

УДК 541.64:539.3

## ДЕФЕКТНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И ПРОЧНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА

*Берштейн В. А., Погодина Т. Е., Егорова Л. М.,  
Никитин В. В.*

Исследовано влияние молекулярной и микроскопической дефектности поверхности на прочность высокоориентированного полиамида-6. Проведено контролируемое изменение ориентации молекул и молекулярной массы в поверхностном слое толщиной  $\approx 1 \text{ мкм}$  при сохранении неизменными этих характеристик в объеме. Показано, что «повреждение» поверхности — молекулярное (разориентация, снижение в несколько раз молекулярной массы) и микроскопическое (дефекты глубиной до  $\approx 5 \text{ мкм}$ ) — практически не влияет на прочность полиамида, в том числе при  $-150^\circ$ , в условиях квазихрупкого разрушения.

Прочность хрупких тел, например стекол, определяется концентраторами напряжений в тонком поверхностном слое, в отсутствие которых она чрезвычайно высока [1]. Опасными концентраторами являются как механические повреждения (микродефекты), так и немеханические, молекулярные дефекты, например локализованные разрывы химических связей влагой [2].

Поскольку высокоориентированные полимеры разрушаются без заметной остаточной деформации, представляет интерес выяснение влияния дефектов поверхности на их прочность. Известно, что строение и свойства поверхностных слоев полимеров могут отличаться от свойств в объеме [3]. Молекулярная масса поверхностного слоя может быть и во много раз ниже [4, 5] и примерно такой же, как в объеме [5]. Разрушение ориентированных полимеров зарождается с поверхности: здесь выше концентрация и размер образующихся субмикротреции [6], интенсивнее идет процесс деструкции цепей под нагрузкой [7]. Однако связь между дефектами поверхности и прочностью, степень их «опасности» пока не ясна. Существует мнение, что на прочность ориентированных полимеров влияют в основном их объемные свойства [8].

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование влияния молекулярной и микроскопической дефектности тонкого поверхностного слоя на прочность высокоориентированного полимера. Решению задачи способствовала обнаруженная возможность контролируемого изменения молекулярной массы и ориентации молекул у поверхности полиамида при сохранении практически неизменными этих характеристик в объеме. Ранее была показана связь последних с прочностью ориентированного полиамида [9, 10].

Опыты выполняли на пленках полиамида-6 марки ПК-4 толщиной  $\approx 50 \text{ мкм}$  с молекулярной массой  $M_n \approx (17-18) \cdot 10^3$ . После отмычки от низкомолекулярных компонентов и сушки при  $80^\circ$  их дополнительно ориентировали по методике [11] при  $180-190^\circ$  под напряжением  $15 \text{ кГ/мм}^2$  (в расчете на конечное сечение) до степени вытяжки  $\lambda \approx 5,5-6,0$ .

Ориентацию и молекулярную массу в среднем в образце и в поверхностном слое толщиной  $d \approx 1 \text{ мкм}$  определяли соответственно по ИК-спектрам пропускания и по спектрам многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [12],

в поляризованном свете, на спектрофотометрах ИКС-24 и ИКС-14А; степень поляризации 99%. Спектры МНПВО получали в перпендикулярно поляризованном свете при двух положениях образца (с поворотом его на 90°). Использовали элемент МНПВО из KRS-5. Число отражений  $N=5-20$ , угол падения света 45°. Воспроизводимость результатов измерений ( $\Delta D/D \approx \pm 0,03$ ) достигалась использованием гидравлического устройства для прижима образца к элементу МНПВО [5], поддержанием заданного давления прижима  $P$  и проведением измерений через 30 мин. после его приложения. При этом  $P \approx 10-20 \text{ кГ/см}^2$ , т. е. на два порядка ниже предела вынужденной эластичности полиамида, и поэтому прижим не вносил существенных искажений в результаты.

