

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО
СТРОЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ И УПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ
СТЕКОЛ**

Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов

Задачей настоящей работы являлось количественное исследование прочностных и релаксационных свойств ряда полиарилатов, различающихся по химической структуре повторяющегося звена и по надмолекулярной структуре.

Использован метод [1], состоящий в том, что с помощью термомеханических измерений в условиях растяжения пленок до разрыва при нелинейном режиме роста температуры T со временем t , подчиняющегося уравнению

$$T = a / (b - t) \quad (1)$$

(где a и b — константы), можно сравнительно легко определить параметры, характеризующие прочностные (по Журкову) и релаксационные (по Александрову — Гуревичу — Лазуркину) свойства полимерного материала. Этими параметрами, как известно [2—6], являются структурно-чувствительные константы и энергии активации процессов разрушения и релаксации.

Для определения параметров температурно-временной зависимости прочности в уравнении Журкова было получено соотношение

$$\ln a - a\beta = 27,63, \quad (2)$$

где

$$a = (u_0 - \gamma\sigma) / Ra \quad (3)$$

и

$$\beta = t_p - b, \quad (4)$$

(σ — постоянное напряжение; t_p — время до разрыва материала; R — универсальная газовая постоянная; a и b — константы, характеризующие режим роста температуры; γ и u_0 — структурная константа и истинная энергия активации процесса разрушения).

Определение параметров температурно-временной зависимости релаксации напряжения проводится по уравнению термомеханической кривой для случая упруго-вязкого тела:

$$\varepsilon = \frac{\sigma R a}{\tau_{p,0} E u_p} \exp\left(-\frac{u_p}{RT}\right), \quad (5)$$

где

$$u_p = u_{p,0} - \gamma_p \sigma \quad (6)$$

(ε — относительная деформация; T — абсолютная температура, $\tau_{p,0}$, $u_{p,0}$ и γ_p — параметры, характеризующие релаксационные свойства полимерного материала; E — модуль упругости). Величины u_p и η_0 можно найти по экспериментальному графику, построенному в координатах $(\lg \varepsilon, 1/T)$. Для определения числовых значений структурного параметра γ_p и истинной энергии активации процесса релаксации $u_{p,0}$ необходимо получить экспериментальные термомеханические кривые в указанном выше режиме роста температуры, по крайней мере, при двух различных напряжениях и воспользоваться соотношением (6).

В качестве объектов исследования были выбраны некоторые полиарилаты на основе фенолфталеина и его производных [7–8]. Такой выбор был сделан по следующим соображениям.

1. Эти полиарилаты являются жесткоцепочечными полимерами, у которых отсутствует высокомодульное состояние, т. е. они деформируются необратимо при повышенных температурах, что было специально нами проверено при проведении этой работы. Таким образом, можно было предположить, что для описания их поведения при воздействии напряжения и температуры можно с достаточной степенью точности воспользоваться уравнением упруговязкого тела Максвелла, а, следовательно, и уравнением (5) в заданном режиме испытаний.

2. Поскольку эти полиарилаты могут иметь два разных типа надмолекулярных структур — глобулярную и фибриллярную [9], представляло большой интерес вы-

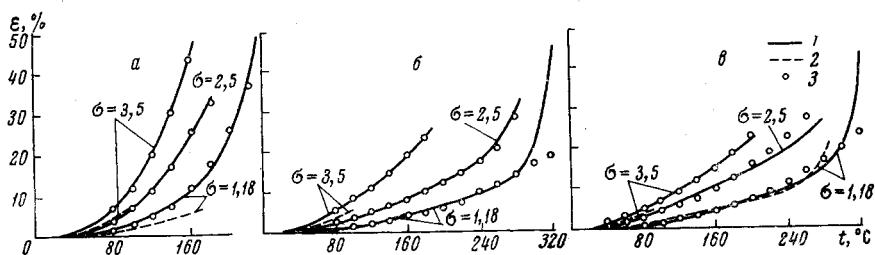


Рис. 1. Термомеханические кривые ряда полиарилатов. Φ -1 (а), Φ -2 (б) и Φ -7 (в):

1 — экспериментальные графики для полиарилатов, имеющих преимущественно фибриллярную (1) и глобулярную (2) надмолекулярные структуры; 3 — расчетные значения деформации; напряжение σ в $\text{kG}/\text{мм}^2$

явить различие в термомеханических свойствах каждой пары полиарилатов, имеющих одинаковое химическое строение, но разные типы надмолекулярных структур.

