

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ
НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРАХ**

A. A. Фролова, П. В. Козлов

В процессе переработки полимерных материалов и при эксплуатации изделий из них последние подвергаются различным видам механических воздействий. Поэтому представляет существенный интерес изучение всего комплекса изменений, которые могут происходить в полимере в результате наложения механического поля.

В более ранних работах было показано для ряда кристаллизующихся полимеров, что механические воздействия ускоряют процесс кристаллизации [1—3]. В настоящей работе сделана попытка проследить протекание процессов кристаллизации и структурообразования, которые удается наблюдать в полимерах при изменении скорости наложения механических периодически действующих сил.

Объектами такого исследования были кристаллизующиеся полимеры — полиэтилентерефталат, изотактический полистирол и поликарбонат, полученный путем фосгенирования 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана. Выбор этих полимеров обусловлен тем, что все они имеют высокие температуры стеклования и плавления, лежащие намного выше комнатной. Это значительно облегчает процесс фиксирования полученной структуры путем охлаждения образца до комнатной температуры и дальнейшее исследование свойств этой структуры. Кроме того, полиэтилентерефталат, изотактический полистирол и поликарбонат представляют полимеры, которые различаются между собой гибкостью цепей, что дает возможность сравнивать действие одного и того же фактора на процессы кристаллизации полимеров, обладающих различной способностью к образованию кристаллических структур.

Структурные превращения, происходящие в полимерах при изменении частоты действия силы, изучали методами рентгеноструктурного и термомеханического исследования. Предварительную обработку образцов полимеров, так же как и исследование их термомеханических свойств, производили на частотном приборе Александрова — Гаева [4]. Для этого применяли частоты 1400, 140 и 0,14 кол/мин. Исследования проводили в интервале температур от 20 до 230°. При термомеханических испытаниях скорость повышения температуры составляла 1 град/мин, время выдерживания образца при температуре измерения — 10 мин., максимальная нагрузка — 0,7 кг/см². Приготовление таблетированных образцов для исследования описано в работах [1—3]. Рентгенограммы приготовленных для исследования образцов всех полимеров обнаруживают диффузное гало, свидетельствующее об их аморфной структуре (рис. 2, а; 4, а; 6, а). Предварительная термомеханическая обработка образцов полимеров была проведена при температурах вблизи и выше точек стеклования, т. е. когда цепи или вторичные структурные образования обладают некоторой подвижностью. При этих температурах аморфные образцы полимеров подвергали вибрационной деформации сжатия силой, меняющейся по синусоидальному закону с заданной амплитудой, а затем изучали свойства образовавшихся в результате такой обработки структур.

Для выяснения, не происходит ли разогревания образца выше заданной температуры в результате такой обработки, были поставлены контрольные опыты. Эти опыты осуществляли в таких условиях, в которых при механической обработке с разными частотами наблюдалась наибольшая разница в структуре образцов полимеров. Для поликарбоната это была температура 170°, частоты 0,14 и 1400 кол/мин, для изотактического полистирола 120°, частоты 0,14 и 140 кол/мин., для полиэтилентерефталата 95°, частоты 0,14 и 140 кол/мин и, кроме того, 80°, частота

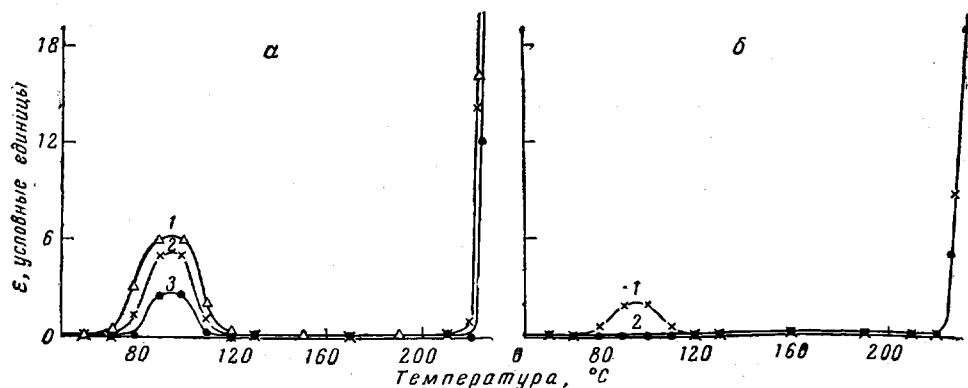


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры для полиэтилентерефталата, обработанного в течение 1 часа:

a — при 80°: 1 — прогретый; 2 и 3 — деформированные с частотами 0,14 и 140 кол/мин соответственно; *b* — при 95°: 1 и 2 — деформированные с частотами 0,14 и 140 кол/мин

140 кол/мин. При обработке образцов полимеров в указанных условиях повышения температуры образцов выше заданной не обнаружено. При проведении этих опытов контрольную термопару вставляли внутрь обрабатываемого образца. Погрешность при измерении температуры при помощи термопары составляет меньше 1°.

