

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVIII

1976

№ 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 539 (199 + 3)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОГО НАПРЯЖЕНИЯ, ДЕЙСТВУЮЩЕГО НА СВЯЗЯХ В МЕХАНИЧЕСКИ НАГРУЖЕННОМ ЭЛАСТОМЕРЕ

Д. Сайдов, К. В. Нельсон

Согласно кинетической теории прочности твердых тел, время τ , за которое происходит разрыв материалов, экспоненциально связано с величиной растягивающего усилия σ и температурой T соотношением [1]:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \right)$$

γ , входящая в данное уравнение, носит название структурно-чувствительного коэффициента. На ряде изученных полимеров было показано, что его величина изменяется при изменении структуры исследуемого материала.

Методом ИК-спектроскопии, измеряя истинные напряжения на связях, в работе [2] было показано, что между коэффициентом γ и истинным напряжением на разрываемых связях имеется следующая зависимость:

$$\gamma = \frac{\sigma_{\text{ист}}}{\sigma_{\text{ср}}} a, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{ср}}$ — среднее напряжение; a — флуктуационный объем, который совпадает с объемом связей С—С в ряде исследованных полимеров.

Нами был вычислен флуктуационный объем для эластомера СКН-26-1,25, где его величина равнялась $5,7 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$.

Для данного эластомера, изучая закономерность долговечности, была определена величина γ , которая равна $3,7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$.

Из формулы (1) получим

$$\sigma_{\text{ист}}/\sigma_{\text{ср}} = \gamma/a \quad (2)$$

Для СКН-26-1,25 отношение $\sigma_{\text{ист}}/\sigma_{\text{ср}}$ приближается к 6, 5. Отсюда значение $\sigma_{\text{ист}}$, действующего на связях в механически нагруженных образцах, для СКН-26-1,25 равно 200 кГ/мм^2 .

Таким образом, зная величину γ из данных механического испытания, и величину a из рентгеновского анализа, было определено значение истинного напряжения, действующего на разрываемых связях. Сопоставляя колебательные спектры нагруженных и ненагруженных полимеров, были обнаружены [3] механически напряженные связи. Это позволило при помощи ИК-спектров определить величину истинного напряжения, действующего на связях.

В соответствии с поставленной задачей нами было изучено влияние механической нагрузки на колебательные спектры СКН-26-1,25.

Перераспределение интенсивности в максимуме полосы поглощения под действием ме-

ханической нагрузки. Изучение колебательных спектров СКН-26-1,25 под действием механической нагрузки показало, что в неориентированном СКН-26-1,25 в области $1200-1300 \text{ см}^{-1}$ имеется отчетливая полоса поглощения вблизи 1250 см^{-1} , но эта полоса несимметрична, что указывает на ее сложное строение. После 700%-ной деформации СКН-26-1,25, как это видно из рис. 1, рядом с полосой 1250 см^{-1} появляется другая полоса — 1240 см^{-1} . Этот эффект обратимый: при снятии деформации полоса 1240 см^{-1} вновь уменьшается, а интенсивность полосы 1250 см^{-1} восстанавливается.

