

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Г. Л. Слонимский, В. А. Ерикова

В последние годы опубликовано большое количество работ по исследованию свойств кристаллических полимеров, основные результаты которых изложены в ряде обзоров [1, 2] и монографий [3, 4]. Подробное изучение температурной зависимости деформации растяжения пленок, приготовленных из различных кристаллических полимеров, было проведено Каргининым и Соголовой [5—13].

В этих работах было показано, что при изменении температуры в широких пределах происходит закономерное изменение характера зависимости между напряжением и деформацией. С повышением температуры малодеформируемые пленки становятся все более деформируемыми за

счет развития так называемой «шейки», а затем и вытяжки самой «шейки». При этом уменьшаются прочности пленок (при отнесении разрывной нагрузки к площади поперечного сечения образца в недеформированном состоянии), а также напряжение рекристаллизации, т. е. напряжение, вызывающее развитие «шейки».

Таблица

Шифр смеси полиамидов	Состав смеси	Средний вискозиметрический молекулярный вес
A	80% ПА-II + 20% ПА-IV	13 200
Б	59% ПА-II + 41% ПА-III	13 000
В	55% ПА-I + 45% ПА-IV	12 200

Недавно эти зависимости были исследованы нами более подробно. При этом оказалось, что упомянутая выше общая картина температурных изменений механических характеристик кристаллических полимеров является только приближенной, и что температурные зависимости напряжения рекристаллизации и разрывной деформации для ряда исследованных нами полимеров обнаруживают своеобразные особенности.

Независимо от нас и одновременно с нами эти же явления были замечены другими авторами [14] на других объектах.

Объектом исследования был выбран кристаллический полимер, имеющий значительное распространение — полигексаметиленадипамид* ПА-I. Кроме того изучались три образца полигексаметиленадипамида, различавшиеся между собой распределением молекулярных весов.

Для этой цели, помимо упомянутого выше образца полиамида, был получен другой полиамид (ПА-II) того же строения и состава, но с молекулярным весом 15 100. Этот образец был расфракционирован и были исследованы как сами полученные из него низкомолекулярные фракции с молекулярным весом 9000 (ПА-III) и 2750 (ПА-IV), так и смеси их с исходными, более высокомолекулярными образцами полигексаметиленадипамида.

* Технический полимер («анид») переосаждался из раствора в феноле добавлением этилового спирта, после чего промывался и высушивался. Молекулярный вес определялся вискозиметрически в 0,5% крезольных растворах и оказался равным 20 700.

адипамида. Эти смеси были составлены таким образом, что их средний молекулярный вес был один и тот же (12 600).

Из таблицы видно, что эти смеси действительно имели близкие средние весовые молекулярные веса, хотя легко понять, что их средние числовые молекулярные веса были весьма различны.

Для ПА-І и этих трех смесей были получены кривые растяжения пленок (толщиной в несколько десятков микрон) при различных температурах (рис. 1 и 2). Растяжение производилось на динамометре типа Поляни.

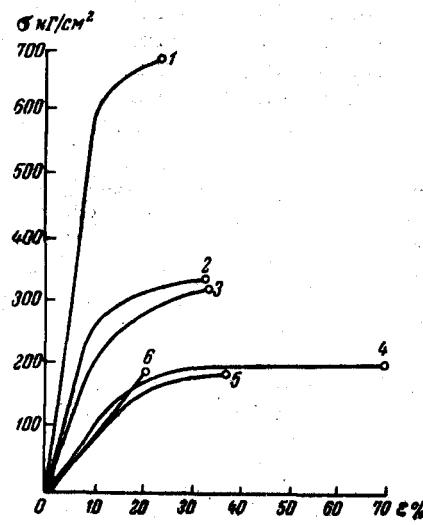


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для ПА-І при различных температурах (°C)

1 — 20; 2 — 150; 3 — 160; 4 — 180; 5 — 190
6 — 200

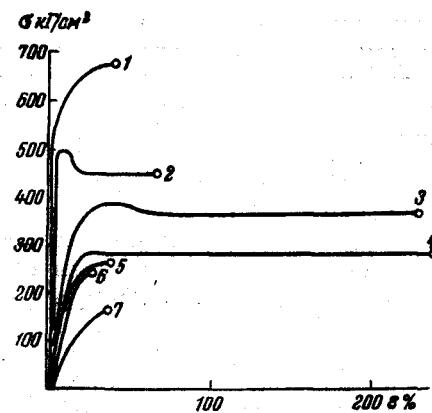


Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации для смеси А при различных температурах (°C)

1 — 20; 2 — 150; 3 — 160; 4 — 180; 5 — 190;
6 — 200 и 7 — 228

Как видно из рисунков, разрывная деформация образцов действительно сначала возрастает с повышением температуры, но затем, при достаточно высоких температурах, начинает резко снижаться. В области температур, соответствующих максимальному значению разрывной деформации, можно заметить другую особенность кривых растяжения. Она состоит в том, что напряжение рекристаллизации, убывающее по мере повышения температуры, в этой области температур остается приблизительно постоянным. Эти две особенности кривых растяжения, ясно видные на рис. 3, наблюдались и для других исследованных нами смесей полиамидов.

Однако всего отчетливее это явление выражено у наиболее высокомолекулярного образца ПА-І, который и был поэтому изучен подробнее. Повышение полидисперсности, а также падение молекулярного веса резко снижают деформируемость образцов при всех температурах. Оказалось, однако, что в интервале температур 180—190° изменяется характер разрушения образца.