Легко кристаллизующийся полимер, каким является полиэтилентерефталат, подвергали обработке в течение 1 часа при 80, 95, 100 и 110° с частотами 140 и 0,14 кол/мин, после чего проводили термомеханическое исследование свойств полимера в широком интервале температур с частотой 140 кол/мин.

Термомеханические свойства образцов, полученных путем обработки при 80°, представлены на рис. 1. Для сравнения приведена также термомеханическая кривая для образца полиэтилентерефталата, подвергнутого одному только прогреву при той же температуре в течение того же времени. Как видно из рисунка, частота механического воздействия при предварительной обработке оказывает существенное влияние на величину деформации полимера при переходе в высокоэластическое состояние. В случае обработки небольшой частотой (0,14 кол/мин) величина деформации мало изменилась по сравнению с таковой для образца, прогретого без наложения механического поля (кривые 1 и 2 на рис. 1, *a*), тогда как при обработке частотой 140 кол/мин она значительно уменьшилась по величине (кривая 3 на рис. 1, *a*). Только при более высоких температурах, при которых достаточно велика скорость кристаллизации, стирается разница в величинах деформации образцов полиэтилентерефталата, подвергнутых разной обработке. Кристаллизация полимера при этих температурах приводит во всех случаях к падению деформируемости, а течение наступает только при плавлении кристаллов [3]. Проведенное рентгеноструктурное исследование показало, что во всех случаях тепловой и

термомеханической обработки рентгенограммы имеют диффузное гало, аналогичное исходному аморфному полимеру (рис. 2, а).

При повышении температуры предварительной обработки до 95° удается обнаружить более отчетливо влияние скорости деформации на изменение структуры полимера и скорость кристаллизации. В этом случае существенным образом изменяется характер зависимости деформации от температуры (рис. 1, б). Если при обработке с частотой 0,14 кол/мин полимер сохраняет еще способность деформироваться (кривая 1 на рис. 1, б), то после обработки с частотой 140 кол/мин он практически не деформируется (кривая 2 на рис. 1, б). Заметная разница наблюдается также и в рентгенограммах, полученных с этих образцов. Они свидетельствуют о том, что наибольшее изменение структуры полимера и скорости кристаллизации происходит при обработке большей частотой. В этом случае наблюдаются дифракционные кольца, характерные для кристаллических структур (рис. 2, в), тогда как при обработке с меньшей частотой (0,14 кол/мин) они носят сильно размытый диффузный характер (рис. 2, б).

Дальнейшее повышение температуры предварительной обработки приводит к тому, что стирается различие в действии разных частот на структуру полиэтилентерефталата. Тепловое движение цепей или вторичных структурных образований становится настолько значительным, что характер кристаллической структуры перестает уже зависеть от частоты механического воздействия. Это хорошо видно из термомеханических свойств полимера. Образцы, обработанные при 100° с разными частотами, имеют тождественные термомеханические кривые. Они аналогичны кривой 2 на рис. 1, б — в широком интервале температур вплоть до температуры течения полимер не деформируется. Такой же характер зависимости деформации от температуры обнаруживают образцы полиэтилентерефталата, обработанного с разными частотами при 110°. Их рентгенограммы также тождественны, наблюдаются дифракционные кольца (рис. 2, г).

Таким образом, изучение термомеханических свойств и рентгеноструктурное исследование образцов полиэтилентерефталата, обработанных при нескольких температурах с разными частотами, показывают, что различие в действии частот на процессы структурообразования полимеров наиболее эффективно проявляется при некоторой определенной температуре. При этой температуре элементы структуры обладают подвижностью, достаточной для кристаллизации под влиянием механического воздействия за данный промежуток времени, но недостаточной для структурных перегруппировок под влиянием только теплового движения [3].

Представляло существенный интерес проверить, происходят ли аналогичные явления в других кристаллизующихся полимерах. Для этой цели были использованы изотактический полистирол и поликарбонат. Предварительную обработку легко кристаллизующегося изотактического полистирола проводили при 100, 120, 125 и 140° в течение того же времени и с теми же частотами, как в случае полиэтилентерефталата. При исследованиях термомеханических свойств обработанных образцов полимера также использовали частоту 140 кол/мин.