3. Как было показано ранее [10], полиарилаты, имеющие глобулярный тип надмолекулярной структуры, разрушаются без заметной деформации, т. е. их структура в процессе разрушения изменяется незначительно, в связи с чем можно считать величину γ постоянной и уверенно пользоваться уравнением Журкова для количественной интерпретации термомеханической кривой.

Термомеханические испытания пленочных образцов полиарилатов с рабочей длиной 25 мм и шириной 4 мм (толщиной от 40 до 80 μ) проводили по методике, описанной в [1] на приборе типа Журкова [11], с рычажным устройством, обеспечивающим поддержание постоянного напряжения. При этом, постоянные a и b в уравнении (1) изменялись от опыта к опыту от $4,38 \cdot 10^6$ до $4,56 \cdot 10^6$ град.сек и от $1,51 \cdot 10^4$ до $1,54 \cdot 10^4$ сек., соответственно.

На рис. 1, а, б, в представлены экспериментальные термомеханические кривые полиарилата изофталевой кислоты и фенолфталеина (Φ -1), терефталевой кислоты и фенолфталеина (Φ -2) и хлорангидрида терефталевой кислоты и анилида фенолфталеина (Φ -7). Из рис. 1 следует, что все исследованные нами полиарилаты, имеющие глобулярный тип надмолекулярной структуры, разрушаются при незначительных деформациях (не превышающих в основном 6–7 %), в то время как полиарилаты, имеющие преимущественно фибриллярный тип надмолекулярной структуры, обнаруживают при повышенных температурах способность в необратимом вязкому течению. Объяснение этому явлению будет дано несколько ниже.

Для того чтобы проверить, подчиняются ли полученные термомеханические кривые уравнению (5), а также с целью определения энергии активации процесса релаксации (u_p) для полиарилатов Φ -1, Φ -2 и Φ -7 на рис. 2 были построены зависимости $\lg \varepsilon$ от обратной абсолютной температуры ($1/T$). Из рис. 2 видно, что за некоторыми исключениями, почти все точки укладываются на прямые линии. Это свидетельствует о том, что уравнение (5) удовлетворительно описывает термомеханическую кривую в заданном режиме испытаний. По наклону прямых на рис. 2 были вычислены энергии активации процесса релаксации u_p для всех исследованных нами полиарилатов, имеющих преимущественно фибриллярный тип надмолекулярной структуры, а по отрезкам, отсекаемым этими прямыми на

оси ординат, величины $A = \lg (\sigma Ra / \eta_0 u_p)$. Имея эти данные, можно вычислить при помощи уравнения (5) теоретические значения деформаций при разных температурах. Проведенные нами вычисления показывают (рис. 1), что теоретические точки в основном удовлетворительно укладываются на экспериментальные кривые *). Таким образом, механическое поведение исследованных нами полиарилатов в основном удовлетворительно описывается уравнением упруго-вязкого тела Максвелла.

Как уже указывалось выше, термомеханические кривые были получены при трех различных растягивающих напряжениях для каждого полиарилата; при этом энергия активации процесса релаксации u_p вычислялась при каждом напряжении. Согласно Александрову — Гуревичу, при одновременном растяжении энергия активации процесса релаксации должна изменяться по соотношению (6). Проведенные нами вычисления показали (рис. 3), что в первом приближении u_p линейно зависит от напряжения согласно соотношению (6). Это дало возможность путем экстраполяции линейных зависимостей u_p от σ к значению $\sigma = 0$ определить численные значения истинной энергии активации u_p , о процессе релаксации, которые для полиарилатов Ф-1, Ф-2 и Ф-2 оказались равными 8,9; 6,0; 5,3 ккал/моль, соответственно. По наклону зависимостей u_p от σ были вычислены структурные постоянные γ_p , которые оказались равными 0,6; 0,51 и 0,0 ккал/моль·мм²/кг, соответственно, для этих же полиарилатов. При этом интересно отметить тот любопытный экспериментальный факт, что u_p для полиарилата Ф-2 практически не зависит от напряжения в исследованных нами пределах. Таким образом, оценка релаксационных характеристик отчетливо показывает влияние на них химического строения полиарилата.