Молекулярную ориентацию оценивали по величинам дихроичного отношения  $R=K_{\parallel}/K_{\perp}$  и фактора ориентации  $\cos^2 \theta$ . Здесь  $K_{\parallel}$  и  $K_{\perp}$  — показатели поглощения в направлениях вытяжки и перпендикулярном ему, а  $\cos^2 \theta$  вычисляли из равенства [13]:  $(R-1)/(R+2) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ . Дихроизм оценивали для полосы  $\approx 1120 \text{ см}^{-1}$ , характеризующей ориентацию цепей в аморфных прослойках (для нее  $\cos^2 \theta$  коррелирует с прочностью капроновых нитей [10]). Ориентацию в поверхностном слое оценивали также по полосам амид III ( $\approx 1202$  и  $1266 \text{ см}^{-1}$ ). Вычисление дихроичного отношения из спектров МНПВО выполняли по методу [14] и с учетом анизотропии показателя преломления. По данным двулучепреломления для ориентированного полиамида при степени вытяжки  $\lambda=5$   $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \approx 0,05$  [15] и поэтому наш расчет дает соотношение:  $R=K_{\parallel}/K_{\perp} \approx D_{\parallel}/1,2 D_{\perp}$ , где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  — соответствующие оптические плотности полос в спектрах МНПВО.

Молекулярную массу  $\bar{M}_n$  оценивали по интенсивности поглощения в области  $1700-1800 \text{ см}^{-1}$ . Согласно [16], спектр полиамида включает здесь две полосы поглощения  $\nu_{\text{св}}=1740$  и  $1718 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие концевым COOH-группам, в разной мере возмущенным водородной связью, и коротковолновое крыло полосы амид I ( $\nu_{\text{макс}} \approx 1643 \text{ см}^{-1}$ ); интенсивность последнего не изменяется при широкой вариации молекулярной массы. Значение  $\bar{M}_n$  в среднем в образце определяется по формуле [16]:  $\bar{M}_n = 5,4 \cdot 10^5 / (D_{1725}/d - 34)$ , где  $D_{1725}$  — оптическая плотность при  $1725 \text{ см}^{-1}$  ( $D = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3$ ) и  $d$  — толщина образца, см. Случайная ошибка сравнительных измерений не превышает 5–8%.

Методом МНПВО удалось оценить  $\bar{M}_n$  в поверхностном слое лишь ориентировочно, с точностью  $\pm 30-40\%$ , т. е. регистрировать только большие изменения молекулярной массы. Использовались два методических приема:

- а) определяли отношение  $D_{1725}/D_{1643}$ , где  $D_{1643}$  — оптическая плотность в максимуме полосы амид I, принятая в качестве внутреннего стандарта; отношение составляет  $\approx 0,01$  при  $\bar{M}_n \approx (17-18) \cdot 10^3$  и возрастает по мере деструкции молекул [5];
- б) вариацией давления прижима образца достигалась одинаковая (для сравниваемых образцов) интенсивность крыла полосы амид I при  $1680-1695 \text{ см}^{-1}$ , т. е. равенство действительных толщин фотометрируемых слоев; после этого сопоставлялись интенсивности в области  $1700-1800 \text{ см}^{-1}$ .

Более точная оценка молекулярной массы в МНПВО невозможна: использовать приведенную выше формулу вследствие воздушного зазора между образцом и элементом МНПВО [5] некорректно. Кроме того, после деструктирующей обработки (см. ниже) в поверхностном слое помимо групп COOH могут возникать другие карбонилсодержащие группы с несколько иными показателями поглощения.

На поверхности образцов полиамида создавали молекулярно-дефектный слой или дозированные микроскопические дефекты глубиной 3–5  $\mu\text{м}$  (по микроскопическим оценкам). Последние наносили на одну поверхность образцов «протяжкой» в попечном направлении шлифовальной шкурки с размером зерна 10  $\mu\text{м}$  под нагрузкой  $100 \text{ Г/см}^2$ .