Термомеханические исследования обработанных образцов изотактического полистирола позволили установить, что характер термомеханических кривых остается в основном таким же, как в случае полиэтилентерефталата. Из рис. 3, а видно, что обработка с разными частотами при 100° приводит (как и обработка полиэтилентерефталата при 80°) к относительному изменению величин деформаций на термомеханических кривых. При обработке большей частотой величина деформации меньше, при обработке меньшей частотой она незначительно отличается от деформации образца полимера, подвернутого лишь прогреву при этой температуре (кривые 1, 2 и 3 на рис. 3, а). Точно так же наблюдается измене-

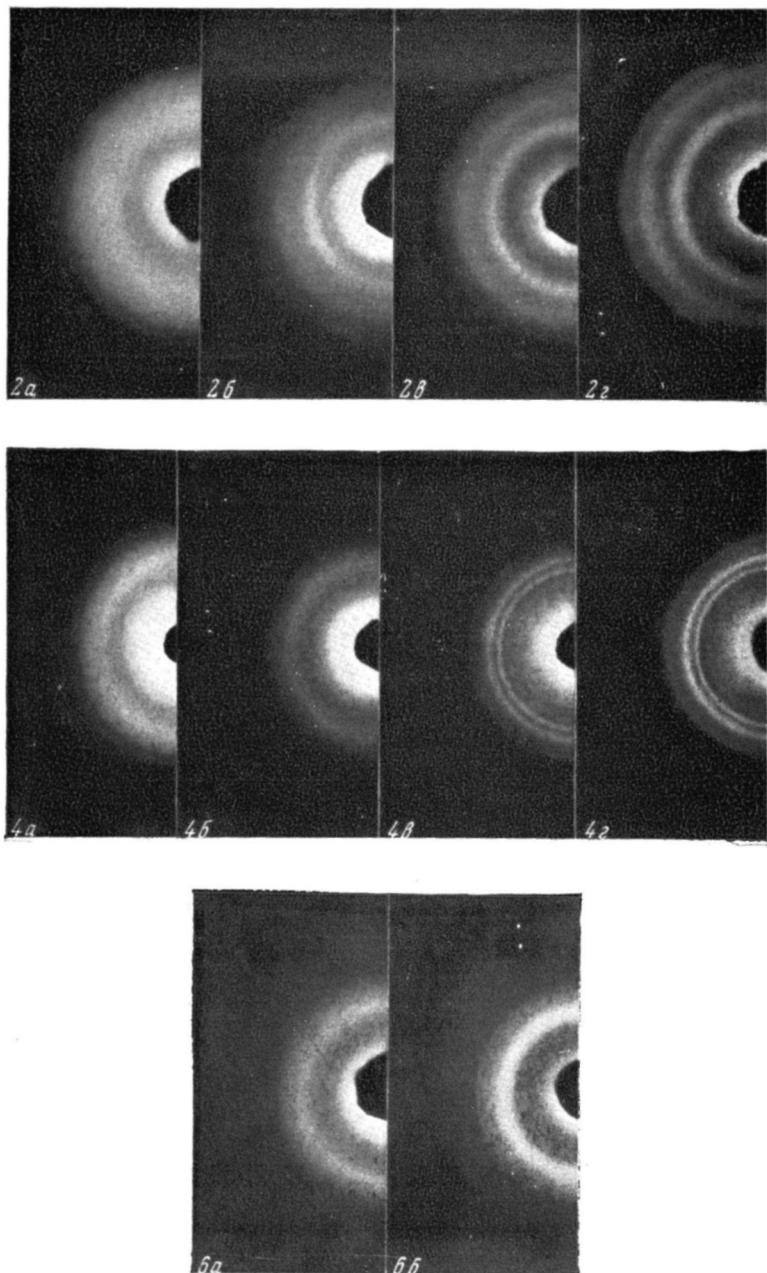


Рис. 2. Рентгенограммы полиэтилентерефталата:
а — исходный аморфный; б — деформированный с частотой 0,14 кол/мин
в течение 1 часа при 95°; в — деформированный с частотой 140 кол/мин в тек-
чение 1 часа при 95°; г — деформированный в течение 1 часа при 110°

Рис. 4. Рентгенограммы изотактического полистирола:
а — исходный аморфный; б — деформированный с частотой 0,14 кол/мин
в течение 1 часа при 120°; в — деформированный с частотой 140 кол/мин
в течение 1 часа при 120°; г — деформированный при 140°

