

Тепловые и флуктуационные деформации химических связей в поверхностных и граничных слоях полимеров

© В.И. Веттегрень, И.И. Новак, В.Б. Кулик

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

При помощи инфракрасной и рамановской спектроскопии проведены исследования деформации химических связей в молекулах полимеров в поверхностных слоях образцов, в граничных слоях между надмолекулярными образованиями в них и в граничных слоях между полимером и твердым телом в полимерных композитах. На свободной поверхности и в граничных слоях между надмолекулярными образованиями химические связи „растянуты“. В граничных слоях между полимером и твердым телом химические связи, наоборот, сжаты. Одновременно на поверхности и в граничных слоях между надмолекулярными образованиями увеличена концентрация и деформация возбужденных химических связей, деформированных до величин, близких к теоретическому разрывному удлинению. В граничных слоях между полимером и твердым телом концентрация и деформация возбужденных химических связей уменьшается. Эти эффекты объяснены изменением спектра атомных колебаний в поверхностных и в граничных слоях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы „Интеграция 2002“ (проект № Б0012).

1. Введение

С конца 20-х годов прошлого столетия известно, что поверхность играет особую роль в механизме разрушения. А.Ф. Иоффе с сотрудниками установил, что после растворения поверхностного слоя каменной соли в воде ее прочность увеличилась на два порядка [1]. Затем А.П. Александров и С.Н. Журков, стравив поверхность стеклянных и кварцевых нитей, увеличили их прочность до ≈ 20 GPa [2].

Ранее полагалось, что ведущая роль поверхности в разрушении обусловлена тем, что на ней, как правило, содержится большое число микротрещин, образованных под действием внешних механических воздействий [1–3]. Однако в результате развития кинетической концепции прочности возникло еще одно представление о причинах, определяющих ведущую роль поверхности. А именно на поверхности возможно увеличение вероятности возникновения разрушающих флуктуаций из-за изменения спектра атомных колебаний [4]. Известно, что долговечность задана вероятностью образования таких флуктуаций, и ее увеличение должно приводить к изменению прочности и долговечности твердых тел. В конце 70-х годов С.Н. Журков инициировал постановку исследований, направленных на выяснение возможности такого явления.

Данная работа обобщает результаты исследований, направленных на выяснение роли поверхности в разрушении полимерных материалов. С этой целью определялась деформация химических связей в основном и возбужденном состоянии на поверхности, в объеме и граничных слоях полимеров и полимерных композитов.

Для получения сведений о деформации химических связей изучались смещение и форма полос регулярности в ИК — и рамановских спектрах полимеров и композитов.

Эти полосы соответствуют колебаниям регулярно построенных участков полимерных молекул длиной в несколько нм [5].

2. Изменения частоты и формы полос регулярности в ИК- и рамановских спектрах поверхностных и граничных слоев полимеров и композитов

На рис. 1 приведены ИК спектры пропускания пленки полиамида 6 толщиной $40 \mu\text{m}$ и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) этой же пленки. Основной вклад в спектр пропускания вносит объем пленки, а в спектр НПВО — поверхностный слой толщиной

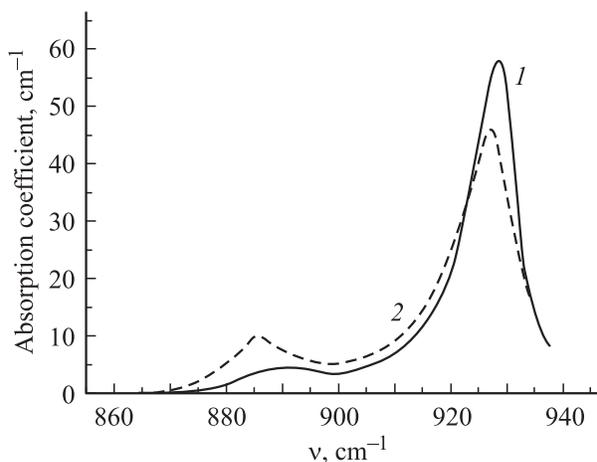


Рис. 1. ИК спектры пропускания пленки полиамида 6 толщиной $40 \mu\text{m}$ (1) и нарушенного полного внутреннего отражения (2) этой же пленки.

