

УДК 541.64 : 539.3

ТЕМПЕРАТУРОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ
ПОЛИМЕРОВ В СВЕТЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ*A. B. Савицкий, B. P. Демичева*

На основе уравнения Журкова показано, что температуростойкость задается величиной энергии активации процесса разупрочнения U_0 и ее значение не зависит от абсолютной величины прочности. Термостабильность характеризуется абсолютной величиной скорости потери прочности и определяется из кинетического уравнения скорости разупрочнения, подобного уравнению Арениуса, энергетический параметр E_y , которого совпадает с энергией U_0 ; величина предэкспоненты процесса разупрочнения не зависит от величины E_y .

Изучению различных аспектов механических свойств полимеров при высоких температурах посвящено большое число работ. Для описания всего многообразия изменений свойств с повышением температуры используются характеристики, принятые при физико-химических исследованиях [1], при изучении химической кинетики [2] или удобные для технологии [3]. При этом, однако, возникает разобщенность методов изучения единых по своей сути свойств полимеров, что затрудняет сопоставление и взаимное использование результатов различных областей исследований.

В настоящей работе делается попытка описать изменения механических свойств полимеров в зависимости от температуры, времени и нагрузки с точки зрения кинетической теории прочности твердых тел.

Согласно этой теории [4], между прочностью σ , временем воздействия нагрузки τ и температурой T существует связь

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

где τ_0 — постоянная, совпадающая с периодом колебаний атомов в твердом теле, равна 10^{-13} сек. [5]; U_0 — параметр, характеризующий химическое строение полимера и имеющий смысл начальной энергии активации процесса разрушения, γ — структурно-чувствительный коэффициент, существенно зависящий от степени молекулярной ориентации полимеров [6, 7], параметр τ — время действия разрывной нагрузки — при определении прочности с постоянной скоростью деформирования может быть рассчитан [8] и для обычных режимов испытания составляет $10^{-1} - 10^{-2}$ сек.

Экспериментальное нахождение зависимости $\sigma = f(T)$ (рис. 1) позволяет легко рассчитать параметры кинетического уравнения (1)

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

$$\gamma = \frac{U_0}{\sigma_0}, \quad (3)$$

где T_0 и σ_0 определяются путем графического экстраполирования прямой на оси T и σ .

Учитывая, что прочностные свойства полимеров определяются параметрами уравнения (1), поставленная задача сводится к исследованию роли U_0 и γ и их изменений при температурных воздействиях на полимер.

Одной из важнейших характеристик полимера является способность к сохранению прочностных свойств с повышением температуры испытания.

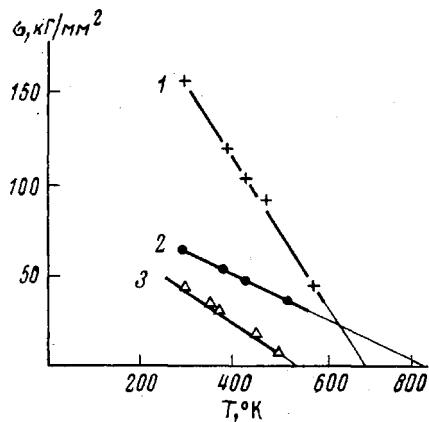


Рис. 1

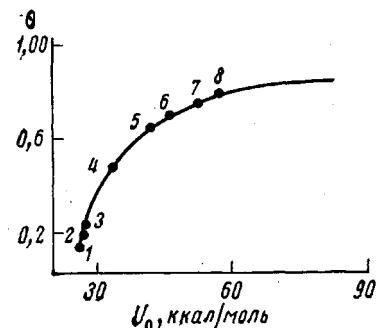


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости прочности поликарбоната (1), гидратцеллюлозы (2) и ПВС (3) при $\tau=10^{-1}$ сек.