В то время как при 180° в образце еще хорошо развивается «шейка» и разрыв происходит при деформациях более 200%, при 190° и выше

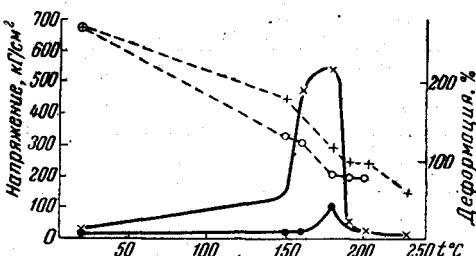


Рис. 3. Зависимость напряжения рекристаллизации и разрывной деформации от температуры: X и + — полиамид ПА-І; ● и ○ — полиамид А

образец разрывается в момент образования «шейки» и притом в месте ее возникновения.

Таким образом, начиная с 190° «шейка» не развивается, и поэтому разрывная деформация относительно мала.

Обсуждение результатов

Из полученных данных видно, что между 180 и 190° отчетливо заметно изменение свойств полигексаметиленадипамида. Самое резкое из изменений — потеря способности к развитию «шейки». Поскольку это связано с разрывом образца в месте возникновения «шейки» и притом в момент ее появления, то очевидно, что «шейка» при температурах 190° и выше становится слабым участком образца.

Так как известно, что ориентация молекул полимера приводит к возрастанию прочности в направлении ориентации, а образование «шейки» является как раз скачкообразным процессом такой ориентации, то единственным возможным объяснением потери прочности «шейки» может быть изменение фазового состояния полимерного вещества в зоне «шейки» при ее образовании.

Следует учесть, что рекристаллизация полимера при развитии «шейки» требует определенного времени и что скорость кристаллизации полимеров, как известно, имеет максимум при температурах значительно ниже температуры плавления [15].

Поэтому разрушенная растяжением кристаллическая структура может вновь восстановиться лишь через некоторое время, которое может стать заметным при температурах, далеких от интервала, в котором скорость кристаллизации велика.

С другой стороны, изменение фазового состояния образца (дополнительная кристаллизация) при его нагревании и деформации тоже может иметь существенное значение в случае, если исходный образец не находился в термодинамически равновесном состоянии, что часто имеет место. Подобного рода процессы позволяют понять независимость напряжения рекристаллизации от температуры в интервале 180 — 190° и связь этого явления с температурной историей образца.

Поскольку все эти объяснения связаны с кинетикой кристаллизации, то очевидно, что при уменьшении скорости растяжения образца процесс рекристаллизации должен развиваться глубже. Поэтому должна возрастать прочность шейки и, следовательно, увеличиваться величина разрывной деформации.

Специальные проведенные опыты подтвердили этот вывод: для образца ПА-1 понижение скорости растяжения при 190° в 10 раз (с 0,09 до 0,009 мм/сек) привело к повышению разрывной деформации в $1\frac{1}{2}$ раза.

Естественно, что для полного понимания всех аномальных явлений необходимо более глубокое и многостороннее исследование кинетики кристаллизации полимеров в различных температурных и механических условиях.

Выводы

1. При 180 — 190° обнаружено заметное изменение механических свойств полигексаметиленадипамида, проявляющееся в потере способности к значительной деформируемости и независимости напряжения рекристаллизации от температуры.

2. Высказано предположение, что это явление связано с зависимостью кристаллического состояния от температурной истории тела и с температурной зависимостью скорости рекристаллизации полимера в процессе его деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ка́ргин, Г. Л. Слони́мский, Усп. хими, 24, 785, 1955.
2. Л. Мандельке́рн, Усп. хими, 27, 193, 1958.
3. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., М., 1953.
4. Н. А. Стюарт, Die Physik der Hochpolymeren, Berlin, III, 1955.
5. В. А. Ка́ргин, Т. И. Со́голова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953.
6. В. А. Ка́ргин, Т. И. Со́голова, ЖФХ, 27, 1039, 1953.
7. В. А. Ка́ргин, Т. И. Со́голова, ЖФХ, 27, 1208, 1953.
8. В. А. Ка́ргин, Т. И. Со́голова, ЖФХ, 27, 1213, 1953.
9. В. А. Ка́ргин, Т. И. Со́голова, ЖФХ, 27, 1325, 1953.
10. В. А. Ка́ргин, Т. И. Со́голова, ЖФХ, 29, 469, 1955.
11. В. А. Ка́ргин, Т. И. Со́голова, ЖФХ, 31, 1328, 1957.
12. Т. И. Со́голова, Б. И. Айходжаев, В. А. Ка́ргин, ЖФХ, 31, 2340, 1957.
13. Б. И. Айходжаев, Т. И. Со́голова, В. А. Ка́ргин, ЖФХ, 31, 2551, 1957.
14. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, 125, 1, 1959.
15. Л. А. Вуд, Сб. «Химия больших молекул», 2, 97, Изд. ин. лит., 1948.

ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE DEFORMATION
OF CRYSTALLINE POLYMERS

G. L. Slonimskii, V. A. Ershova

Summary

A study has been made of the mechanical properties of polyhexamethyleneadipamide over a wide range of temperatures. Anomalies have been found in the temperature dependence of the deformability and recrystallization stress in the interval 180—190° C. It has been suggested that the anomalies are associated with the kinetics of crystallization and recrystallization of the polymer.