

УПРОЧНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ

*А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, И. А. Горшкова,
Л. Е. Утесский, Л. П. Зосин*

Согласно кинетической теории разрушения твердых тел [1], прочность полимера σ может быть представлена уравнением

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{2,3RT}{\gamma} \lg \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (1)$$

где T — температура испытания, τ — время до разрушения под действием напряжения σ , τ_0 — период собственных колебаний атомов ($\sim 10^{-13}$ сек.), U_0 — энергия активации процесса разрушения; γ — коэффициент, зависящий (в отличие от U_0) от структуры полимера, в частности, от ориентации [2].

Уравнение (1) означает, что при заданных условиях испытания (τ, T) прочность определяется величинами коэффициентов U_0 и γ , следовательно, все возможные способы повышения прочности полимеров могут быть объяснены изменением этих параметров. Широко распространенные в тех-

Таблица 1
 U_0 , $\lambda_{\text{пр}}$ и σ при -196° для некоторых полимеров

Полимер	U_0 , ккал/моль	$\lambda_{\text{пр}}$	$\gamma_{\text{пр}}$, ккал·мм ² / моль·кГ	σ^{-196} , кГ/мм ²
Полиэтилен	26	16,25	0,072	300
Поливиниловый спирт	27	18	0,041	570
Полиоксиметилен	28	16	0,055	430
Политетрафторэтилен (волокно)	29	11	0,09	270
Полиэтилентерефталат	33	7	0,14	230
Поликарбонат (карон)	41	7,5	0,145	210
Аримид ПМ	46	2,5	0,38	120

Таблица 2
Изменение U_0 , γ и σ^{20} в результате химических превращений
АЦ, ГЦ и ПАК *

Образец, №	Исходный полимер	U_0 , ккал/ моль	γ , ккал·мм ² / моль·кГ	σ^{20} , кГ/мм ²	Обработка	Ко- не- чный поли- мер	U_0 , ккал/ моль	γ , ккал·мм ² / моль·кГ	σ^{20} , кГ/мм ²
1	АЦ	35	1,1	21	ГМ	ГЦ	45	1,1	30
2	»	35	1,1	21	ГВ	ГЦ	46	1,6	28
3	»	35	1,1	21	ГВ, затем Ас	АЦ	34	1,5	20
4	»	35	0,52	45	ГМ	ГЦ	46	0,52	56
5	ГЦФ	46	0,5	82	Ас	МАЦ	35	0,33	70
6	»	46	0,5	82	Ас, затем ГВ	ГЦ	47	0,45	82
7	»	46	0,5	82	ГВ	ГЦ	47	0,45	82
8	ГЦН	47	0,9	40	Ас	ДАЦ	35	1,4	20
9	ПАК	30	0,38	80	450°	ПМ	46	0,38	120
10	ГЦ	50	0,65	55	Пиролиз	У	300	3,75	35—75

* АЦ — волокно ацетилцеллюлозы со степенью замещения 2,4; ГЦФ — фортизан; ГЦН — неориентированное гидратцеллюлозное волокно; ГМ — гидролиз в растворе KOH в метаноле; ГВ — то же в водном аммиаке; ДАЦ и МАЦ — ди- и моноацетаты целлюлозы; Ас — ацетилирование.

нологии получения полимерных волокон и пленок методы упрочнения путем ориентационной вытяжки сводятся, как правило, к уменьшению γ при сохранении постоянной U_0 . Этот путь широко и успешно изучается, причем, как в промышленности, так и в лабораториях [3] достигнуты высокие прочности. В данной работе рассматривается возможность упрочнения за счет увеличения U_0 . Значения U_0 , полученные из температурной зависимости прочности [4, 5], для разных полимеров существенно различаются (табл. 1). Согласно уравнению (1), для достижения высоких прочностей у полимеров, характеризующихся высокими значениями U_0 , нужно стремиться получить минимальные γ , т. е. максимальную ориентацию. Однако изучение закономерностей упрочнения полимеров путем ориентационной вытяжки [3] показало, что максимальные значения прочности удается получить на полимерах с небольшими U_0 . При этом способность полимера к ориентационному упрочнению (которую можно оценить по величине предельной степени вытяжки $\lambda_{\text{пр}}$ или минимально достижимому значению $\gamma_{\text{пр}}$) тем выше, чем меньше U_0 (табл. 1). Полимеры с большими U_0 не удается существенно упрочнить ориентацией и, следовательно, сильно уменьшить γ . Поэтому для получения высокопрочных полимеров с использованием обоих факторов упрочнения — ориентации и высокого значения U_0 — можно рассмотреть следующую схему: сначала на полимере с относительно малой U_0 достигается минимальная γ (максимально возможная ориентация), а затем этот упрочненный полимер переводится (например, химическим превращением в твердой фазе) в состояние с более высокой U_0 .