Рис. 6. Рентгенограммы поликарбоната:
а — исходный аморфный; б — деформированный с частотой 0,14 кол/мин
в течение 1 часа при 170°

нение характера термомеханической кривой и отсутствие деформации при обработке большей частотой при 120° (для полиэтилентерефталата при 95°), тогда как для меньшей частоты все еще сохраняется способность деформироваться, хотя величина деформации сравнительно невелика (кривые 1 и 2 на рис. 3, б). Наконец, предварительная обработка образцов изотактического полистирола при 125 и 140° с разными частотами (для полиэтилентерефталата при 100 и 110°) приводит к одному виду термомеханических кривых, независимо от частоты механического воздействия. Они аналогичны кривой 2 на рис. 3, б.

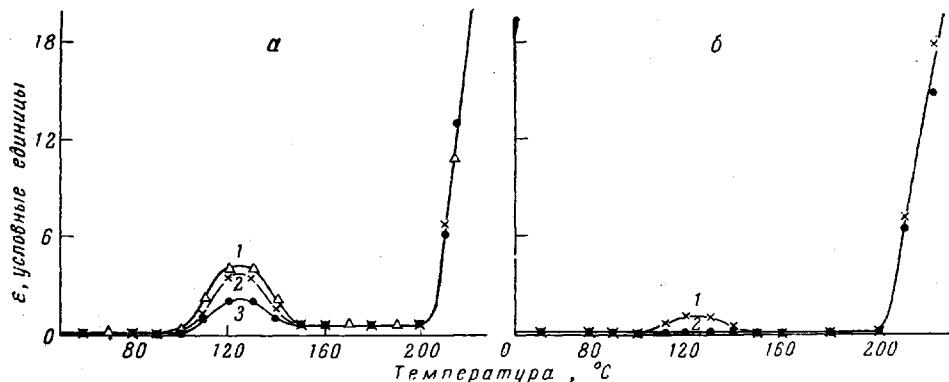


Рис. 3. Зависимость деформации от температуры для изотактического полистирола, обработанного в течение 1 часа:

а — при 100° ; 1 — прогретый; 2 и 3 — деформированные с частотами 0,14 и 140 кол/мин соответственно; б — при 120° ; 1 и 2 — деформированные с частотами 0,14 и 140 кол/мин

Более интересными оказались рентгеноструктурные исследования обработанных образцов изотактического полистирола. В этом случае удается наблюдать с большей наглядностью, чем для полиэтилентерефталата, постепенное развитие кристаллизационного процесса с повышением температуры механической обработки. Для этого полимера даже при более низкой температуре (100°) становится заметной разница в характере рентгенограмм. При обработке с меньшей частотой (0,14 кол/мин) по-прежнему наблюдается, как и у исходного аморфного образца, диффузное гало. Иной вид имеет рентгенограмма образца, обработанного с частотой 140 кол/мин,— наряду с диффузным гало по его наружному контуру имеется едва заметное дифракционное кольцо. В то же время только тепловая обработка в течение того же времени, даже при температуре 120° , т. е. на 20° выше, не приводит к изменению характера рентгеновской картины по сравнению с исходной. При повышении температуры предварительной обработки до 120° происходит дальнейшее развитие кристаллической структуры. В случае большей частоты обработки на рентгенограмме видны уже три достаточно четких дифракционных кольца (рис. 4, в), тогда как при обработке меньшей частотой на фоне диффузного гало выступают контуры этих колец (рис. 4, б). Обработка образцов изотактического полистирола при 125° приводит к вырождению диффузного гало на рентгенограммах для обеих частот, причем рентгеновские картины имеют одинаковый вид независимо от частоты обработки. Одинаковый вид рентгенограмм наблюдается также для образцов полимера, обработанных с разными частотами при 140° . Особенностью, по сравнению с предыдущей температурой обработки, является только более развитая кристаллическая структура, что обнаруживается по появлению на рентгенограммах большего количества дифракционных колец (рис. 4, г).

Для изучения влияния скорости деформации на процессы структурных превращений плохо кристаллизующегося полимера — поликарбоната — в качестве температуры предварительной механической обработки была выбрана та температура, при которой у него при термомеханических испытаниях наблюдаются структурные изменения, а именно 170° [1].