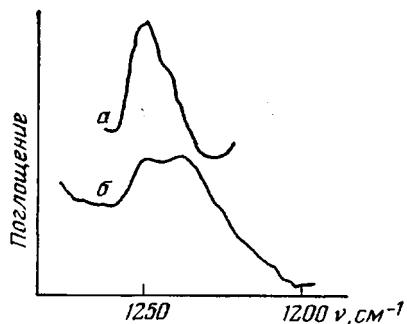


Рис. 1

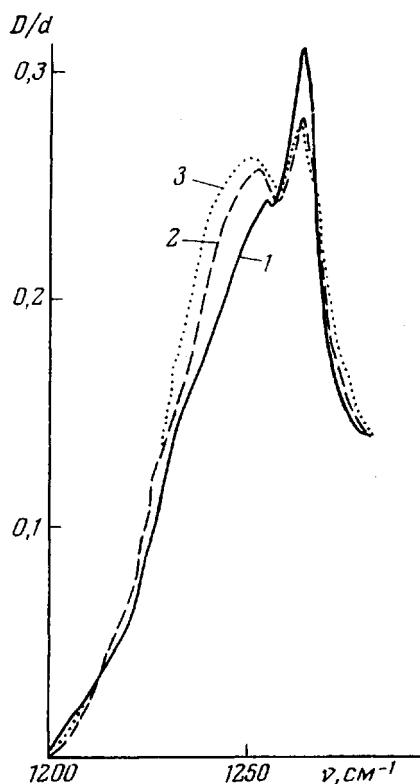


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры СКН-26-1,25 в области $1200-1300 \text{ см}^{-1}$ исходного (а) и растянутого на 700% (б)

Рис. 2. Влияние механической нагрузки на ИК-спектры СКН-26-1,25 при 143° К : 1 — растянутый на 700% без нагрузки СКН-26-1,25; 2, 3 — ориентированный СКН-26-1,25 при механической нагрузке $\sigma = 15$ (2) и 30 кГ/мм^2 (3)

Рис. 3. Зависимость величины смещения частот $\Delta\nu$ от растягивающей нагрузки σ

Прежде чем дать объяснение этому эффекту, рассмотрим влияние нагрузки на интенсивность этих полос поглощения. Опыт проводили при низкой температуре (-130°) для избежания побочных процессов и, кроме того, при низких температурах полоса поглощения более симметрична.

Как видно из рис. 2, интенсивность полосы 1240 см^{-1} под действием растягивающих усилий монотонно увеличивается, а интенсивность полосы 1250 см^{-1} постепенно падает. Обнаружение изменения интенсивности

полос поглощения 1240 и 1250 см^{-1} под действием растягивающего усилия характерно для полос, соответствующих различным изомерам.

Основываясь на поворотно-изомерном механизме гибкости макромолекул [4, 5], мы предположили, что изменение интенсивности полос 1240 и 1250 см^{-1} вызвано конформационным переходом. По-видимому, полоса 1240 см^{-1} связана с вытянутой конформацией, содержащей транс-изомер, а полоса 1250 см^{-1} характеризует свернутую конформацию, содержащую гош-изомер. Следовательно, под действием растягивающего усилия наблюдается переход от свернутого изомера к более вытянутому.

Под действием нагрузки наблюдается не только изменение интенсивности полос 1240 и 1250 см^{-1} , а также было обнаружено смещение частот в максимуме полос поглощения 1240 см^{-1} (рис. 2) и деформация ее контура.

Смещение и деформация контура полосы 1240 см^{-1} . Как видно из рис. 2, наблюдается смещение частоты максимума полосы поглощения 1240 см^{-1} под действием нагрузки и, кроме того, наблюдается деформация ее контура в области низких частот. Эта полоса сильно перекрыта в области высоких частот полосой 1250 см^{-1} . Явление смещения частоты под действием растягивающего усилия было объяснено деформацией углов и химических связей, включенных в полимерную цепочку.

Отметим, что деформация связи при нагружении наблюдалась в целом ряде аморфно-кристаллических полимеров методом рентгеновской дифракции [6]. Деформация валентных углов и связей под нагрузкой в свою очередь должна приводить к изменению силовых постоянных и, следовательно, к смещению собственных частот колебаний атомов, входящих в макромолекулу. Предположение о том, что причиной смещения частот полос поглощения является деформация валентных связей и углов под действием механических усилий, согласуется с результатами теоретических расчетов, выполненных Губановым с сотр. [7, 8], по влиянию нагрузки на частоту скелетных колебаний полимеров.

