

УДК 678:01:53+678.674

О ДВУХ ТИПАХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИАРИЛАТАХ

A. A. Аскадский

К настоящему времени имеется большое количество работ, посвященных изучению релаксационных свойств полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, в то время как вопросы, связанные с аналогичными свойствами в стеклообразном состоянии, изучены сравнительно мало. Особый интерес в этом отношении, по-видимому, представляет изучение релаксационных свойств жесткоцепных полимеров, так как вследствие широкого интервала температур, в котором эти полимеры находятся в стеклообразном состоянии, появляется возможность детального изучения температурной зависимости релаксации напряжений в области, где эти полимеры, с одной стороны, не проявляют хрупкости, а с другой стороны, не размягчаются.

В качестве объекта исследований нами были выбраны полиарилаты изофтальевой и терефталевой кислот и фенолфталеина (Ф-1 и Ф-2 соответственно) с молекулярным весом 48 000, синтезированных в α -хлорнафталине [1—2]. Из этих исходных полиарилатов готовили блоки методом горячего прессования, из которых затем вытачивали образцы в виде цилиндров высотой 4,5 мм и диаметром 3 мм.

Исследование релаксации напряжений при одноосном сжатии проводили на приборе для микромеханических испытаний [3] в широком интервале температур. С этой целью образец подвергали быстрому сжатию со скоростью 3 мм/мин, после чего деформация, которая всегда составляла 4,4%, поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента. При этом напряжение, необходимое для поддержания указанной деформации, фиксировалось через определенные промежутки времени. В результате таких измерений для каждой температуры получалась обычная релаксационная кривая, схематически представленная на рис. 1.

Для сравнительной характеристики релаксационных свойств полимеров в нашем случае определялась обратная величина относительного падения напряжений за 1 час релаксационного процесса. Эта величина $1/\beta$, согласно обозначениям на рис. 1, равна

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\sigma_0}{\sigma_0 - \sigma_1}, \quad (1)$$

где σ_1 — напряжение через один час, а σ_0 — напряжение в момент окончания развития деформации.

Результаты испытаний образцов полиарилата Ф-2 представлены на рис. 2. Аналогичные кривые получены и для образцов полиарилата Ф-1.

Из рис. 2 видно, что в некоторой области температур релаксационные кривые располагаются довольно близко друг к другу, а затем при более высоких температурах постепенно смещаются в сторону меньших напряжений. Для более наглядного выявления температурной зависимости релаксационных свойств указанных полиарилатов были построены гра-

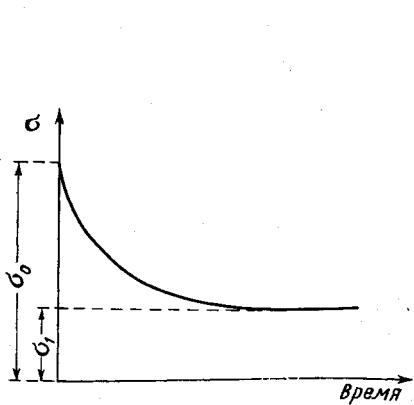


Рис. 1

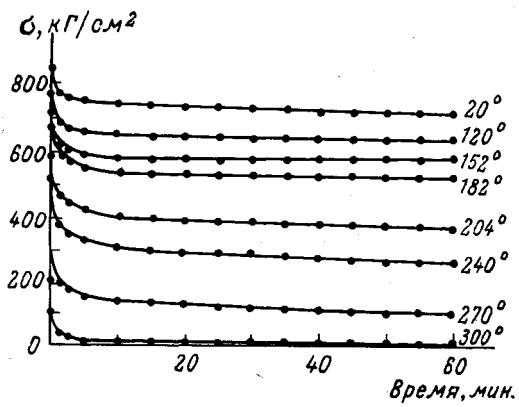


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение релаксационной кривой:
 σ_0 — напряжение в момент окончания развития деформации, σ_1 — напряжение через 1 час

Рис. 2. Релаксационные кривые образцов полиарилата Ф-2

фики зависимости $1/\beta$ от температуры, один из которых для полиарилата Ф-2 представлен на рис. 3. Анализируя эту зависимость, легко заметить, что величина $1/\beta$ остается постоянной в некотором интервале температур, после чего резко падает, а затем плавно уменьшается вплоть до единицы при температуре размягчения этого полиарилата. Таким об-