После предварительной обработки в течение 1 часа с частотами 1400 и 0,14 кол/мин при 170° для снятия термомеханических кривых полученных образцов была использована частота 0,14 кол/мин, так как большие частоты не позволяют обнаружить разницы в поведении обработанных образцов полимера из-за медленного протекания релаксационных процессов. Эти кривые приведены на рис. 5. Хорошо видно, что изменение скорости деформации при предварительной обработке трудно кристаллизующегося полимера — поликарбоната — оказывает совсем иное воздействие на протекание структурных превращений, чем в случае полистирола и полиэтилентерефталата. Элементы структуры в этом полимере обладают малой подвижностью, поэтому при больших частотах предварительной обработки, в противоположность предыдущим полимерам, они не успевают ответить на механическое воздействие значительным изменением своей структуры. Об этом наглядно свидетельствуют рентгеноструктурные данные и термомеханические исследования. Рентгеновская картина образца поликарбоната, обработанного с большой частотой, почти не изменилась по сравнению

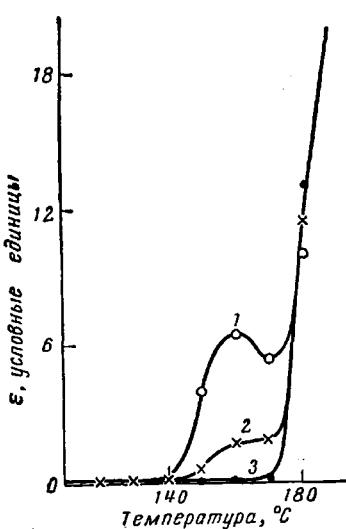
Рис. 5. Зависимость деформации от температуры для поликарбоната, обработанного в течение 1 часа при 170° :

1 — прогретый; 2 и 3 — деформированные с частотами 1400 и 0,14 кол/мин соответственно

с аморфным образцом. При изучении термомеханических свойств этих образцов обнаруживается снижение величины деформаций при переходе в высокоэластическое состояние по сравнению с прогретым образцом полимера (кривые 1 и 2 на рис. 5). Видно, что в этом случае полимер сохраняет еще способность проявлять небольшие по величине деформации, в то время как на легко кристаллизующиеся полимеры обработка большой частотой оказывала противоположное действие. Уменьшение частоты предварительной обработки образцов поликарбоната дает возможность осуществить изменение структуры. Это сказывается на характере рентгенограмм образцов, обработанных с малой частотой. Появление на них дифракционных колец свидетельствует о возникновении упорядоченности кристаллического типа (рис. 6, б). В соответствии с рентгеноструктурными данными находятся также термомеханические исследования этих образцов. Из рис. 5 видно, что после механической обработки с малой частотой полимер практически не деформируется в широком интервале температур (кривая 3 на рис. 5).

Таким образом, из рентгеноструктурных и термомеханических исследований следует, что протекание процессов структурных превращений трудно кристаллизующегося полимера целиком определяется релаксационными явлениями, происходящими в нем. В том случае, когда скорость механической обработки невелика, процесс изменения структуры успевает осуществиться, когда же полимер обрабатывают с большой скоростью, эти изменения практически не успевают произойти.

Если оценить гибкость цепей исследованных полимеров по термомеханическим свойствам и их температурам стеклования T_c и течения T_t



с аморфным образцом. При изучении термомеханических свойств этих образцов обнаруживается снижение величины деформаций при переходе в высокоэластическое состояние по сравнению с прогретым образцом полимера (кривые 1 и 2 на рис. 5). Видно, что в этом случае полимер сохраняет еще способность проявлять небольшие по величине деформации, в то время как на легко кристаллизующиеся полимеры обработка большой частотой оказывала противоположное действие. Уменьшение частоты предварительной обработки образцов поликарбоната дает возможность осуществить изменение структуры. Это сказывается на характере рентгенограмм образцов, обработанных с малой частотой. Появление на них дифракционных колец свидетельствует о возникновении упорядоченности кристаллического типа (рис. 6, б). В соответствии с рентгеноструктурными данными находятся также термомеханические исследования этих образцов. Из рис. 5 видно, что после механической обработки с малой частотой полимер практически не деформируется в широком интервале температур (кривая 3 на рис. 5).

Таким образом, из рентгеноструктурных и термомеханических исследований следует, что протекание процессов структурных превращений трудно кристаллизующегося полимера целиком определяется релаксационными явлениями, происходящими в нем. В том случае, когда скорость механической обработки невелика, процесс изменения структуры успевает осуществиться, когда же полимер обрабатывают с большой скоростью, эти изменения практически не успевают произойти.