Как показали наши опыты, величина смещения частоты максимума полос поглощения невелика и растет по мере увеличения нагрузки. Оказалось, что частота максимума уменьшается линейно с ростом напряжения. Связь между этими величинами может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$\nu_\sigma = \nu_0 - \alpha\sigma \quad (3)$$

Здесь ν_σ и ν_0 — частоты для нагруженного и свободного полимера соответственно; α — коэффициент, численно равный величине смещения при приложении единичного напряжения. Для полосы 1240 см^{-1} $\alpha = (0,1 \pm \pm 0,03) \text{ см}^{-1} \text{ мм}^2/\text{кг}$. Из уравнения (3) следует, что $\nu_0 - \nu_\sigma = \alpha\sigma$. Как видно из рис. 3, величина смещения частоты максимума полос поглощения $\Delta\nu$ пропорциональна механическому напряжению. Согласно работам [7, 8], линейная зависимость $\Delta\nu$ от механического напряжения с приближенно выполняется вплоть до нагрузок, близких к разрывным для связей С—С, расположенных в скелетной части цепи.

Кроме того, вместе со сдвигом максимума полосы поглощения, как видно из рис. 2, под действием механической нагрузки наблюдается деформация контура полосы поглощения в низкочастотной области. Это явление было объяснено следующим образом. Растягивающая нагрузка распределяется по химическим связям неоднородно, что приводит к смещению полос поглощения, соответствующих колебаниям этих связей, в сторону низких частот на различную величину. В свою очередь эти элементарные полосы образуют совокупность сильно перекрывающихся полос поглощения и, налагаясь друг на друга, создают деформированный контур полосы.

Как видно из рис. 3, частоты колебаний связей, поглощающих в низкочастотной деформированной части контура полосы поглощения, смещены гораздо больше в длинноволновую сторону, чем на связях, колеблющихся с частотами, близкими к частоте максимума. Величина смещения в низкочастотной области $\Delta\nu = 31 \text{ см}^{-1}$.

Значение истинного напряжения на связях определяется следующим соотношением: $\sigma_{\text{ист}} = \Delta\nu/\alpha \simeq 300 \text{ кГ/мм}^2$. Истинное напряжение на разрываемых связях, определяемое из механических и спектроскопических данных, в пределах ошибки измерений согласуется.

Авторы признательны В. И. Веттегреню за оказанную помощь и ценные советы.

Таджикский государственный университет им. В. И. Ленина,
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

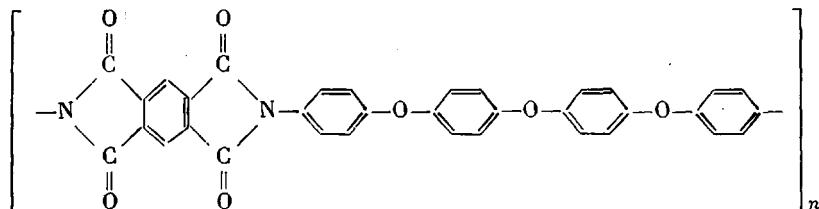
1. С. Н. Журков. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 3, 1767, 1967.
2. В. И. Веттегрень. Диссертация, 1970.
3. С. Н. Журков, В. И. Веттегрень, В. Е. Корсуков, Н. Н. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
4. М. В. Волькенштейн. Ж. физ. химии, 26, 1072, 1952.
5. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын. Докл. АН СССР, 31, 313, 1953.
6. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A11, 1953, 1969.
7. А. И. Губанов, Механика полимеров, 1967, 608.
8. А. И. Губанов, В. А. Кособукин, Механика полимеров, 1968, 586.

УДК 539.2 : 536.7 : 541.64

О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ПОЛИИМИДОВ

*E. Т. Магдалёв, Б. М. Гинзбург, В. Н. Волосатов,
М. А. Мартынов, С. Я. Френкель*

Методом рентгенографии нами исследована кристаллическая структура некоторых новых полиимидов: полиимида на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминотетра-(*n*-фениленоксида) (ПМ-4)



и полиимида на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и бензидина (ПМБ)

