

УДК 541.64:542.928

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ  
ПОЛИМЕРОВ В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ  
СОСТОЯНИЯХ

*Н. Ф. Лапшина, К. А. Бычко, А. А. Аскадский,  
Н. Н. Знаменский, П. В. Козлов*

Известно, что для характеристики работоспособности твердых полимеров необходимо определить границы напряжений и температур, в пределах которых полимер сохраняет свои эксплуатационные свойства.

С этой целью в данной работе образцы исследуемых материалов подвергали сжатию при комнатной температуре до определенного значения нагрузки и в дальнейшем изучали изменение напряжений в материале по мере повышения температуры [1]. При этом рабочие цилиндры релаксометра были закреплены неподвижно. Напряжение и температура, при которых наблюдается быстрое ускорение релаксационных процессов (максимум на кривой  $\sigma = f(T)$ ), определяли границы области работоспособности материала.

Представляло также интерес выявить возможность фазовых переходов и изменений в структуре полимеров в процессе неизотермической релаксации напряжения.

Полученные результаты позволили оценить область работоспособности изучаемых материалов, эксплуатация изделий из которых осуществляется на воздухе.

## Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны два представителя простых (пентапласт) и сложных (поликарбонат) полиэфиров, а также найлон, полиметилметакрилат и полипропилен. Некоторые свойства исследуемых полимеров приведены в таблице.

Релаксационные свойства образцов указанных полимеров изучали на релаксометре Регеля — Дубова [2]. Методика работы на этом приборе детально описана в [1, 3—5].

## Свойства исследуемых полимеров

Наименование полимеров	Фазовое состояние образцов	$T_{\text{пл}}$	$T_c$	Тип структуры
Поликарбонат	Аморфный	220	160	Фибриллярный
Пентапласт	Кристаллический	180	7,5	Сферолитный
Найлон 6,6	»	220	60	»
Полипропилен	»	180	-35	»
Полиметилметакрилат, пластифицированный	Аморфный		95	Фибриллярный
ДБФ				

Рентгеноструктурные исследования образцов полимеров проводили на установке УРС-5ба с медным анодом и никелевым фильтром.

Изучение надмолекулярных структур осуществляли оптическим методом с помощью микроскопа МИМ-7 при увеличении в 250—500 раз с последующим микрофотографированием по методике, описанной в [6]. При этом изучали структуру поверхности хрупкого излома образцов.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Для исследуемых полиэфиров температурные зависимости изменения напряжений  $\sigma$  в образцах представлены на рис. 1, *a*, *b*, с помощью которых определены области работоспособности. Видно, что эти полимеры могут применяться как конструкционные материалы в достаточно широком интервале температур и напряжений. Так, в пределах исследованных нами

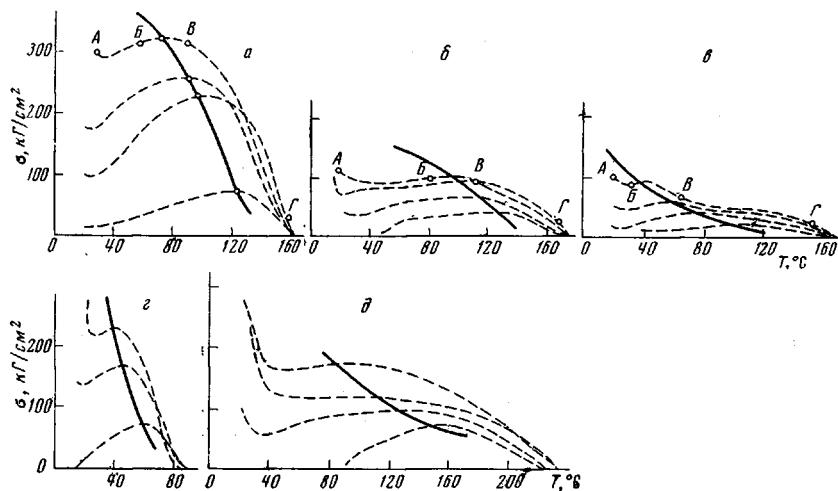


Рис. 1. Области работоспособности полимеров:

*a* — поликарбонат, *b* — пентапласт, *c* — полипропилен, *d* — полиметилметакрилат, *e* — нейлон

температур и напряжений область работоспособности для поликарбоната составляет от 70 кГ/см<sup>2</sup> при 120° до 350 кГ/см<sup>2</sup> при 50°, а для пентапласта — от 30 кГ/см<sup>2</sup> при 130° до 150 кГ/см<sup>2</sup> при 60°.

Представляло интерес сравнить работоспособность исследованных полиэфиров с другими известными полимерными материалами. Для этой цели были получены кривые неизотермической релаксации напряжений для полипропилена (рис. 1, *c*), полиметилметакрилата (рис. 1, *d*), нейлона (рис. 1, *e*).

