

К. Е. ПЕРЕПЕЛКИН, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
В. И. КАСАТОЧКИН

ОЦЕНКА ПРЕДЕЛЬНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА УГЛЕРОДА — КАРБИНА

Цепной полимер углерода — карбин представляет интерес не только как новая форма углерода, но и как один из немногих полимеров, имеющих линейную структуру с валентным углом 180° и одновременно с большой величиной межатомного взаимодействия в цепи (¹⁻³). Такой полимер достаточно близко подходит к рассматриваемой в физике твердого тела классической модели одномерного кристалла, что делает его интересным объектом исследований.

В частности, карбин (его β -форма) отвечает максимуму требований, сформулированных ранее для получения материалов с наибольшим значением теоретической и предельно-достижимой прочности (^{4, 5}).

1. Высокие значения энергий химических связей. 2. Отсутствие «слабых» связей в цепи. 3. Наибольшее приближение направления всех связей в цепи к направлению оси цепи и направления оси цепи к направлению главной оси кристалла. 4. Простейшая кристаллическая структура и максимальная плотность упаковки цепей. 5. Отсутствие основных заместителей. 6. Достаточно высокая степень полимеризации. 7. Отсутствие складчатых структур.

До настоящего времени наиболее высокие механические свойства (прочность, модуль упругости) получены для слоистых структур типа графита, нитрида бора, карбида кремния (⁴⁻⁷). Однако сопоставление слоистых структур и карбина показывает, что последний должен обладать более высокими механическими свойствами.

Максимальная прочность и жесткость кристалла линейных полимеров соответствует деформации в направлении оси цепей, а слоистых структур в направлении плоскости слоев. Теоретическая прочность (прочность идеального кристалла при абсолютном нуле) будет равна (^{4, 5, 7, 8}):

$$\sigma_{\text{теор}} \approx \frac{f_{\text{max}} \cdot i}{\cos \theta}, \quad (1)$$

где f_{max} — экстремальное значение силы межатомного взаимодействия при разрыве связи; i — число одновременно деформируемых связей в сечении, перпендикулярном оси деформации; θ — угол между направлением связей и направлением деформации.

Угол θ в процессе деформации до разрыва меняется от θ_0 до $\theta_{\text{кон}}$. Но это изменение не превышает $2-3^\circ$ и соответственно мало влияет на точность приводимых расчетов.

Теоретический модуль упругости определяется выражением (^{4, 5, 8})

$$E_{\text{теор}} \approx \frac{\sum l_0 \cdot \cos \theta}{\sum \frac{\sin^2 \theta}{4K_y} + \sum \frac{\cos^2 \theta}{K_c}} \cdot i, \quad (2)$$

где l_0 — длина межатомной связи; K_y — силовой коэффициент деформации связей; K_c — силовой коэффициент деформации валентных углов.

Величины силовых констант деформации валентных углов обычно составляют от $1/8$ до $1/10$ величины силовых констант деформации валентных связей, составляющих угол. Для одинарных связей в линейных молекулах это соотношение можно принять равным от $1/8$ до $1/10$, а для кратных связей в полициклических структурах равным примерно $1/5$.

В карбине валентный угол равен 180° . Формулы (1) и (2) в этом случае значительно упрощаются и приводятся к виду:

$$\sigma_{\text{теор}} \approx f_{\text{max}} \cdot i, \quad (1a)$$

$$E_{\text{теор}} \approx K_c \cdot l_0 \cdot i. \quad (2a)$$

Для расчетов величин экстремальных значений сил межатомного взаимодействия и силовых коэффициентов при деформации связей используем формулу Морзе зависимости энергии межатомного взаимодействия от расстояния между атомами (^{7, 8}):

$$U = U_0 + U_{\text{д}}(1 - e^{-a(l-l_0)})^2, \quad (3)$$

где U_0 — нулевая энергия связи; $U_{\text{д}}$ — энергия диссоциации связи;

$$a = \pi \cdot c \cdot \nu \left(\frac{2m}{U_{\text{д}}} \right)^{0,5},$$

ν — волновое число связи; c — скорость распространения электромагнитных волн; m — приведенная масса атомов; l — длина деформированной межатомной связи.