Сопоставляя значения U_0 (табл. 2) для гидратцеллюлозы (ГЦ) и ацетилированной целлюлозы (АЦ), можно предположить, что такой способ упрочнения реализуется при производстве волокна фортизан. Это волокно получается путем ориентационного упрочнения АЦ (пластификационная вытяжка) с последующим гидролизом (перевод в ГЦ) в твердой фазе [6].

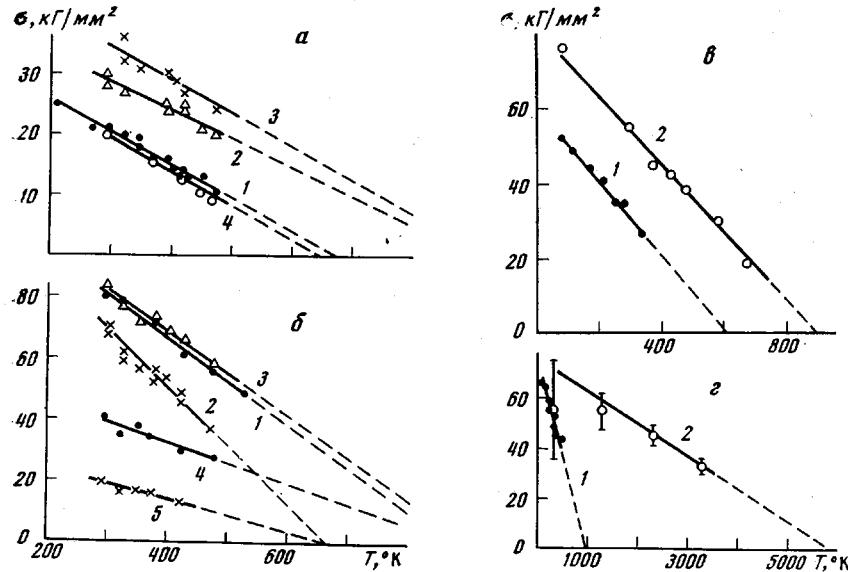
В данной работе изучали возможности упрочнения полимеров путем увеличения U_0 на примерах превращения: 1) АЦ \rightarrow ГЦ; 2) полиамидокислота (ПАК) \rightarrow поли[N,N'(n,n'-оксидафенилен)пиромеллитимид] (ПМ) и 3) ГЦ \rightarrow графитовое волокно (У). Работа заключалась в ориентационном упрочнении исходных волокон и последующей обработке их с целью изменения химического строения полимеров, приводящего к повышению U_0 .

Экспериментальная часть

Гидролиз АЦ проводили в 0,2 н. растворе KOH в абсолютном метаноле или в 5%-ном водном растворе аммиака при 20° [7]. Замещение ацетатных групп на гидроксильные было практически полным (с точностью до 1%). Ацетилирование ГЦ осуществляли гетерогенным способом в парах уксусного ангидрида при 120° с предварительной активацией ГЦ в 15%-ном растворе уксусного натрия в воде или уксусной кислоте [7]. Степень замещения группы OH составляла в различных опытах от единицы до двух на мономерное звено ГЦ. Предварительное упрочнение АЦ достигалось вытяжкой на термоградиентном «утюге» [3] с максимальной температурой 256°. Волокно ПАК упрочняли пластификационной вытяжкой в 1,25 раза. Термообработку его производили в вакууме при 450° в течение 45 мин. Графитовое волокно получали пиролизом ГЦ в аргоне. Прочность при различных температурах определяли на приборе типа [8] через интервалы температур 20–25°; для каждой температуры производили 8–10 измерений и вычисляли среднее арифметическое. Прочность графитового волокна определяли в среде аргона. U_0 и γ рассчитывали, исходя из формулы (1), полагая $\tau_0 = 10^{-13}$ и $\tau = 2 \cdot 10^{-2}$ сек.

Как видно из данных табл. 2 и рисунка, превращения АЦ \rightarrow ГЦ и ПАК \rightarrow ПМ сопровождаются повышением прочности за счет возрастания U_0 ; γ при этом может не изменяться (образцы 1, 4, 9), либо несколько возрастать (образец 2 — гидролиз АЦ в жестких условиях). При переходе ГЦ \rightarrow У получаются волокна, имеющие весьма высокую прочность при температурах до 3000°, U_0 при этом возрастает до 300 ккал/моль, γ уве-

личивается от 0,65 до 3,75. Трудности измерения прочности хрупких графитовых волокон приводят к заниженным средним значениям σ при низких температурах. В связи с этим в ряде работ (например, [9]) получаются температурные зависимости прочности с максимумом. На рисунке, г прямая 2 проведена через точки, соответствующие средним значениям высокотемпературной прочности, параллельно линии, которая проходила



Зависимость прочности полимеров от температуры:

а: 1 — АЦ со степенью замещения 2, 4; 2, 3 — АЦ после гидролиза в растворе аммиака (2) и в растворе KOH (3); ацетилированная гидролизованная АЦ (4); б: 1 — ГЦФ; 2 — ацетилированный фортизан; 3 — то же после гидролиза в растворе аммиака; 4 — неориентированное гидратцеллюлозное волокно; 5 — то же после ацетилирования; в: 1 — ПАК, 2 — ПМ; г: 1 — ГЦ, 2 — графитовое волокно

бы через максимальные значения прочности при всех температурах. Из-за большого разброса σ при низких температурах их средние значения лежат существенно ниже линии $\sigma = T$.