Видно, что поликарбонат (рис. 2, кривая 1) имеет область работоспособности, превосходящую аналогичные области для других полимеров, а работоспособность пентапласта (рис. 2, кривая 2) близка к нейлону и выше, чем у полиметилметакрилата и полипропилена.

Кроме того, по полученным исходным кривым (пунктирные кривые на рис. 1, *a*—*d*) можно судить о жесткости полимера [7]. Так, в случае поликарбоната и полиметилметакрилата наблюдается постоянное нарастание напряжений до максимума с повышением температуры (рис. 1, *a*, *d*), что характерно для относительно жесткоцепных полимеров. На исходных кривых пентапласта (рис. 1, *b*), полипропилена (рис. 1, *c*) и нейлона (рис. 1, *e*) в определенном интервале температур независимо от начальной нагрузки наблюдается плато, наличие которого характерно для гибкоцепных полимеров. Возникновение плато вызвано тем, что в определенном интервале тем-

ператур и нагрузок скорость нарастания напряжений вследствие теплового расширения становится равной скорости падения напряжения вследствие релаксации.

При рассмотрении полученных данных видно также, что кривые, ограничивающие области работоспособности, отличаются друг от друга по форме. Кривые 1 и 2 имеют выпуклую форму, а кривые 3—5 — вогнутую (рис. 2). Причина этого явления заключается в наличии двух зон стеклообразного состояния (не считая хрупкого состояния), в которых релаксационные процессы протекают по различным механизмам.

В одной из зон (расположенной в интервале сравнительно низких температур) скорость релаксации напряжения мало чувствительна к температуре. В другой зоне (близкой к температуре стеклования) скорость релаксации напряжения имеет ярко выраженную температурную зависимость [1]. Если описанный выше эксперимент по неизотермической релаксации напряжения начинать при сравнительно низких температурах (в первой зоне), кривая, ограничивающая область работоспособности, будет иметь вид, как это показано на кривой 1, рис. 2. Если же эксперимент начинать при сравнительно высоких температурах, близких к температуре стеклования, кривая, ограничивающая область работоспособности, имеет вид, показанный на рис. 2 (кривая 4). Интересно, что в случае кристаллических полимеров наблюдается та

Рис. 2. Кривые, ограничивающие области работоспособности поликарбоната (1), пентапласта (2), полипропилена (3), полиметилметакрилата (4), нейлона (5)

же картина. Для некоторых из них (нейлон, полипропилен) кривые, ограничивающие область работоспособности, на всем протяжении имеют выпуклость вниз. Для этих полимеров описание процесса релаксации напряжений в данном интервале температур оказалось возможным с привлечением только одной температурной зависимости времени релаксации напряжения [1]. Для пентапласта (рис. 2) наблюдается иная картина, и процесс релаксации напряжения в исследованном интервале температур проходит, по крайней мере, по двум различным механизмам, как это имело место для поликарбоната.

По имеющейся методике [4] для вогнутых кривых можно рассчитать энергию активации релаксационного процесса. Для полипропилена она составляет 7,4, для полиметилметакрилата — 12,9 ккал/моль.

Изучение структурных превращений в образцах, вызванных влиянием механических напряжений и теплового воздействия в процессе испытания, проводили следующим образом. В образцах осуществляли неизотермическую релаксацию напряжения по описанной выше методике, прерывая эксперимент на характерных точках исходных релаксационных кривых (точки А — Г на рис. 1). Таким образом, структурные исследования проводили на исходных образцах, на образцах, напряжение в которых было близко к максимуму, несколько его превышало, а также на образцах, в которых напряжение почти полностью отрелаксировало. Структурные исследования по указанным выше точкам осуществляли на образцах с наибольшей степенью нагружения, т. е. по верхним исходным кривым на рис. 1, а—в.

Идентичность рентгенограмм, полученных на исходных образцах, а также нагруженных и подвергнутых тепловой обработке, указывает на отсутствие фазовых переходов в образцах поликарбоната, пентапласта и полипропилена.

Оптическая картина поверхностей хрупкого излома образцов поликарбоната, пентапласта и полипропилена показывает, что в результате воздействия напряжений и тепла наблюдаются изменения в структуре полимеров.