Сила, необходимая для деформации связи, определяется дифференцированием выражения (3) $f = dU/dl$, и ее экстремальное значение, соответствующее разрыву связи, равно:

$$f_{\text{max}} = 0,5U_{\text{д}} \cdot a = \pi \cdot c \cdot \nu (0,5U_{\text{д}} \cdot m)^{0,5}. \quad (4)$$

Силовой коэффициент деформации связи при ее равновесной длине l_0 определяется выражением:

$$K_c = \frac{d^2U}{dl^2} = 4\pi^2 \cdot c^2 \cdot \nu^2 \cdot m. \quad (5)$$

Необходимые для расчетов данные берем на основе работ (^{1-3, 7}). Энергию диссоциации связей в карбине определяем по аналогии с работой (⁹). В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчетов для карбина, а также для сравнения соответствующие данные для графита и полиэтилена.

Из этих данных видно, что для β -карбина теоретическая прочность достигает $(22-23) \cdot 10^3$ кг/мм², а модули упругости — $180 \cdot 10^4$ кг/мм², что почти вдвое выше, чем для графита, и в несколько раз выше, чем для полиэтилена и других линейных полимеров.

Термофлуктуационная теория механического разрушения твердых тел (в том числе и полимеров) приводит к хорошо известному выражению температурно-временной зависимости прочности, найденному Журковым с соавторами (¹⁰⁻¹²):

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp \left(\frac{U_{\text{дм}} - \gamma \sigma}{RT} \right) \quad (6)$$

где τ — время разрыва образца (долговечность), $\tau_0 \approx 10^{13}$ — постоянная, близкая к периоду тепловых колебаний атомов, $U_{\text{дм}}$ — энергия активации процесса механического разрыва; γ — коэффициент, зависящий от природы и структуры образца и учитывающий неоднородность распределения напряжений по микроучасткам образца и молекулярным цепям, σ — внешнее напряжение; R — универсальная газовая постоянная.

Основные характеристики структуры кристаллов и результаты расчетов предельных механических свойств

	β-карбин	Графит	Полиэтилен
Тип решетки	гексагон.	гексагон.	ромб.
Периоды решетки, Å			
<i>a</i>	8,24	2,461	7,40
<i>b</i>	—	—	4,93
<i>c</i>	7,68	6,708	2,534
Число атомов углерода в ячейке по длине/по сечению	6/12	2/2	2/2
Длины межатомных связей, Å	1,28	1,42	1,54
Энергия межатомных связей, кдж/моль	618—630	461—524	264—348
Волновое число связи, см ⁻¹	1620—1640	1280—1345	1065
Число деформируемых связей на 1 см ² сечения, $i \cdot 10^{13}$	2,04	1,4	0,55
$f_{\max} \cdot 10^{-4}$, дин/связь	10,8—11,0	7,4—8,35	4,7—5,4
$K_c \cdot 10^5$, дин/см·связь	9,3—9,4	5,8—6,4	4,5
$\sigma_{\text{теор}} \cdot 10^3$, кг/мм ²	22—23	12,2—13,8	3,2—3,7
$E_{\text{теор}} \cdot 10^3$, кг/мм ²	179—182	96—104	23,6
$\gamma_{\text{теор}}$, кдж·мм ² /моль·кгс	0,027—0,028	0,38	0,082—0,094
$\sigma_{\text{пред}} \cdot 10^3$, кг/мм ²	19—20	10,1—11,7	2,2—2,9
$\sigma_2 \text{ пред} \cdot 10^3$, кг/мм ²	8,5—9,0	3,0—4,6	—
$b_{\text{теор}} = \sigma_{\text{теор}}/E_{\text{теор}}$	0,12—0,13	0,027—0,133	0,135—0,157
$b_1 \text{ пред} = \sigma_1 \text{ пред}/E_{\text{теор}}$	0,105—0,11	0,105—0,113	0,093—0,125

Для оценки разрушающего напряжения, соответствующего данной долговечности τ , формула (6) легко преобразуется к виду:

$$\sigma = \frac{U_{\text{дм}}}{\gamma} - \frac{RT}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (7)$$

Предельным значением прочности для каждого данного материала являются теоретическая прочность, которая равна максимальной величине технической прочности в случае разрыва образца с идеальной структурой (ориентированный монокристалл) при температуре, приближающейся к абсолютному нулю, когда из выражения (2) при $T \rightarrow 0$ получим

$$\sigma_{\text{теор}} \approx \frac{U_{\text{дм}}(T=0)}{\gamma_{\text{теор}}}, \quad (8)$$

где $\sigma_{\text{теор}}$ — теоретическая прочность; $\gamma_{\text{теор}}$ — структурный коэффициент для тела с идеальной структурой.