При переходе ГЦ \rightarrow АЦ имеет место понижение прочности за счет уменьшения U_0 . И при ацетилировании, и при гидролизе не происходит необратимых химических изменений в полимерах, так как при превращениях АЦ \rightarrow ГЦ \rightarrow АЦ и ГЦ \rightarrow АЦ \rightarrow ГЦ (образцы 3, 6, табл. 2) величины σ и U_0 у исходных и конечных продуктов одинаковы. Образцы 4 и 9 служат примером двухстадийного упрочнения: сначала понижается величина γ у исходного полимера с низкой U_0 , затем с сохранением достигнутой γ производится повышение U_0 путем химического превращения. Несомненный интерес представляет выяснение причин возрастания U_0 . В случае ПАК \rightarrow ПМ это возрастание обусловлено блокированием слабой амидной связи, по которой происходит разрыв полимерной цепи при механическом разрушении ПАК [10].

Ленинградский физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинградский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
6 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
2. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.

3. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
4. С. П. Папков, Химич. волокна, 1965, № 4, 52.
5. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, Т. П. Санфирова, Л. П. Зосин, Высокомолек. соед., А16, 2130, 1974.
6. Р. У. Монкриф, Химические волокна, «Легкая индустрия», 1966.
7. З. А. Роговин, Основы химии и технологии производства химических волокон, 1965.
8. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, В. П. Демичева, Заводск. лаб., 36, 626, 1970.
9. Ц. Каррол-Торчинский, Материалы будущего, «Химия», 1966.
10. Л. П. Зосин, А. В. Савицкий, Тезисы доклада на научно-техническом совещании «Термостойкие волокна», Мытищи, 1972.

УДК 541.64:547.315.2

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ХЛОРОПРЕНА С ИЗОПРЕНОМ

A. З. Меркулова, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев

В литературе имеются значения констант сополимеризации для системы хлоропрен — изопрен [1, 2], однако экспериментальные данные не приведены.

Представляет интерес определение констант сополимеризации для системы хлоропрен — изопрен в эмульсии и гомогенной массе, а также изучение свойств указанных сополимеров и сравнение их со свойствами производственного полимера хлоропрена — наирита.

Сополимеризацию хлоропрена с изопреном в эмульсии проводили при мольных соотношениях 9 : 1, 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3 в колбе, в токе азота при 30–40° с применением в качестве эмульгатора натриевых солей сульфопроизводных нефтяных углеводородов (СТЭК, ГОСТ 463-53), инициатора — персульфата калия и регулятора — диизопропилксантогендиисульфида (дипроксида). Свежеперегнанный хлоропрен имел d_4^{20} 0,9570 и n_D^{20} 1,4585. Очищенный изопрен имел d_4^{20} 0,6800 и n_D^{20} 1,4200. Дипроксид перекристаллизовывали из этилового спирта, т. пл. 56°. Для прекращения процесса полиме-

Таблица 1

Константы сополимеризации для систем хлоропрен (r_1) — изопрен (r_2)

Условия полимеризации	Метод расчета	r_1	r_2
В эмульсии при 40° и 6% персульфата калия	1	$4,25 \pm 0,28$	$0,113 \pm 0,028$
То же	2	$4,32 \pm 0,21$	$0,112 \pm 0,020$
»	3	$4,30 \pm 0,20$	$0,110 \pm 0,010$
В массе при 35°, 0,22 мол. % гидроперекиси изопропилбензола и 0,36 вес. % воды	3	$4,65 \pm 0,13$	$0,055 \pm 0,005$
В массе при 50°, 0,1 мол. % перекиси бензоила [1,2]	Нет данных	$3,65 \pm 0,11$	$0,133 \pm 0,025$

ризации в латекс вводили стабилизирующую эмульсию из расчета 1,5% тетраэтилтиурамдисульфида (тиурам-Е с температурой начала плавления 140°) и 2% фенил-β-нафтиламина (неозон-Д, т. пл. ~104°). Полимер осаждали метиловым спиртом, очищали трехчетырехкратным переосаждением из бензольных растворов и сушили в вакууме в токе азота. Очищенные бензол и метanol имели n_D^{20} 1,5011 и 1,3295 соответственно.

Сополимеризацию хлоропрена с изопреном в гомогенной массе проводили при мольных соотношениях 4 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 3 : 1 в ампулах, в среде азота, при 35°, в присутствии 0,22 мол. % гидроперекиси изопропилбензола (гипериза) и ~0,36 % воды. Гипериз содержал 81% гидроперекиси изопропилбензола и 19% изопро-