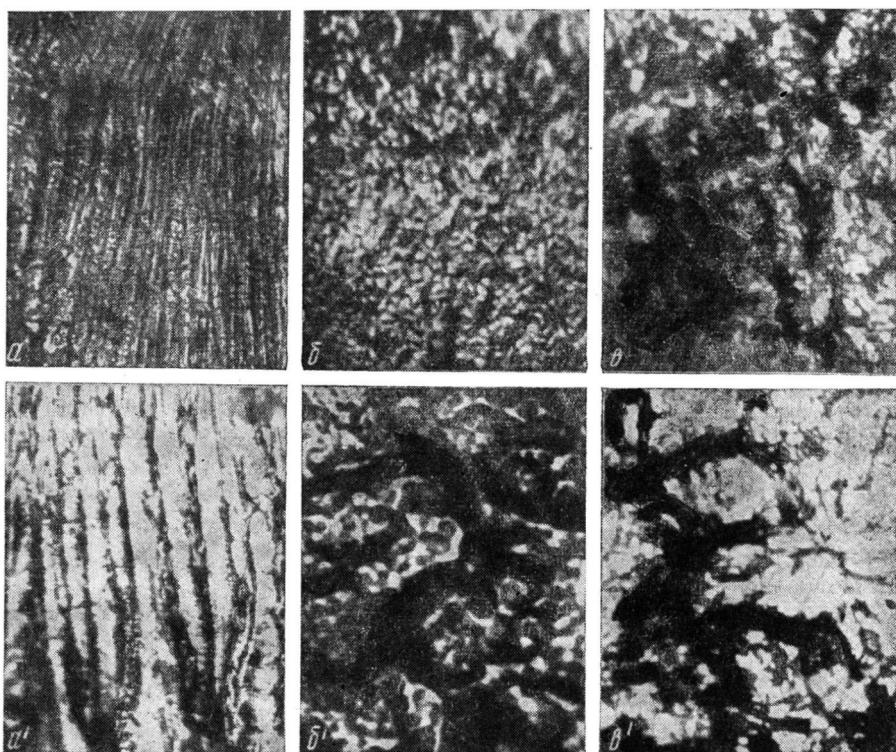


Рис. 3. Оптические микрофотографии структуры поверхности хрупкого излома исходных (*a* — *c*) и после нагружения и тепловой обработки (*a'* — *c'*) образцов поликарбоната (*a*, *a'*), пентапласта (*b*, *b'*) и полипропилена (*c*, *c'*)

Поликарбонат имеет фибрillлярную структуру с более тесным примыканием фибрил в исходном образце и в точке *B*; в точке *B* структура становится более рыхлой, фибриллы увеличиваются в диаметре. При дальнейшем увеличении нагрузки и температуры (точка *G*) наблюдается разветвление фибрилл и увеличение расстояния между ними (рис. 3, *a*, *a'*). Пентапласт имеет зернистую кристаллическую структуру (3, *b*). При росте напряжения до максимума элементы структуры увеличиваются в размере незначительно. Укрупнение структурных образований наблюдается после достижения максимума и особенно в точке *G* (рис. 3, *b'*). В случае полипропилена наблюдается аналогичный характер структурных изменений. Процесс роста и релаксации напряжения сопровождается увеличением размеров сферолитов, которое становится особенно заметным в точках *B* и *G* (рис. 1), что отчетливо видно на рис. 3, *c*, *c'*.

Следовательно, процесс неизотермической релаксации напряжения сопровождается структурными превращениями в полимере, что, в свою очередь, может влиять на дальнейший ход релаксационного процесса.

Авторы выражают признательность А. В. Ермолиной и Н. Ф. Бакееву за полезное обсуждение результатов исследований.

### Выводы

1. Исследованы процессы релаксации напряжения в неизотермических условиях для группы полимерных материалов (поликарбонат, пентапласт, полипропилен, полиметилметакрилат, найлон) и определены области работоспособности этих полимеров.

2. Показано, что процесс роста и релаксации напряжения носит для каждого материала различный кинетический характер, что связано с различием в химическом строении полимеров, а также с отличием в механизмах релаксационных процессов.

3. Выявлены структурные изменения, проходящие в полимерах в процессе испытаний.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт молочной промышленности  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
9 VII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аскадский, Физико-химия полиэфиров, изд-во «Химия», 1968.
2. Г. А. Дубов, В. Р. Регель, Ж. техн. физики, 25, 2542, 1955.
3. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., 8, 548, 1966.
5. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Выгодский, С. Н. Салазкин, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., 8, 3121, 1966.
6. А. В. Ермолина, И. М. Абрамова, В. П. Яковлева, Т. В. Фремель, Пласт. массы, 1966, № 1, 57.
7. А. А. Аскадский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. П. Баскаков, Е. М. Валецкий, Высокомолек. соед., Б9, 281, 1967.

---

#### STUDY OF THE DURABILITY OF SOME POLYMERS IN AMORPHOUS AND CRYSTALLINE STATES

*N. F. Lapshina, K. A. Bychko, A. A. Askadskii,  
N. N. Znamenskii, P. V. Kozlov*

#### Summary

The durability ranges of some amorphous and crystalline polymers have been established from the temperature dependence of the stress changes in polymer bulk at various given loads.