После рассмотрения вопросов, связанных с расчетом параметров, определяющих релаксационные свойства полиарилатов, можно непосредственно перейти к отысканию параметров u_0 и γ , определяющих по Журкову прочностные свойства. При этом, нужно сразу заметить, что пользоваться соотношениями (2), (3) и (4) можно лишь в случае постоянства величины γ , т. е. надмолекулярная структура полимера в процессе опыта не должна заметно меняться. В нашем случае, как видно из рис. 1, такому требованию удовлетворяют лишь полиарилаты, имеющие глобуллярную надмолекулярную структуру, в связи с чем расчет параметров u_0 и γ был произведен только для них. Такой расчет для полиарилата Ф-2 был подробно рассмотрен в [1], где было также показано, что долговечности этого полиарилата, определенные с помощью обычных измерений в изотермических условиях при действии постоянного напряжения, удовлетворительно совпадают с долговечностями, предсказанными при помощи уравнения Журкова при использовании рассчитанных значений параметров u_0 и γ по нашему методу [1] из термомеханических данных. В данной работе был произведен расчет этих параметров для полиарилата Ф-1, которые оказались

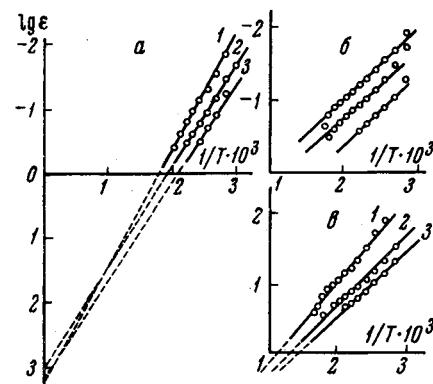


Рис. 2. Зависимость $\lg \epsilon$ от $1/T$ для полиарилатов Ф-1 (а), Ф-2 (б) и Ф-7 (с) с преимущественно фибрillлярной надмолекулярной структурой:

1 — $\sigma = 1,18$; 2 — $\sigma = 2,5$; 3 — $\sigma = 3,5$ кГ/мм²

*.) Имеющиеся в некоторых случаях отклонения, несомненно, объясняются тем, что релаксационный процесс в этих случаях не проходит строго по единому механизму вследствие ряда причин, анализировать которые в данном случае, по нашему мнению, нецелесообразно.

равными $u_0 = 30,1$ ккал/моль и $\gamma = 1,29$ (ккал/моль) · (мм²/кг), что хорошо согласуется с данными, полученными другим способом ранее [10].

После приведенных выше расчетов несомненный интерес представляет сравнение способности к развитию деформации при одном и том же напряжении двух полиарилатов, имеющих одинаковое химическое строение, но разные типы надмолекулярной структуры. Это сводится к сравнению подвижностей элементов надмолекулярной структуры глобуллярного и фибриллярного типа. В [10] был сделан вывод о том, что при сравнительно низких температурах элементы фибриллярной надмолекулярной структуры облают большей внутренней подвижностью, чем элементы глобуллярной

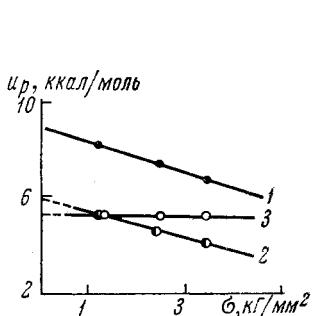


Рис. 3

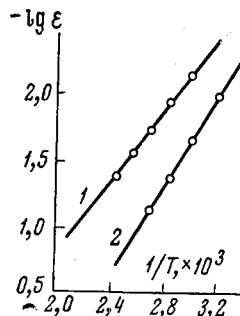


Рис. 4

Рис. 3. Изменение энергии активации процесса релаксации (u_p) от напряжения:

1 — полиарилат Ф-1; 2 — полиарилат Ф-7; 3 — полиарилат Ф-1

Рис. 4. Зависимость $lg \epsilon$ от $1/T$ для полиарилатов Ф-1 (1) и Ф-2 (2) с глобуллярной надмолекулярной структурой при $\sigma = 3,5$ кГ/мм²