$\approx 1 \mu\text{m}$ [6,7]. Видно, что в спектре поверхностного слоя основной максимум полосы 930 cm^{-1} смещен в сторону низких частот на $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ и увеличена его асимметрия со стороны длинноволнового крыла. На длинноволновом крыле полосы наблюдается дополнительный максимум, интенсивность и смещение которого в спектре НПВО больше, чем в спектре пропускания.

На рис. 2 показаны ИК спектры пропускания пленки полиамида 6 толщиной $16 \mu\text{m}$ и образца, составленного из 16 пленок толщиной в $1 \mu\text{m}$. Видно, что в спектре составного образца основной максимум полосы 930 cm^{-1} смещен в сторону низких частот и увеличена его асимметрия. Одновременно интенсивность и величина смещения дополнительного максимума в спектре составного образца больше, чем в спектре сплошной пленки.

На рис. 3 показаны рамановские спектры порошка и блочного образца полистирола, приготовленного из этого же порошка. В рамановском спектре порошка

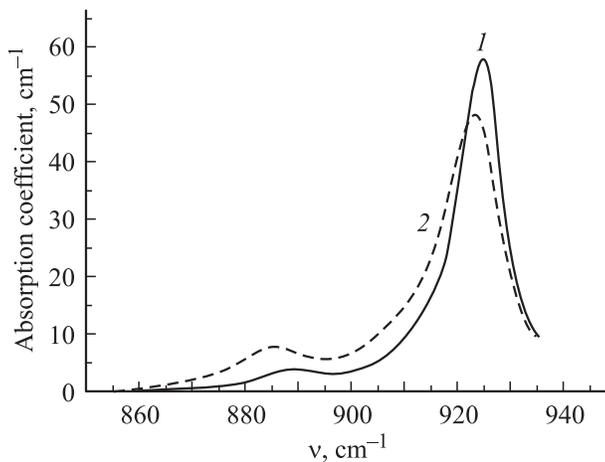


Рис. 2. ИК спектры пропускания сплошного образцов полиамида 6 толщиной $16 \mu\text{m}$ (1) и составленного из 16 пленок толщиной в $1 \mu\text{m}$ (2).

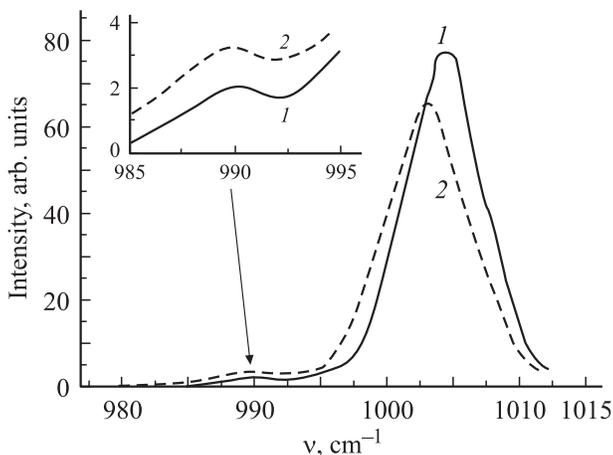


Рис. 3. Рамановские спектры блочного образца (1) и порошка (2) полистирола.

