

3. Матвеев В. К., Смирнова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 283.
4. Матвеев В. К., Смирнова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 288 с.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25.VI.1986

УДК 541.64 : 539.3

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ САМОЗАТУПЛЕНИЯ ТРЕЩИН, ЛОКАЛЬНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ И АНГАРМОНИЗМОМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

Козлов Г. В., Шогенов В. Н., Микитаев А. К.

Ранее было показано, что в условиях квазистатических испытаний на растяжение смесей ПК — полиарилат наблюдается рост напряжения разрушения σ_p по мере увеличения длины a острого надреза (стационарной трещины) [1]. Аналогичное явление обнаружено для ударопрочного ПС в условиях ударного нагружения [2]. Это явление представляет значительный интерес, поскольку дает в перспективе возможность создания полимерных материалов, обладающих уникальным свойством — саморемонтом трещины [3]. В настоящей работе предпринята попытка определить критерий самозатупления трещин в полимерах.

Условия эксперимента описаны для квазистатических испытаний на растяжение в работе [1], а для ударных испытаний по методике Шарпи — в работе [2]. Величина параметра Грюнайзена γ , характеризующего нелинейность (ангармонизм) межмолекулярных связей, определена по наклону зависимости модуля упругости E от деформации ε [4]. Степень самозатупления трещины как в квазистатических, так и в ударных испытаниях оценивали отношением K_{Ib}/K_{Ic} , где K_{Ib} и K_{Ic} — коэффициенты интенсивности напряжения (трещиностойкости) затупленной и острой трещин соответственно. В настоящей работе в качестве K_{Ib} принята величина K_I для образцов с $a=2,0$ мм, а в качестве K_{Ic} — величина K_I для образцов с $a=1,0$ мм. Такая мера самозатупления, естественно, относительна. В дальнейшем предполагается, что критерием самозатупления трещины является условие

$$K_{Ib}/K_{Ic} \geq 1 \quad (1)$$

Выполнение критерия (1) отвечает росту σ_p по мере увеличения a .

На рис. 1 показана зависимость отношения K_{Ib}/K_{Ic} от величины параметра Грюнайзена γ , которая отражает тот факт, что степень самозатупления трещины тем выше, чем сильнее ангармонизм межмолекулярных связей. Отметим, что на рис. 1 представлены полимеры, различающиеся как по строению, так и по условиям испытаний. Смеси ПК — полиарилат подвергали испытаниям как в виде пленок, отлитых из раствора [1], так и в виде прессованных образцов [5]. Если первые из них имели толщину $\sim 0,1$ мм и довольно высокую кристалличность (до 32%) [6], то толщина прессованных образцов была ~ 4 мм, и они были полностью аморфны [5].

Образцы ПММА испытаны с радиусным надрезом, тогда как остальные — с острым. Испытания выполнены как при квазистатическом растяжении, так и при высокоскоростном изгибе. Тем не менее все результаты описываются линейной зависимостью $K_{Ib}/K_{Ic}=f(\gamma)$, что говорит о высокой степени общности этого соотношения. Физический смысл подобной корреляции заключается в следующем: величина K_{Ib}/K_{Ic} контролируется степенью развития локальной пластической деформации у основания надреза, которая в свою очередь определяется уровнем межмолекулярно-

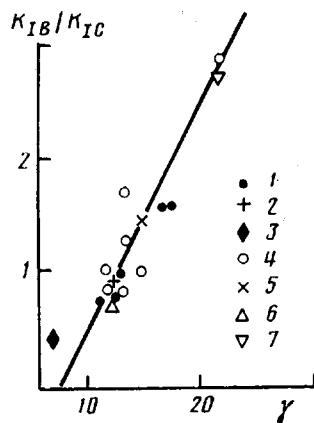


Рис. 1

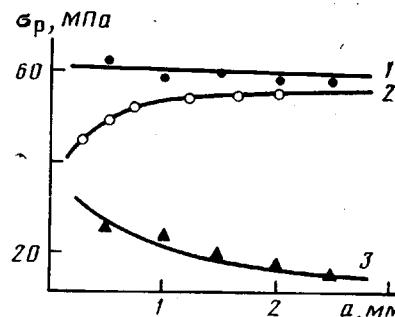


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени самозатупления K_{Ib}/K_{Ic} от величины параметра Грюнайзена межмолекулярных связей γ для квазистатических испытаний на растяжение смесей ПК – полиарилат (1), ПЭТФ (2), ПТФЭ (3) и для ударных испытаний смесей ПК – полиарилат (4), полиарилатсульфона (5), ПММА (6) и ПС (7)

Рис. 2. Зависимость напряжения разрушения σ_p от длины надреза a для ПЭТФ (1), полиарилатсульфона (2) и ПТФЭ (3)

го взаимодействия [7]. Усиление ангармонизма (нелинейности) межмолекулярных связей означает большую степень их ослабления в процессе деформирования при одних и тех же значениях ϵ , т. е. облегчает локальную пластическую деформацию.

Из рис. 1 и критерия (1) следует, что самозатупление трещин будет наблюдаться в тех же полимерах, которые обладают достаточно сильным ангармонизмом ($\gamma \geq 13$). С целью проверки этого условия на рис. 2 показаны зависимости σ_p от a для трех полимеров: ПЭТФ ($\gamma = 12,2$), полиарилатсульфона ($\gamma = 15,0$) и ПТФЭ ($\gamma = 6,5$). Ход зависимостей $\sigma_p = f(a)$ подтверждает правильность предложенного критерия.