структурой. Такой вывод подтверждается качественно уже на рис. 1, из которого видно, что термомеханические кривые для полиарилатов, имеющих глобуллярную надмолекулярную структуру, располагаются в основном ниже кривых для полиарилатов, имеющих преимущественно фибриллярную надмолекулярную структуру, т. е. в первом случае при одних и тех же температурах развивается меньшая деформация. Чтобы оценить это количественно, на рис. 4 представлены термомеханические кривые в координатах ($lg \epsilon$, $1/T$) для полиарилатов Ф-1 и Ф-2, имеющих глобуллярный тип надмолекулярной структуры *). Энергия активации процесса релаксации, вычисленная по наклону этих прямых для полиарилатов Ф-1 и Ф-2, оказалась равной 7,8 и 6,0 ккал/моль, соответственно, что в действительности больше, чем u_p этих полиарилатов, но имеющих преимущественно фибриллярный тип надмолекулярной структуры (6,9 и 5,3 ккал/моль, соответственно, при том же напряжении $\sigma = 3,5$ кГ/мм²).

Таким образом, проведенное выше исследование ползучести и разрушения стеклообразных полиарилатов с глобуллярной и фибриллярной надмолекулярными структурами под действием одноосных растягивающих напряжений модифицированным термомеханическим методом показало, что изменение типа надмолекулярной структуры заметно влияет на энергию активации релаксационного процесса.

Интересно отметить, что примененная модель упруго-вязкого тела Максвелла оказалась вполне подходящей для описания релаксационных свойств в основном всех исследованных нами полиарилатов, что свидетельствует об относительной простоте механизма релаксационного процесса (достаточно рассмотрения лишь одного релаксационного механизма). Кро-

*). Этот график был построен по термомеханическим кривым для этих полиарилатов, полученных при постоянном напряжении $\sigma = 3,5$ кГ/см².

ме этого, уже сейчас можно сделать некоторые выводы относительно механизма процесса разрушения полиарилатов, имеющих глобулярный тип надмолекулярной структуры, который, несомненно, связан с распадом полимерного тела по границам глобулярных образований вследствие слабой их связанныности. Об этом свидетельствует низкое значение энергии активации процесса разрушения u_0 полиарилатов Ф-1 и Ф-2 (~ 30 ккал/моль), в то время, как если бы разрыв происходил по химическим связям с разрывом макромолекул, то, согласно Журкову, истинная энергия активации u_0 должна была бы быть порядка 90 ккал/моль (это энергия разрыва сложно-эфирной связи, которая является наиболее слабой в полиарилатах).

Таким образом, проведенные нами эксперименты и расчеты показали, что при помощи модифицированного термомеханического метода можно сравнительно быстро и точно определять важные параметры, характеризующие прочностные и релаксационные свойства полимерных материалов (в данном случае полиарилатов), что и позволило выявить зависимость этих свойств от химического строения и типа надмолекулярных структур полиарилатов.

Выводы

1. Исследование трех различных по химическому строению полиарилатов, каждый из которых был получен в двух формах надмолекулярной структуры, показало, что изменение химического строения и типа надмолекулярной структуры этих полимерных стекол существенно влияет на количественные характеристики процессов релаксации и разрушения.

2. Определение при помощи модифицированного термомеханического метода параметров, характеризующих по Журкову и Александрову — Гуревичу — Лазуркину прочностные и релаксационные свойства ряда полиарилатов, показало целесообразность применения этого метода.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов, Механика полимеров, 1966, № 5, 643.
- С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 2, 441, 450, 1960; 4, 1703, 1962.
- А. П. Александров, Труды I и II Конференций по высокомолек. соед., Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 49.
- Г. И. Гуревич, Ж. техн. физ., 17, 1491, 1947.
- Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Т. А. Сидоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1416.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
- 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; 164, 1323, 1965.
- А. А. Аскадский, Диссертация, 1965.
- С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физ., 25, 66, 1955.

STUDY OF THE EFFECT OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE AND CHEMICAL STRUCTURE ON STRENGTH AND ELASTICITY OF POLYMER GLASSES

G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, V. I. Pavlov

Summary

It have been studied three chemically different polyarylates each of them in two different forms of supermolecular structures. Change of chemical and supermolecular structure considerably effect quantitative characteristics of relaxation and breakage parameters characterizing after Zhurkov, Aleksandrov, Gurevich and Lazurkin. Strength and relaxation behaviour of some polyarylates as determined by modified thermomechanical method are shown to be useful.