Рис. 2. Зависимость температуростойкости θ от энергии активации процесса разрушения U_0 ПЭ (1), ПВС (2), ПАН (3), ПЭТФ (4), поликарбоната (5), полииамида (6), поли-n-фенилентерефталамида (7) и поли-n-бензамида (8)

ния; обычно ее определяют отношением прочности при повышенной температуре σ_T , к прочности при комнатной температуре σ_{T_0} . В соответствии с уравнением (1), для случая, когда изменение температуры не приводит к изменению структуры (γ — константа) и химического строения (U_0 — константа), это соотношение (назовем его коэффициентом температуростойкости) целиком определяется величиной параметра материала U_0 и выбранными условиями испытания τ и T

$$\theta = \frac{\sigma_{T_2}}{\sigma_{T_1}} = \frac{U_0 - 2,3RT_2 \lg \frac{\tau}{\tau_0}}{U_0 - 2,3RT_1 \lg \frac{\tau}{\tau_0}} \quad (4)$$

При стандартных режимах испытания (постоянство скорости нагружения и $\tau=\text{const}$, $T_1=20^\circ$, T_2 , например, 200 или 300°) величина θ имеет вполне определенное значение, не зависящее от структуры данного полимера (например, от степени его ориентации) и, следовательно, не зависящее от абсолютной величины прочности образца. В табл. 1 приведены величины θ ряда полимеров, рассчитанные для $T_1=20^\circ$, $T_2=200^\circ$ и $\tau=10^{-1}$ сек. (время нагружения ~ 10 сек.). Эти данные получены из температурных зависимостей прочности, определенных по методике [9]. Согласно уравнению (4), между θ и U_0 имеется однозначная связь. На рис. 2 приведены эти зависимости.

Таким образом, температуростойкость полимера для стандартных условий испытания определяется энергетическим параметром кинетического уравнения Журкова и не зависит от структуры и абсолютной величины прочности образца.

Другой важной характеристикой полимера является способность его сохранять свои свойства при длительном выдерживании в условиях высоких температур, напряжений и среды. С точки зрения кинетического урав-

нения (1) это свойство (назовем его «термостабильность») характеризует устойчивость параметров уравнения к воздействию температуры и среды. Если температурные и механические воздействия не приводят к изменениям структуры ($\gamma = \text{const}$) и химического строения ($U_0 = \text{const}$), то проч-

