полимер	$\sigma \cdot 10^{-2}$, кГ/мм ²	Полимер	$\sigma \cdot 10^{-2}$, кГ/мм ²
Полипропилен	14	Поликацетамид	20
Полиэтилентерефталат	16	Полиакрилнитрил	10
		Полиимид ПМ	19

ляется вероятностью их распада. Другими словами, они соответствуют прочности полимерных молекул при фиксированных температуре и времени. Значения, приведенные в таблице, соответствуют 26° и времени ~10–30 мин. Прочность цепи полииамида, как следует из этих данных, значительно не отличается от прочности цепей гибкоцепных полимеров.

Ленинградский филиал
Всесоюзного института
искусственного волокна
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
12 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, К. Н. Кащинцева, Докл. АН СССР, 176, 623, 1967.
2. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Fracture, ed. P. E. Pratt, Brighton, Chapman and Hall, 1969, p. 545.
3. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 1417, 1973.
4. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 29, 934, 1963.
5. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
6. В. А. Кособукин, Физика твердого тела, 14, 2595, 1972.
7. S. Ergun, J. Appl. Crystal., 1, 19, 1968.
8. А. Д. Чевычелов, Механика полимеров, 1966, 664.
9. I. Sacurada, I. Ito, K. Namae, J. Polymer Sci., C15, 75, 1966.
10. З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, И. С. Гугель, Химич. волокна, 1971, № 4, 75.
11. G. Zerbi, F. Ciampelli, V. Zambony, J. Polymer Sci., C7, 141, 1964.
12. В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Plaste und Kautschuk, 19, 88, 1972.