Величины $\gamma \geq 13$ в настоящее время известны либо для достаточно жесткоцепных полимеров [8], либо для полимеров, которые были испытаны в условиях ударных испытаний [9]. Есть основания полагать, что этот факт не случаен. Именно для двух упомянутых случаев получена линейная зависимость модуля упругости от степени межмолекулярного взаимодействия [10, 11], тогда как для гибкоцепных полимеров в условиях квазистатического нагружения такая корреляция отсутствует [12]. Это обусловлено повышением либо термодинамической (для жесткоцепных полимеров), либо кинетической (в условиях ударных испытаний) жесткости макромолекул и соответствующим уменьшением (или отсутствием) вклада гибкости макромолекул в величину E [10, 11]. Иначе говоря, уменьшается степень деформации собственно макромолекул, что уменьшает (или исключает) возможность возбуждения высокочастотных внутрицепочных мод, обладающих слабым ангармонизмом, т. е. небольшими величинами параметра Грюнайзена. В результате спектр возбуждаемых при деформации мод смещается в сторону низкочастотных (межцепных) колебаний, обладающих сильным ангармонизмом.

ЛИТЕРАТУРА

- Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Газаев М. А., Шустов Г. Б., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 244.
- Козлов Г. В., Мильман Л. Д., Микитаев А. К. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 37.
- Микитаев А. К., Шогенов В. Н., Козлов Г. В. // Техника и наука. 1985. № 2. С. 22.

4. Бессонов М. И. // Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 222.
5. Газаев М. А., Шустов Г. Б., Ерижоков В. А., Диданов В. М., Агабиев Х. А., Шогенов В. Н., Шетов Р. А., Микитаев А. К. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по эксплуатационным свойствам конструкционных полимерных материалов. Ч. 1. Нальчик, 1984. С. 79.
6. Шогенов В. Н., Газаев М. А., Лиев А. Х., Кештев М. М., Карданов Х. К., Шустов Г. Б., Хапачев Ю. П. // Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1985. С. 101.
7. Песчанская Н. Н., Берштейн В. А., Степанов В. А. // Физика тв. тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
8. Sharma B. K. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1982. V. 15. № 9. P. 1735.
9. Шетов Р. А., Козлов Г. В. // Тез. докл. региональной конф. «Полимеры в сельском хозяйстве». Нальчик, 1985. С. 84.
10. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Шогенов В. Н. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 32.
11. Микитаев А. К., Козлов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 4.
12. Willbourn A. H. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 965.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
26.VI.1986

УДК 541(64+24)

О ПРИЧИНЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ СОПОЛИМЕРА

Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Булгакова С. А.,
Шерстяных В. И., Князева Т. Е., Славницкая Н. Н.

В работах [1–3] описано новое явление в области гомогенной радикальной сополимеризации — взаимосвязь между составом и ММ сополимера. Кинетически оно проявляется в виде зависимости состава сополимера (или r_1, r_2) от концентрации инициатора или передатчика цепи. К настоящему времени изучено 19 систем, из них для 14, а именно: стирол — метакриловая кислота (МАК), стирол — акрилонитрил (АН), стирол — гептилакрилат, стирол — винилацетат (ВА), стирол — винилиденхлорид (ВДХ), стирол — 2-винилпиридин (ВП), стирол — 2-метил-5-винилпиридин (МВП), ВА — винилпирролидон, ВА — ВДХ, ВА — МВП, ВА — ВП, МАК — ММА, ММА — ВДХ, ММА — акриловая кислота, обнаружено указанное выше явление, а для 5, а именно: стирол — метилакрилат, стирол — ММА, АН — ММА, МАК — бутилакрилат, стирол — бутилметакрилат) не обнаружено.

Для объяснения результатов, не согласующихся с существующей теорией радикальной сополимеризации, была предложена гипотеза о влиянии избирательной сорбции мономеров макромолекулярными клубками на эффективную концентрацию мономеров в зоне реакции активного конца радикала [2, 3]. При этом предполагали, что большинство актов роста цепи протекает внутри координационной сферы клубка. В данной работе приводятся экспериментальные доказательства, подтверждающие высказанную гипотезу.

Образцы сополимеров стирол — АН и стирол — МАК, полученные гомогенной полимеризацией до 5%, были разделены на фракции. Далее, методом равновесного диализа и светорассеяния изучили избирательную сорбцию этими фракциями в мономерных смесях, отвечающих по составу исходным при синтезе. Методики очистки мономеров, растворителей, условия синтеза и фракционирования сополимеров приведены в работе [3].

Равновесный диализ проводили в диализаторах, состоящих из двух тefлоновых ячеек общим объемом 15 мл, разделенных подупрочненной мембранный марки «Ultracellafilter allerfeinst». Перед использованием мембранны выдерживали в исследуемой мономерной смеси, стабилизированной 2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксилем. Концентрация растворов составляла 1 г/100 мл. Равновесие устанавливалось в течение 24 ч для стирол — МАК и 40 ч для стирол — АН. Коэффициент избирательной