Значения $U_{\text{дм}}$, как показывают исследования, весьма близки к энергиям диссоциации связей и соответственно мало зависят от температуры, т. е. $U_{\text{д}} \approx U_{\text{дм}}(T=0)$ (¹⁰⁻¹³).

Коэффициент $\gamma_{\text{теор}}$ может быть рассчитан либо на основе структурной модели полимера и данных по межатомным взаимодействиям (^{13, 14}), либо на основе формулы (8) (¹²). Как показано в работе (¹²), результаты расчетов обоими методами удовлетворительно совпадают. Рассчитанные по формуле (8) значения коэффициента $\gamma_{\text{теор}}$ приведены в табл. 1.

Полученные в работе данные могут быть использованы для оценки предельно-достижимой прочности твердых тел, т. е. прочности идеального монокристалла при заданных температурно-временных условиях испытаний. На основе зависимостей (7) и (8) можно написать:

$$\sigma_{\text{пред}} \approx \sigma_{\text{теор}} - \frac{RT}{\gamma_{\text{теор}}} \ln \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (9)$$

Для опеночных расчетов примем значения температуры испытаний $T_1=293^\circ$ (20°) и $T_2=1273^\circ$ (1000°C) и время $\tau=10$ сек. Рассчитанные значения $\sigma_{\text{сред}}$ приведены в табл. 1.

Для ряда твердых тел действительна следующая приближенная зависимость между прочностью и модулем упругости ⁽¹⁵⁾

$$b = \frac{\sigma}{E} \approx (0,07-0,13). \quad (10)$$

Соотношение между рассчитанными величинами теоретической и предельно-достижимой прочности и модуля упругости также приведены в табл. 1 и показывают удовлетворительные совпадения с зависимостью (10). Расчеты, аналогичные проведенным для карбина, выполнены также для нитрида бора, карбида кремния и ряда других твердых тел ^(4, 5, 7). Они показывают, что предельные механические свойства этих материалов ниже, чем карбина.

Из полученных данных следует, что в дальнейшем экспериментально для карбина следует ожидать получения более высоких значений прочности и модуля упругости, чем для других цепных и слоистых (паркетных) полимерных структур.

Очевидно, что при получении в форме бездефектных нитевидных кристаллов или монокристалльных волокон карбин может оказаться самым прочным материалом.

Поступило
4 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Касаточкин, А. М. Сладков и др., Сб.: Структурная химия углерода и углей, «Наука», 1969, стр. 17. ² В. И. Касаточкин, Л. Е. Штеренберг и др., ДАН, т. 209, № 2, 388 (1973). ³ V. I. Kasatockin, V. V. Korshak et al., Carbon, v. 11, 70 (1973). ⁴ К. Е. Perepelkin, Faserforschung u. Textiltechnik, v. 22, № 4, 171 (1971). ⁵ К. Е. Perepelkin, Angew. Makromolck. Chem., v. 22, 181 (1972). ⁶ П. Шаффер, В кн.: Современные композиционные материалы, М., 1970, стр. 249. ⁷ К. Е. Перепелкин, Физико-химическая механика материалов, т. 8, № 2, 74 (1972). ⁸ К. Е. Перепелкин, Механика полимеров, № 1, 34 (1966); № 6, 845 (1966). ⁹ С. В. Шулепов, Физика углеродистых материалов, М., 1972, стр. 10. ¹⁰ С. Н. Журков, С. А. Аббасов, Высокомолек. соед., т. 3, № 3, 441, 450 (1961); т. 4, № 11, 1704 (1962). ¹¹ В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, УФН, т. 106, № 2, 193 (1972). ¹² К. Е. Перепелкин, Физ.-хим. мех. матер., № 2, 78 (1970). ¹³ А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, ФТТ, т. 4, № 4, 923 (1962); т. 5, № 1, 91 (1963); т. 5, № 9, 2599 (1963). ¹⁴ А. А. Чевычелов, ФТТ, т. 5, № 5, 1394 (1963). ¹⁵ Г. М. Баргенов, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, М., 1964.