Прочность полиамида определяли на пленках шириной 4 мм при скорости нагружения 5  $\text{кГ/мм}^2 \cdot \text{сек.}$

Вытяжка путем быстрого однократного прохода нагревателя по нагруженной пленке (при  $\sigma=15 \text{ кГ/мм}^2$ ) позволяет получить образцы, поверхностный слой которых имеет примерно те же молекулярные параметры, что и в объеме. В этом случае дихроичное отношение для объема и поверхности полиамида одинаково (таблица). Определение  $\bar{M}_n$  по спектру пропускания 1 (рис. 1, б), а также оценка соотношения  $D_{1725}/D_{1643}$  в спектре МНПВО указали на отсутствие заметной деструкции макромолекул как в объеме, так и на поверхности ориентированных образцов.

Обнаружено, что 10-кратный проход нагревателя по нагруженному полиамиду в тех же условиях, что и при вытяжке, приводит к иному результату — образованию молекулярно-дефектного поверхностного слоя (разориентированного и деструктированного). Предельная деформация образца достигается уже после первого «прохода», и дальнейшая обработка фактически равносильна выдержке под нагрузкой при  $180-190^\circ$  в течение 10–20 сек.

Сопоставление спектров 1 и 2 (рис. 1, а) показывает, что данная деструктирующая обработка уменьшила в 3—4 раза молекулярную массу в поверхностном слое полимера толщиной  $\leq 1 \text{ мкм}$ . Длина же цепей во всем образце уменьшилась незначительно (рис. 1, б). По аналогии с деструкцией нагруженного полиэтилена [7] можно было предположить, что цепи разрываются в объеме образца по С—С-связям с образованием концевых групп  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; число разрывов в этом случае должно быть близким к числу таких групп [17]. Однако проверка на частоте  $910 \text{ см}^{-1}$  при толщине образца более  $100 \text{ мкм}$  не подтвердила этого предположения.

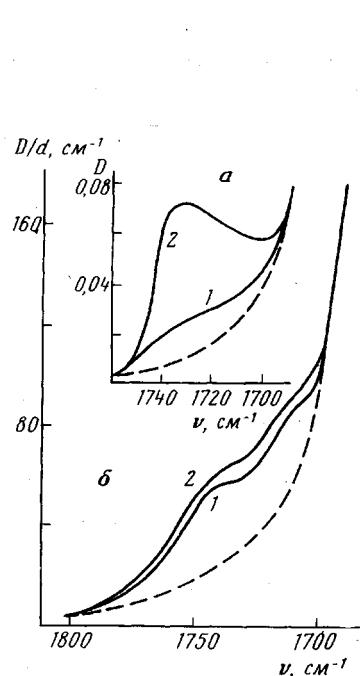


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры МНПВО (а) и пропускания (б) полиамида-6 в области  $1700\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ :

1 — после ориентационной вытяжки, 2 — то же плюс деструктирующая обработка, пунктир — ход крыла полосы амид I

Рис. 2. Спектры МНПВО исходного (сплошные линии) и дефектного (пунктир) поверхностных слоев полиамида-6: 1 — поляризация света параллельна, 2 — перпендикулярна оси вытяжки