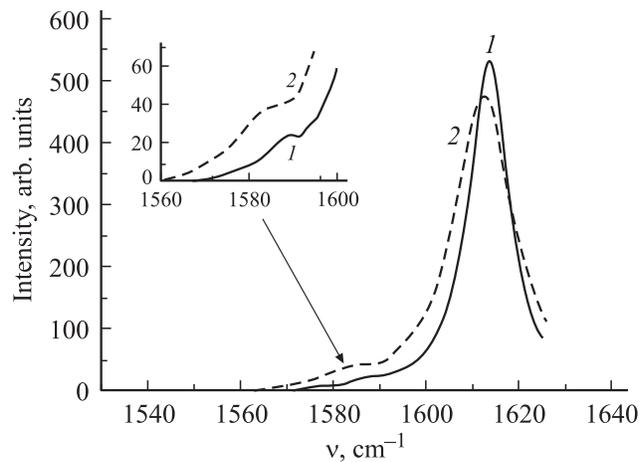


Рис. 4. Рамановские спектры волокна полиэтилентерефталата: 1 — луч лазера диаметром $\approx 3 \mu\text{m}$ проходит через центр волокна диаметром $100 \mu\text{m}$; 2 — слегка касается его поверхности.

основной максимум полосы 1002 cm^{-1} смещен в низкочастотную сторону на $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$ и с этой же стороны увеличены смещение и интенсивность дополнительного максимума.

На рис. 4 показаны рамановские спектры волокна полиэтилентерефталата в условиях, когда луч лазера диаметром $\approx 3 \mu\text{m}$ проходит через центр волокна диаметром $100 \mu\text{m}$ и слегка касается его поверхности. В рамановском спектре поверхностного слоя основной максимум полосы 1614 cm^{-1} смещен в длинноволновую сторону на $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$. Одновременно в спектре поверхностного слоя волокна увеличены интенсивность и смещение дополнительного максимума на длинноволновом крыле полосы.

Такие же эффекты смещения в сторону низких частот, увеличения асимметрии основного максимума, а также роста интенсивности и величины смещения дополнительного максимума на длинноволновом крыле полос регулярности в ИК — и рамановских спектрах наблюдались для большого числа других полимеров: полиэтилена, полипропилена, полипиромеллитимида, поливинилового спирта, полиамидбензиимидазола и поликарбоната и др. [6,7].

Кроме поверхности на положение максимума, форму полос регулярности, смещение и интенсивность дополнительного максимума влияют внутренние границы между надмолекулярными образованиями [8,9]. Например, на рис. 5 показана полоса 1130 cm^{-1} в рамановском спектре объема полиэтилена с кристаллитами, длина которых вдоль оси c равна ≈ 15 и $\approx 100 \text{ nm}$. Видно, что для образца с кристаллитами длиной $\approx 15 \text{ nm}$ частота максимума полосы на $\approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$ меньше, чем для образца с кристаллитами длиной $\approx 100 \text{ nm}$. Одновременно интенсивность и смещение дополнительного максимума на длинноволновом крыле полосы для образца с кри-

сталлитами длиной ≈ 15 nm больше, чем для образца с кристаллитами ≈ 100 nm.

В поверхностном слое полимера этот эффект усиливается. Так, например, на рис. 6 показана полоса 930 cm^{-1} и ИК спектре НПВО полиамида 6. Видно, что после быстрой закалки из расплава в ацетон при температуре 178 К, когда в образце образуются мелкие кристаллиты, смещение и интенсивность дополнительного максимума в спектре поверхностного слоя увеличиваются.

Таким образом, в спектрах поверхностных и граничных слоев между надмолекулярными образованиями основной максимум полос регулярности смещен в сторону низких частот. Одновременно, увеличена интенсивность дополнительного максимума на длинноволновом крыле таких полос.