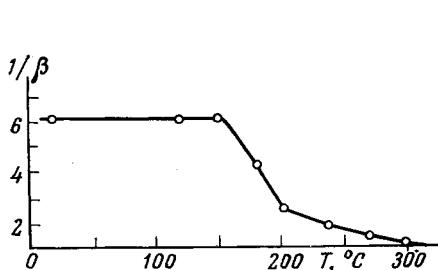


Рис. 3

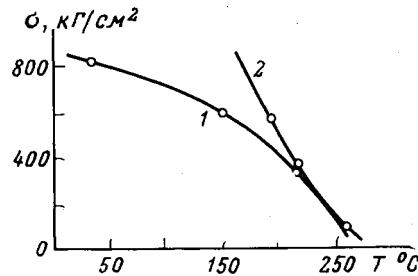


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость обратной величины относительного падения напряжения $1/\beta$ для полиарилата Ф-2

Рис. 4. Кривые, ограничивающие области работоспособности (по твердости) полиарилата Ф-2:

1 — начало опыта при 20°, 2 — то же при 180°

разом, интервал застеклованного состояния исследованных полиарилатов разделяется на две области, в которых различны температурные зависимости скоростей релаксационных процессов. В первой области (до 80° у Ф-1 и до 150° у Ф-2) обратная величина относительного падения напряжения $1/\beta$ остается постоянной, что говорит о нечувствительности релаксационного процесса к температуре. Во второй области эта величина уменьшается аналогично тому, как это наблюдалось у многих других полимеров, т. е. скорость релаксации возрастает с ростом температуры.

Чтобы окончательно убедиться в наличии этих двух областей с различными механизмами релаксационных процессов, нами были определены области работоспособности (по твердости) полиарилата Ф-2 по методике, описанной в [4]. При этом в [4] было показано, что если релаксация напряжений проходит по одному механизму (с одной температурной зависимостью времени релаксации напряжений), то кривая, ограничивающая область работоспособности, должна подчиняться уравнению:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}, \quad (2)$$

где σ — напряжение; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная; U_0 , γ и σ_{∞} — константы, характеризующие релаксационные свойства полимерного материала.

Форма кривой, описываемой этим уравнением, должна быть такой, как это изображено на рис. 4 (кривая 2).

В нашем случае мы провели эксперимент в интервале температур от 20 до 320° (кривая 1 на рис. 4) и от 180 до 320° (кривая 2). Из рис. 4 отчетливо видно, что кривая 1 не подчиняется уравнению (2), а кривая 2 подчиняется этому уравнению. Интересно отметить, что область изгиба кривой 1 находится примерно в том же интервале температур, что и на рис. 3.

Таким образом, однозначно доказано, что во всей области стеклообразного состояния для полиарилата Ф-2 релаксация напряжений не может проходить по какому-либо одному механизму, а имеется по крайней мере два таких механизма.

Естественно, возникает вопрос о том, каковы механизмы этих двух типов релаксационных процессов. В настоящее время, после обнаружения разнообразия надмолекулярных структур (в том числе в стеклообразных полиарилатах [2]), очевидно, что перестройка структуры при релаксации может происходить на разных ее уровнях, т. е. с вовлечением в процесс более мелких и более крупных элементов надмолекулярной структуры.

Возникающие отсюда задачи построения структурной теории релаксации, требующие проведения специально поставленных систематических исследований, представляют, несомненно, очень большой принципиальный интерес.

В заключение автор выражает благодарность Г. Л. Слонимскому за интерес к работе и ценные советы, а также В. В. Коршаку, С. В. Виноградовой и С. Н. Салазкину за любезное предоставление полиарилатов для исследования.

Выходы

1. На примере стеклообразных полиарилатов показано, что в области нехрупкого застеклованного состояния происходит существенное изменение механизма релаксационного процесса.

2. Область застеклованного состояния должна быть разделена на два подсостояния (не считая перехода к хрупкости), между которыми лежит еще одна характерная область перехода.

3. Обнаруженный переход, по-видимому, особенно хорошо выражен у стекол полимеров с жесткими макромолекулами, имеющими высокие температуры стеклования и, следовательно, весьма протяженный температурный интервал стеклообразного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
2. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964.
3. Г. А. Дубов, В. Р. Регель, Ж. техн. физ., 25, 2542, 1955.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.

ABOUT TWO TYPES OF RELAXATION PROCESSES IN VITROUS POLYARYLATES

A. A. Askadskii

Summary

At studying the temperature dependance of relaxation properties of rigid-chain polymers (polyarylates F-1 and F-2) it was shown that the vitrous state region should be devided into substates (not taking into account transfer to brittle state) which are characterized with different mechanisms of relaxation processes.