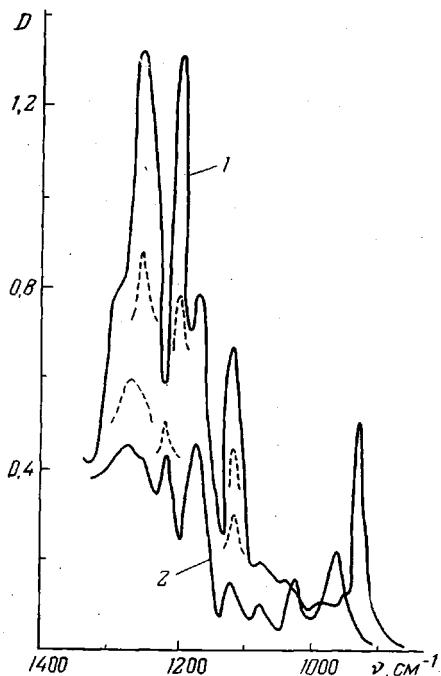


Рис. 2

Деструкция макромолекул на поверхности сопровождается их разориентацией — более чем двукратным снижением дихроичных отношений в спектрах МНПВО (таблица, рис. 2) \*. При этом ориентация во всем образце практически не изменилась (таблица). Оценки методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что неизменной сохранилась также степень кристалличности полиамида \*\*.

Толщина молекулярно-дефектного поверхностного слоя была ориентировочно оценена, исходя из зависимости дихроичного отношения  $R$  в спектрах МНПВО от величины давления прижима образца. Как видно из рис. 3, с повышением давления  $R$  возрастает. Соответствующее повышение общей интенсивности спектров показывает, что при этом увеличивается действительная толщина фотометрируемого поверхностного слоя (снижа-

\* Большая величина эффекта разориентации (рис. 2), а также отсутствие заметного дихроизма и низкая интенсивность соседних полос ( $\approx 1070$  и  $1170 \text{ см}^{-1}$ ) позволили не производить строгого расчета с разделением полос.

\*\* Выполнены В. М. Егоровым на калориметре DSC-2.

**Значения дихроичного отношения  $R$  и фактора ориентации  $\overline{\cos^2 \theta}$**

$v_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	После ориентационной вытяжки		После деструктирующей обработки	
	$R$	$\overline{\cos^2 \theta}$	$R$	$\overline{\cos^2 \theta}$
1120, объем	3,6	0,64	3,4	0,63
1120, поверхность	3,6	0,64	1,5	0,43
1202, »	3,0	0,60	1,4	0,41
1262, »	2,9	0,58	1,4	0,41

П р и м е ч а н и е. Даны средние значения из 5—8 измерений; точность оценки  $\pm 10\%$ . Давление прижима образца в МНПВО  $P \approx 5 \text{ кГ/см}^2$ .

ется величина воздушного зазора); лишь при наибольшем использованном давлении  $P=18 \text{ кГ/см}^2$  она приближается к расчетному значению глубины проникновения света [12], равному в случае полосы  $1120 \text{ см}^{-1} \approx 1,5 \text{ мкм}$ . При небольшом давлении прижима, т. е. в слое  $d \ll 1 \text{ мкм}$  расположение молекул близко к изотропному:  $R \rightarrow 1$ . Ход зависимости  $R(P)$  и изменения интенсивности спектров с повышением давления позволяют заключить, что дефектный слой имеет толщину не более  $1 \text{ мкм}$ . Простой расчет показывает, что небольшие изменения в молекулярной массе и ориентации в среднем в образцах, подвергшихся деструктирующей обработке, полностью определяются наблюдаемыми большими изменениями в указанном поверхностном слое.

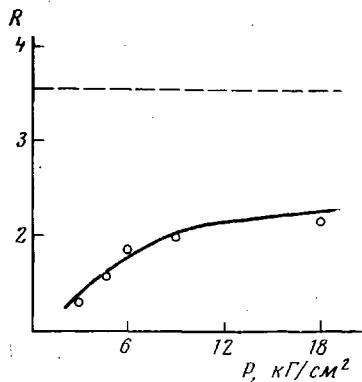


Рис. 3

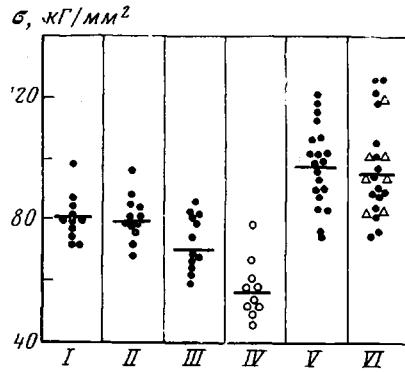


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость дихроичного отношения  $R$  для полосы  $1120 \text{ см}^{-1}$  (в спектре МНПВО полиамида-6 с молекулярно-дефектным поверхностным слоем) от давления прижима образца к элементу МНПВО, пунктир — величина  $R$  для всего образца (в пропускании)

