

ОСОБЕННОСТИ РОСТА ТРЕЩИН ВДОЛЬ ОСИ ОРИЕНТАЦИИ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

*Лебедева М.Ф., Алешин В.И., Куклин Э.А.,
Перов Б.В., Гудимов М.М.*

Известно, что разрушение полимера по направлениям, параллельным оси ориентации макромолекул, облегчено. Это проявляется в снижении прочности в направлении, нормальному к оси ориентации [1], и работы разрушения при росте трещины вдоль оси ориентации [2]. При высоких ориентациях возможно даже расщепление блочного полимера на фибриллы при крайне низких поперечных нагрузках (самопроизвольно) [3]. Циклические нагрузки вызывают рост трещин в различных материалах, включая полимеры, при меньших напряжениях, чем статические (так называемая «усталость» материалов) [4].

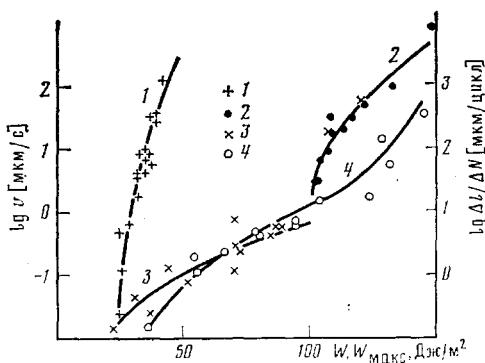
Логично предположить, что при наличии обоих разупрочняющих факторов, т. е. при росте трещины вдоль оси ориентации под действием циклических нагрузок, процесс будет характеризоваться особенно низкими работами разрушения.

Экспериментальное исследование этого вывода не подтверждает и дает качественно иную картину.

Рост трещин при циклическом (частота $f \approx 0,1$ Гц) и статическом нагружении в одноосноориентированном и изотропном ПММА (высокомолекулярные непластифицированные оргстекла близких промышленных марок: СО-120 после одноосной вытяжки на 200% и СТ-1) изучали методом «двойного кручения» [5].

Вопреки ожидаемому было обнаружено, что рост трещины вдоль оси ориентации как при циклическом, так и при статическом нагружении (рисунок, кривые 1 и 3) происходит в одной и той же области работ разрушения W (пороговые значения W [6, 7] практически равны и составляют 21 и 24 Дж/м² соответственно). Более того, средняя по времени скорость роста трещины $v = (\Delta l/\Delta N)$ (l — длина трещины, N — число циклов нагружения) при циклических нагрузках растет с увеличением W_{\max} (кривая 3) много медленнее, чем скорость роста трещины, $v = -dl/dt$ (t — время) при статических нагрузках (кривая 1). Значения $\Delta l/\Delta N$ в области $40 \leq W_{\max} \leq 90$ Дж/м² для ориентированного ПММА практически совпадают с величинами, измеренными для изотропного полимера (кривые 3 и 4). При этом статическое нагружение, как и ожидалось, приводит к смещению зависимости $\lg v - W$ для ориентированного ПММА в сторону существенно меньших значений W (кривые 1 и 2).

Полученные результаты позволяют заключить, что для трещины, расщущей вдоль оси ориентации, более опасны статические нагрузки. У ориентированного ПММА отсутствует область удельных работ разрушения, характерная для всех изотропных полимеров, в которой рост трещины происходит лишь под действием циклических нагрузок. Ориентационная вытяжка, приводящая к существенному снижению статической трещино-



Зависимости скорости роста трещины v от удельной работы разрушения W при статическом нагружении (1 и 2) и скорости $\Delta l/\Delta N$ от W_{\max} ($W_{\max} \approx 0$) при циклическом нагружении (3 и 4) для изотропного (2 и 4) и одноосноориентированного ПММА (1 и 3)

стойкости полимера, не вызывает дополнительного снижения его циклической трещиностойкости.

Объяснение «аномального» поведения ориентированного полимера при циклическом нагружении требует специального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Curtis J. W., Treloar L. R. G.* Nature, 1968, v. 220, № 5162, p. 60.
2. *Broutman L. J., McGarry F. J.* J. Appl. Polymet Sci., 1965, v. 9, № 2, p. 609.
3. Френкель С. Я. В кн.: Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 505.
4. Роней М. В кн.: Разрушение / Под ред. Либовица Г. М.: Мир, 1976, т. 3, с. 473.
5. Лобасенок В. А., Алешин В. И., Кувшинский Е. В. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 1, с. 133.
6. Лобасенок В. А., Алешин В. И., Кувшинский Е. В. Физика твердого тела, 1971, т. 13, № 11, с. 4325.
7. Лебедева М. Ф., Попова Л. А., Алешин В. И., Аэро Э. Л., Кувшинский Е. В. Проблемы прочности, 1981, № 5, с. 47.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28.VI.1983

УДК 541.64:543.422.23

СПЕКТРЫ ЯМР ^{13}C ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ

*Грибанов А. В., Тээяэр Р. Э., Кольцов А. И.,
Сазанов Ю. Н., Липпмаа Э. Т.*

Большой интерес к структурным исследованиям полииimidов объясняется целым рядом уникальных свойств этого класса полимеров [1]. Однако использование такого прямого и высоконформативного метода, как спектроскопия ЯМР высокого разрешения, до настоящего времени носило довольно ограниченный характер вследствие нерастворимости и неплавкости большинства полииimidов. Известные литературные данные по спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения полииimidов относятся либо к модельным соединениям, либо к олигомерам.

Единственный опубликованный спектр ЯМР высокого разрешения полииimidной пленки Kapton (аналог пленки ПМ) состоит из довольно широких линий [2]. Кроме того, отнесение сигналов в указанной работе нам представляется недостаточно обоснованным, поскольку оно опирается на расчетные электронные плотности на атомах углерода и не вполне совпадает с литературными экспериментальными данными. Авторы не пытались подтвердить правильность своей расшифровки спектра изменением режимов его получения.

Особенность спектроскопии ЯМР — большая разница в ширине линий для одного и того же вещества в жидком и твердом состояниях. Причина заключается в том, что ядра вещества в твердой фазе испытывают сильное статическое магнитное взаимодействие. Изотропное быстрое движение частиц в жидкости усредняет диполь-дипольное взаимодействие и позволяет получить спектр высокого разрешения. Классический пример такого уширения — разница на шесть порядков между шириной сигнала воды и льда [3]. Благодаря быстрому развитию техники эксперимента ЯМР, в настоящее время имеется возможность получения спектров высокого