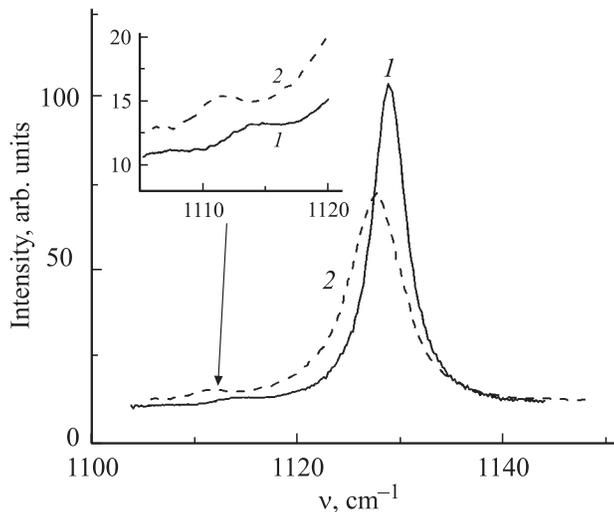


Рис. 5. Рамановские спектры объема полиэтилена с кристаллитами, длина которых вдоль оси c равна ≈ 15 (1) и ≈ 100 nm (2).

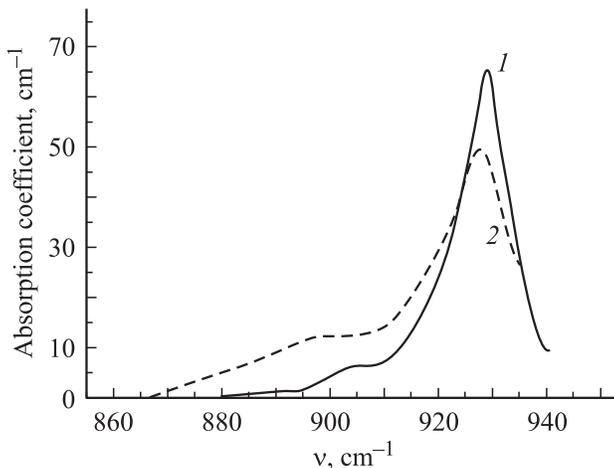


Рис. 6. Полоса 930 cm^{-1} в ИК спектре образца полиамида 6: исходного (1) и после быстрой закалки из расплава в ацетон при температуре 178 К (2).

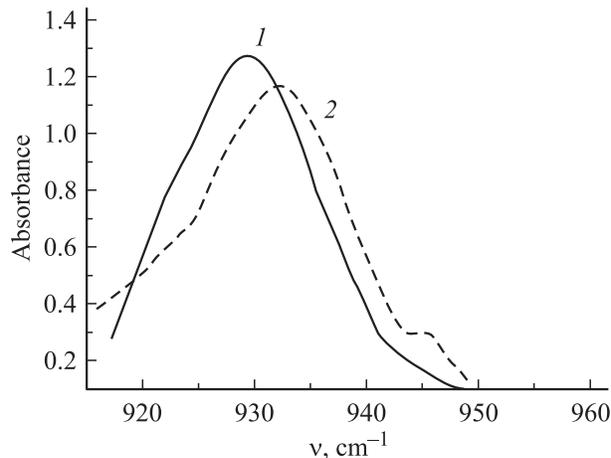


Рис. 7. ИК спектры пленки (1) и покрытия (2) из полиамида 66/6, полученного из расплава на поверхности стали 45.

В спектрах граничных слоев в полимерных композициях, наоборот, основной максимум полос регулярности смещен в сторону высоких частот [10]. Так, например, основной максимум полосы регулярности 930 cm^{-1} в ИК спектре пленки полиамида 66/6 толщиной $20\text{ }\mu\text{m}$ на поверхности стали 45 смещен в высокочастотную сторону на $1\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ (рис. 7).

Для удобства анализа полученных результатов, рассмотрим отдельно явления смещения и увеличения асимметрии основного максимума полос регулярности и изменения положения и интенсивности дополнительного максимума на длинноволновом крыле таких полос.

3. Деформация химических связей в поверхностных и граничных слоях полимеров и композитов

Смещение частоты межатомных колебаний обусловлено деформацией валентных углов и валентных связей в молекулах полимеров [11]. Величина смещения частоты $\Delta\nu_i$ i -го межатомного колебания связана с относительным изменением длины ε регулярно построенных участков молекул уравнением

$$\Delta\nu \equiv \nu(\varepsilon) - \nu(0) = -G_i \nu(0) \varepsilon, \quad (1)$$

где $\nu(\varepsilon)$ и $\nu(0)$ — частоты колебаний деформированного и недеформированного участка молекулы соответственно, а G_i — параметр Грюнайзена.