Рис. 4. Прочность пленок высокоориентированного полиамида-6 при  $20$  (I—IV) и  $-150^\circ$  (V, VI). Пояснения в тексте

Следовательно, кратковременная выдержка полiamида под большой нагрузкой при высокой температуре обеспечивает сильную молекулярную дефектность поверхностного слоя при отсутствии заметных изменений в глубине образца. Рост поглощения именно в области  $1700 - 1800 \text{ см}^{-1}$  показывает, что активную роль при этом играет среда — гидролитические и окислительные процессы; в случае окисления могут возникать и другие кроме  $\text{COOH}$  карбонилсодержащие группы. Разделить их здесь трудно, однако поскольку коэффициент экстинкции полос поглощения  $v_{\text{с-о}}$  для карбоксильных групп (концевые группы в исходном полимере и после ги-

дролиза) выше, чем для альдегидных, сложноэфирных и др., действительный эффект деструкции молекул на поверхности может быть только больше названного выше.

На рис. 4 приведены результаты измерений прочности высокоориентированного полиамида при 20 (I–IV) и  $-150^\circ$  (V, VI). Столбцы I и V относятся к образцам с одинаковыми параметрами ориентации и молекулярной массой в поверхностном слое и объеме. Создание молекулярно-дефектного поверхностного слоя не привело к сколько-нибудь заметному изменению прочности полиамида (столбец II). Более того, концентраторы напряжений в виде микродефектов снизили прочность незначительно, примерно в той мере, в которой «выключили» из работы перерезанные слои образца (столбец III).

Было предположено, что отсутствие влияния наносимых поверхностных дефектов на прочность высокоориентированного полиамида при  $20^\circ$  вызвано одной из следующих причин:

- 1) «пластичностью» следов, наносимых на полиамид шлифовальной шкуркой. Известно, что пластичный отпечаток может не влиять даже на высокую природную прочность хрупкого тела — силикатного стекла [18];
- 2) релаксацией перенапряжений у дефектов (релаксационным упрочнением) при испытании на прочность;
- 3) присутствием уже на исходной поверхности пленок случайных дефектов, не менее опасных для прочности, чем вновь наносимые, и определяющих наблюдаемый уровень прочности. В этом случае, например, разрывы химических связей на поверхности могут даже повышать прочность за счет усиления молекулярной подвижности и способности к релаксации перенапряжений. Этот эффект наблюдался, в частности, для хрупких тел [19, 20].

Для проверки предположений 1 и 2 микродефекты наносили на «замороженный» полиамид (при  $-196^\circ$  в среде жидкого азота), после чего определяли его прочность при  $-150^\circ$  (рис. 4, столбец VI). Для выяснения вклада релаксационного упрочнения часть образцов с микродефектами предварительно выдерживали в течение 1 часа при  $-150^\circ$  под нагрузкой, равной 0,8 от разрушающей (результаты испытаний изображены треугольниками). Совпадение результатов, приведенных в столбцах V и VI, позволяет отклонить первые два из сделанных предположений.

Маловероятным представляется и третье предположение. Был поставлен контрольный опыт, в котором молекулярная масса полиамида снижалась на 15–20% (в среднем так же, как в образцах столбца II), но при этом молекулярные дефекты создавались не на поверхности, а во всем объеме образцов. Это достигалось гидролизом части амидных связей в аморфных прослойках путем нагревания пленок при  $130^\circ$  (1 час) в атмосфере насыщенного водяного пара [21]. Проверено, что ориентация молекул при этом не уменьшилась. Прочность полученных образцов оказалась значительно сниженной (рис. 4, столбец IV).