Если оценить гибкость цепей исследованных полимеров по термомеханическим свойствам и их температурам стеклования T_c и течения T_t

[5], то из значений T_c и величин температурного интервала эластичности (разность $T_t - T_c$) следует, что наиболее гибкие цепи имеет полиэтилентерефталат, у которого самая низкая T_c и самая большая разность $T_t - T_c$. У изотактического полистирола более высокая T_c и меньший интервал $T_t - T_c$, т. е. его цепи, обладают меньшей гибкостью, чем цепи полиэтилентерефталата. У последнего из полимеров — поликарбоната — самая высокая T_c и самый небольшой интервал эластичности, так как его цепи отличаются наибольшей жесткостью. В таком случае из проведенных исследований кристаллизующихся полимеров, отличающихся по гибкости своих цепей, хорошо видно, какое влияние оказывает скорость наложения механических периодически действующих сил на протекание процессов кристаллизации и структурообразования. В том случае, когда обработка подвергаются полимеры с достаточно гибкими цепями, для исследованного интервала частот наблюдается ускорение процесса структурных превращений и увеличение скорости кристаллизации полимеров с увеличением частоты воздействия, в то время как у полимера с более жесткими цепями для выбранных частот обработки наблюдается обратное явление — структурные изменения осуществляются наиболее эффективно при обработке меньшей частотой; это объясняется релаксационным характером процесса деформации. По-видимому, если расширить еще больше интервал применяемых частот, то для каждого из полимеров можно найти такие оптимальные частоты, определяющиеся их релаксационными свойствами, при которых лучше всего будут происходить структурные изменения. При этом для всех полимеров большое значение имеет температура, при которой проводится обработка образцов. Она не должна быть слишком низкой, для того чтобы цепи или вторичные структурные образования обладали подвижностью, достаточной для структурных перегруппировок под влиянием механического воздействия, а для случая легко кристаллизующихся полимеров, кроме того, и не настолько высокой, когда процессы кристаллизации могут осуществляться уже за счет теплового движения.

По-видимому, найденные закономерности носят общий для всех кристаллизующихся полимеров характер и имеют практическое значение. Происходящие под влиянием механических воздействий структурные превращения всегда следует учитывать при переработке и эксплуатации материалов и изделий из кристаллизующихся полимеров, так как они в значительной степени изменяют их свойства.

Выводы

На примере кристаллизующихся полимеров — полиэтилентерефталата, изотактического полистирола и поликарбоната — изучено влияние скорости механических периодически действующих сил на процессы кристаллизации и структурообразования полимеров. При помощи рентгеноструктурного и термомеханического методов исследования показано, что в случае полимеров с достаточно гибкими цепями происходит ускорение процессов кристаллизации с увеличением скорости механического воздействия. И, наоборот, для полимера с более жесткими цепями процессы структурных превращений протекают более эффективно при меньших частотах действия силы, что связано с релаксационными явлениями в полимере. Для всех исследованных полимеров найдены оптимальные условия для наблюдения происходящих при механических воздействиях изменений структуры.

Высказано предположение об общем характере найденных закономерностей для всех кристаллизующихся полимеров и о существовании для каждого из них оптимальной частоты обработки. Указано также на практическое значение этих закономерностей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, А. А. Фролова, Л. Ф. Слесарева, Докл. АН СССР, **145**, 125, 1962.
 2. А. А. Фролова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **153**, 394, 1963.
 3. А. А. Фролова, П. В. Козлов, Докл. АН СССР, **149**, 1390, 1963.
 4. Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физ., **9**, 1261, 1939.
 5. А. А. Тагер, *Физико-химия полимеров*, Госхимиздат, 1963, стр. 191, 194.
-

EFFECT OF THE DEFORMATION RATE ON STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN CRYSTALLIZING POLYMERS

A. A. Frolova, P. V. Kozlov

Summary

The effect of the rate of application of periodic mechanical stresses on the crystallization and structuration of polymers has been investigated on the example of the crystallizing polymers polystyrene and polycarbonate. It has been shown by X-ray and thermomechanical studies that increase in the crystallization rate with increase in rate of stress applications occurs in polymers with sufficiently flexible chains. On the contrary polymers with more rigid chains undergo structural changes more readily at lower frequencies of stress application, due to relaxation effects in the polymer. Optimal conditions for observing the mechanically effected structural changes have been determined for all the polymers investigated. The observed relations are believed to be applicable in general to all crystallizing polymers and it is proposed that each polymer possesses its own optimal stress application frequency. The practical significance of the results has been indicated.