Для всех изученных нами полос параметр Грюнайзена больше нуля. Поэтому уменьшение частоты основного максимума полос в спектрах поверхностных и граничных слоев между надмолекулярными образованиями означает, что регулярно построенные участки молекул в этих слоях растянуты. Существование асимметрии полос со стороны низких частот показывает, что они деформированы в различной степени [12–16].

Измеряя смещение центра тяжести полос $\langle \Delta\nu \rangle$, можно оценить величину средней деформации $\langle \varepsilon \rangle$ участков. Проведенные измерения показали, что величина смещения центра тяжести полос регулярности в ИК и рамановских спектрах поверхностного и граничных слоев полимеров составляет $\approx 1-5 \text{ cm}^{-1}$. Подставляя эти значения в (1), мы нашли, что значения $\langle \varepsilon \rangle$ составляют $\approx 0.1-0.2\%$.

Как уже отмечалось, в спектрах граничных слоев полимеров с металлами частота основного максимума полос регулярности смещена в сторону высоких частот. Это означает, что межатомные связи в этих слоях сжаты. Величина сжатия варьирует от ≈ 0.02 до 0.2% в зависимости от толщины пленки и скорости ее охлаждения из расплава. Кроме того, она растет пропорционально силе адгезионного взаимодействия (рис. 8).

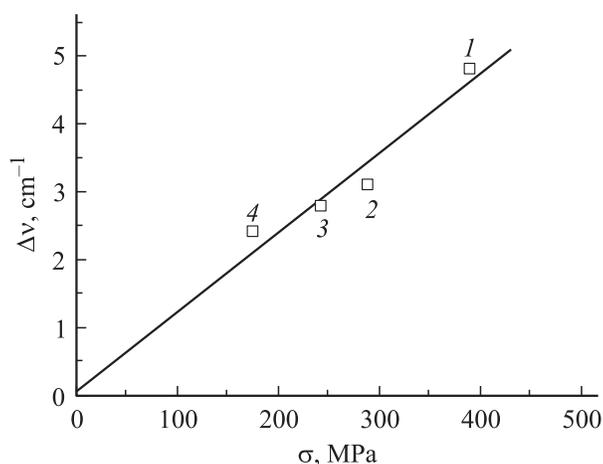


Рис. 8. Зависимости величины смещения максимума полосы 930 cm^{-1} в покрытии из полиамида 66/6, полученном из расплава на поверхности различных металлов от прочности адгезионной связи: 1 — сталь 45, 2 — сплав АЛ-9, 3 — бронза БрАЖ9-4, 4 — медь.

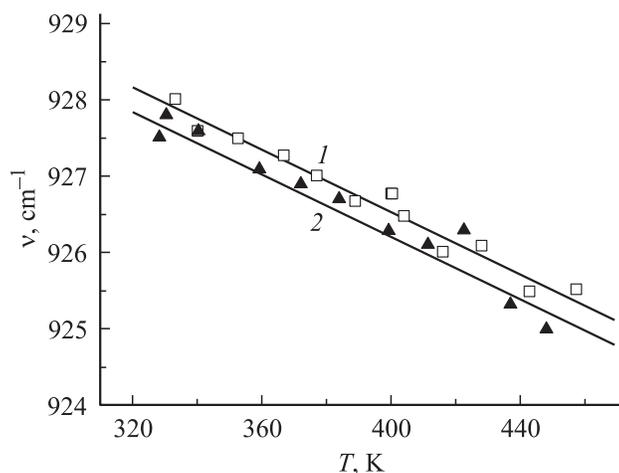


Рис. 9. Температурная зависимость частоты максимума полосы 930 cm^{-1} в ИК спектрах пленок полиамида 6 различной толщины, μm : 1 — 50, 2 — 1.