Изложенные результаты опытов позволяют предполагать, что дефектность поверхностного слоя высокоориентированных полимеров не опасна для их прочности даже в условиях квазихрупкого характера их разрушения; прочность этих полимеров определяется, очевидно, их объемными свойствами. Этот вывод, требующий подтверждения на других полимерах, противоположен представлениям о разрушении хрупких тел. Так, прочность травленого стекла после нанесения подобных дефектов уменьшается на 1–2 порядка [1, 2].

Полученный результат понятен, если исходить из представлений о разрушении анизотропных материалов, данных еще в работах А. В. Степанова [22]. Нечувствительность прочности к создаваемым поверхностным дефектам связана с определенной независимостью разрушения отдельных слоев (или волокон) анизотропной структуры, со стремлением микротрешин «свернуть» и распространяться в направлении приложенного усилия.

На это, например, указывает «метлообразный» (с распадом на отдельные иголки) характер разрушения высокоориентированного полиамида при низких температурах.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
20 V 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Витман, В. А. Берштейн, В. П. Пух, Сб. Прочность стекла, «Мир», 1969, стр. 7.
2. В. А. Берштейн, С. Н. Новиков, В. В. Никитин, Физика твердого тела, 15, 498, 1973.
3. Ю. С. Липатов, В кн. Синтез и модификация полимеров, «Наука», 1976, стр. 175.
4. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, А. Е. Чмель, Высокомолек. соед., А15, 1909, 1973.
5. В. А. Берштейн, В. В. Никитин, Л. Г. Разгуляева, Сб. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 66.
6. С. Н. Журков, В. С. Куксенко, Д. И. Фролов, Физика твердого тела, 16, 2201, 1974.
7. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, А. Е. Чмель, Высокомолек. соед., Б17, 665, 1975.
8. А. В. Савицкий, М. П. Носов, Химич. волокна, 1972, № 2, 3.
9. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Физика твердого тела, 4, 2184, 1962.
10. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
11. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
12. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
13. R. Fraser, J. Chem. Phys., 24, 89, 1956.
14. P. Flournoy, Spectrochim. acta, 22, 15, 1966.
15. А. В. Томпсон, В кн. Структура волокон, «Химия», 1969, стр. 358.
16. В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, Е. И. Кабриц, Ж. прикл. спектроскопии, 23, 254, 1975.
17. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 217.
18. Л. Г. Байкова, В. П. Пух, С. Н. Талалакин, Физика твердого тела, 15, 2164, 1973.
19. В. А. Берштейн, И. В. Древаль, В. А. Степанов, В. Г. Чистосердов, Докл. АН СССР, 213, 77, 1973.
20. V. A. Berstein, Y. A. Emelyanov, V. V. Gorbachev, V. A. Stepanov, Proceedings of XI International Congress on Glass, Praha, 1977, v. I, p. 67.
21. В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, Высокомолек. соед., А19, 1260, 1977.
22. А. В. Степанов, Ж. эксперим. и теорет. физ.. 19, 973, 1949.

---

## SURFACE LAYER DEFECTS AND THE STRENGTH OF ORIENTED POLYAMIDE

Bershtein V. A., Pogodina T. E., Egorova L. M.,  
Nikitin V. V.

### Summary

A study has been made of the influence of molecular and microscopic surface defects on the strength of highly oriented polyamide-6. For this purpose the orientation of molecules and molecular mass in the surface layer  $\approx 1 \mu\text{m}$  thick was varied under control, while in the bulk these characteristics were kept unchanged. The damaging of the surface, whether molecular (disorientation, decrease as large as several times in the molecular mass) or microscopic (defects up to  $\approx 5 \mu\text{m}$  deep) has almost no effect on the strength of polyamide, also at  $-150^\circ$  under the conditions of quasibrittle fracture.