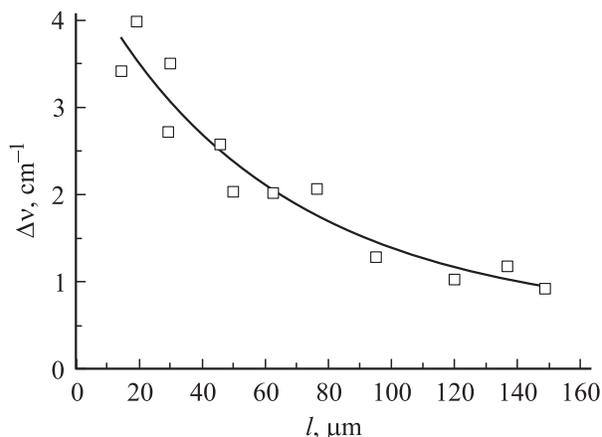


Рис. 10. Смещение максимума полосы 930 cm^{-1} в покрытии из полиамида 66/6, полученном из расплава, на различных расстояниях до границы раздела со сталью 45.

В диапазоне температур от 200 до 500 К максимумы полос регулярности в спектрах поверхностных и граничных слоев смещены по отношению к их положению в объеме на одинаковую величину, т.е. деформация регулярно построенных участков молекул, вызванная влиянием границы, не зависит от температуры (рис. 9).

При увеличении расстояния l до поверхности или границы раздела деформация химических связей экспоненциально уменьшается (рис. 10)

$$\varepsilon(l) = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{l}{l_0}\right),$$

где ε_0 — деформация на поверхности или границе раздела. Эффект деформации химических связей наблюдается на больших расстояниях, достигающих $100 \mu\text{m}$. Такое дальное действие не может быть вызвано различием сил межатомного взаимодействия на границе, которое распространяется на расстояние несколько нм.

4. Возбужденные химические связи в поверхностных и граничных слоях полимеров

Дополнительный максимум на длинноволновом крыле полос регулярности в работах [17–21] был приписан возбужденным химическим связям, т.е. участкам молекул, растянутым до величины ε_d , на порядок превышающей деформацию химических основных связей из-за теплового расширения. Значение средней деформации $\langle \varepsilon_d \rangle$ возбужденных связей может быть вычислено как

$$\langle \varepsilon_d \rangle = -\frac{\langle \Delta\nu_d \rangle}{G},$$

где $\langle \Delta\nu_d \rangle$ — смещение дополнительного максимума. Вычисления показали, что средняя деформация возбужденных химических связей близка к их теоретическому разрывному удлинению ε_* .

Относительная концентрация возбужденных химических связей рассчитывалась по формуле [17–21]

$$n_d = \frac{I_d}{I_m},$$

где I_d и I_m — интенсивности дополнительного и основного максимумов. Оказалось, что относительная концентрация возбужденных химических связей составляет, как правило, несколько процентов от концентрации регулярно построенных участков молекул в образце [17–21].

Исследования показали, что возбужденные химические связи образуются под действием термических флуктуаций [17–21]. Разрыв некоторой части таких связей инициирует развитие процесса разрушения полимеров на молекулярном уровне [4,16,22,23]. Оказалось, что энергия активации образования возбужденных химических связей U_{0d} равна энергии активации разрушения U_0 ($U_{0d} \approx U_0$), а скорость их образования \dot{n} определяет долговечность τ полимера [4,19]: $\tau \approx 1/\dot{n}$. Поэтому исследование возбужденных химических связей в поверхностных и граничных слоях надмолекулярных образований позволяет прямо проверить гипотезу о том, что ведущая роль этих слоев в разрушении обусловлена увеличением вероятности возникновения разрушающих флуктуаций.

Как уже отмечалось, в спектрах поверхностных слоев полимеров смещение и интенсивность дополнительного максимума больше, чем в спектрах объема. Это означает, что возбужденные химические связи в поверхностных слоях полимеров растянуты больше и их концентрация выше, чем в объеме полимера (см. таблицу). Следовательно, ведущая роль поверхности в разрушении полимеров обусловлена тем, что на ней в первую очередь образуются возбужденные химические связи.

Эмпирические выражения, связывающие скорость накопления \dot{n} и деформацию ε_d возбужденных связей с температурой T и временем t после изменения температуры, имеют вид [18–21]

$$\dot{n} = n_0 \exp\left(-\frac{U_{0d}}{k_B T}\right),$$

$$\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_*} = \frac{k_B T}{U_{0d}} \ln \frac{t}{\tau_0},$$

где U_{0d} — энергия активации возбуждения связей, равная энергии активации разрушения U_0 : $U_{0d} = U_0$;

Деформация $\langle \varepsilon_d \rangle$ и концентрация c_d возбужденных химических связей в объеме и поверхностном слое толщиной $1 \mu\text{m}$ некоторых полимеров, %

Полимер	Поверхностный слой		Объем	
	$\langle \varepsilon_d \rangle$	c_d	$\langle \varepsilon_d \rangle$	c_d
Полиэтилен	6	4	4	2
Полипропилен	6	4	4	2
Полиэтилентерефталат	6	10	3	2
Поликапроамид	5.5	10	2	3
Полипиромеллитимид	5.3	10	4	6

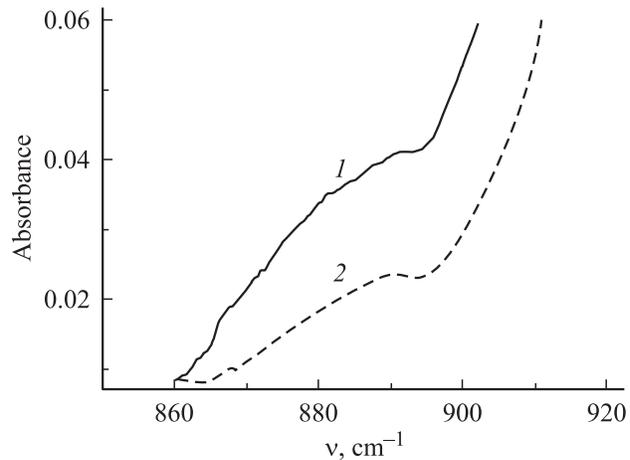


Рис. 11. Дополнительный максимум на длинноволновом крыле полос 930 cm^{-1} в ИК спектрах осушенной (1) и смоченной водой (2) пленок полиамида 6.

$\tau_0 \approx 10^{-13} \text{ s}$; k_B — константа Больцмана; n_0 — эмпирическая постоянная; $\varepsilon_* \approx 0.1$ — разрывное удлинение химических связей.

Из этих выражений следует, что увеличение концентрации и деформации возбужденных связей в поверхностных слоях полимеров обусловлено уменьшением энергии активации их образования U_{0d} . Поскольку $U_{0d} \approx U_0$, ведущая роль поверхности в разрушении полимеров обусловлена уменьшением энергии активации флуктуаций, вызывающих образование возбужденных химических связей.

Представляло интерес выяснить, как влияют поверхностно активные вещества на возбужденные участки молекул. Известно, что для гидрофильных полимеров поверхностно активным веществом является вода. На рис. 11 показан дополнительный максимум для полосы 930 cm^{-1} в спектре осушенного и влажного полиамида 6. Видно, что под влиянием влаги смещение и интенсивность дополнительного максимума уменьшаются. Такие же эффекты обнаружены при воздействии поверхностно активных веществ на другие полимеры. Во всех случаях под влиянием воды и других поверхностно активных веществ концентрация и деформация возбужденных связей в поверхностном слое полимеров уменьшалась. Этот результат показал, что поверхностно активные вещества уменьшают энергию активации возбужденных химических связей.

5. Механизм влияния поверхности и границ раздела на деформацию химических связей

Известно, что на поверхности и в граничных слоях твердых тел спектр колебаний атомов перестраивается: наряду с объемными появляются поверхностные колебания [24]. Изменения спектра проявляются на расстояниях от границы раздела, достигающих сотен μm и

могут приводить к изменению как теплового расширения химических связей, так и вероятности образования возбужденных химических связей. По-видимому, перестройка спектров является основной причиной, обуславливающей особую роль поверхности в разрушении.

6. Заключение

На свободной поверхности и в граничных слоях между надмолекулярными образованиями химические связи „растянуты“. Одновременно в таких слоях увеличена концентрация возбужденных химических связей с высокими степенями флуктуационного растяжения.

В граничных слоях полимерных композитов химические связи сжаты.

Эти эффекты объяснены изменением спектра атомных колебаний в поверхностных и граничных слоях полимеров и полимерных композитов.

Список литературы

- [1] А.Ф. Иоффе, Н.В. Кирпичева, М.А. Левитская. Журнал русск. физ. хим. общ. **56**, 489 (1924).
- [2] А.П. Александров, С.Н. Журков. Явление хрупкого разрыва. Техиздат, М.-Л. (1933). 51 с.
- [3] A.A. Griffith. Trans. Roy. Soc. (A) **227**, 763 (1920).
- [4] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. Политехника, СПб. (1993). 475 с.
- [5] G. Zerbi, F. Ciampelli, V. Zamboni. J. Polymer Sci. C **7**, 141 (1964).
- [6] V.I. Vettegren, A.E. Tshmel. Europ. Polymer J. **12**, 5, 853 (1976).
- [7] A.E. Tshmel, V.I. Vettegren, V.M. Zolotarev, J. Macromol. Sci.-Phys. B **21**, 2, 243 (1982).
- [8] V.I. Vettegren, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov. J. of Thermal Analysis **38**, 1031 (1992).
- [9] В.И. Веттегрень, В.А. Марихин, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков. ФТТ **44**, 12, 2234 (2002).
- [10] В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, А.А. Лебедев. Механика полимеров **6**, 978 (1990).
- [11] А.И. Губанов, В.А. Кособукин. Механика полимеров **4**, 579 (1971).
- [12] С.Н. Журков, В.И. Веттегрень, В.Е. Корсуков, И.И. Новак. ФТТ **11**, 2, 290 (1969).
- [13] В.И. Веттегрень, И.И. Новак. ФТТ **15**, 5, 1417 (1973).
- [14] V.I. Vettegren, I.I. Novak. J. Polymer Sci. **11**, 11, 2135 (1973).
- [15] В.И. Веттегрень, К.Ю. Фридланд. Оптика и спектроскопия **38**, 3, 521 (1975).
- [16] S.N. Zhurkov, V.I. Vettegren, I.I. Novak, V.E. Korsukov in Fracture 1969. Proc. Second Int. Conf. Fracture / Ed. E.E. Pratt. Chapman&Hall, London (1969). 545 p.
- [17] В.И. Веттегрень, А.А. Кусов. ФТТ **24**, 6, 1598 (1982).
- [18] В.И. Веттегрень, Р.Р. Абдульманов. ФТТ **26**, 11, 3266 (1984).
- [19] В.И. Веттегрень. ФТТ **28**, 11, 3417 (1986).
- [20] В.И. Веттегрень, А.Д. Габараева, Н.Л. Заалишвили. Высокомолекуляр., соединения (А) **43**, 6, 988 (2001).
- [21] S.V. Bronnikov, V.I. Vettegren, S.Y. Frenkel. Adv. Polymer Sci. **125**, 103 (1990).
- [22] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. УФН **106**, 2 (1972).
- [23] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [24] Б.М. Агранович. УФН **115**, 1, 199 (1975).