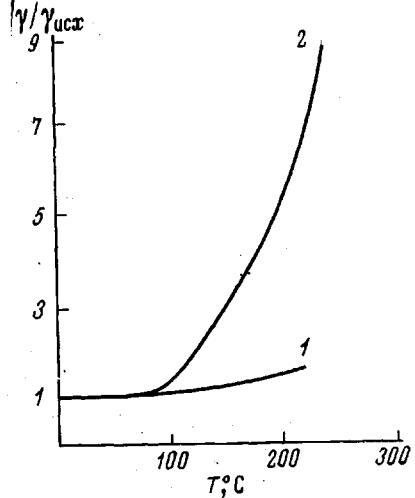


Рис. 3

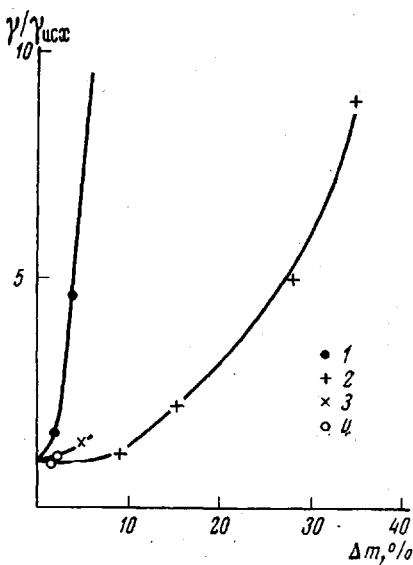


Рис. 4

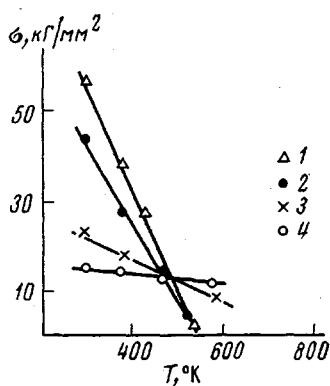


Рис. 5

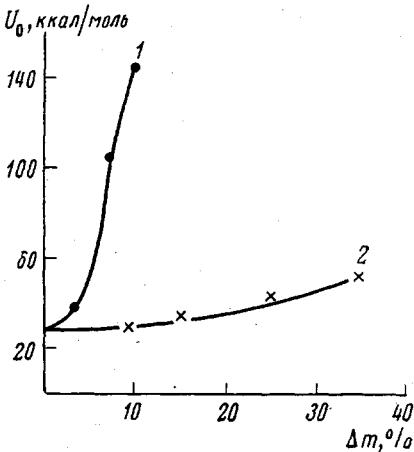


Рис. 6

Рис. 3. Изменение γ поликапроамида (1) и ПВС (2) при их термообработке. $\gamma_{\text{исх}}$ — структурный коэффициент γ в исходном образце

Рис. 4. Изменение γ с потерей веса Δm , % при термообработке: ПАН (1), ПВС (2), гидратцеллюлозы (3) и полиимида (4)

Рис. 5. Температурные зависимости прочности исходного волокна ПАН (1) и волокна, подвергнутого термообработке до потери веса 1% (2); 3,5% (3) и 7% (4)

Рис. 6. Зависимость энергии активации процесса разрушения от потери веса при термообработке ПАН в атмосфере O_2 (1) и ПВС в HCl (2)

ность полимера будет определяться уравнением (1), независимо от длительности испытания или предыстории образца. В этом случае можно говорить о высокой термостабильности образца. Однако для любого полимера имеется такая температура, когда за время ее воздействия начинаются

необратимые изменения свойств материала. Согласно кинетической теории прочности любые изменения свойств могут отразиться лишь на параметрах γ и U_0 .

Большинство полимеров под действием длительного прогрева вначале изменяют структуру (рост γ): происходит разориентация [10], плавление (характерно для гибкоцепных полимеров). На рис. 3 даны примеры изменения γ ряда полимеров при их термообработке. Часто значительное изменение коэффициента γ (и прочности) сопровождается заметной потерей веса образца за счет термического разложения цепей с выделением летучих продуктов. На рис. 4 приведены типичные кривые роста γ с потерей веса Δm при термодеструкции.

Таблица 1

Коэффициент температуростойкости и параметры кинетического уравнения

Полимер	U_0 , ккал/моль	γ , ккал·мм ² / моль·кГ	θ
ПЭ	26	0,072	0,11
ПВС	27	0,041	0,16
ПАН	27	0,048	0,20
Полиоксиметилен	28	0,055	0,24
ПЭТФ	33	0,140	0,46
Поликаапротамид	41	0,145	0,63
Полиимид ПМ	45	0,380	0,69
Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид (ПФТФА)	46	0,40	0,70
Гидратцеллюлоза (ГЦ)	52	0,70	0,75
Поли- <i>n</i> -бензамид (ПБА)	56	0,20	0,78

Таблица 2

Параметры, характеризующие температуростойкость и термостабильность

Полимер	U_0	E_m	E_γ	$F_0, \text{сек}^{-1}$
	ккал/моль			
ГЦ	43	17	38	$1,3 \cdot 10^{14}$
ПМ	45	22	38	$2,7 \cdot 10^6$

Поведение другого параметра U_0 при этом можно проследить на примере окислительной термодеструкции волокна ПАН. На рис. 5 показано изменение наклона прямых $\sigma - T$ в зависимости от Δm для этого волокна. Из наклона прямых могут быть определены значения γ , а по экстраполяционным точкам T_0 — энергия активации U_0 . Зависимости $U_0 - \Delta m$ для ПАН представлены на рис. 6 (кривая 1). Там же (кривая 2) представлены результаты, полученные на ПВС, дегидратированном в среде HCl при 140—170°.

Таким образом, воздействие на полимер температуры и среды, приводящее к изменениям прочности, сводится к изменениям параметров γ и U_0 кинетического уравнения прочности. Как видно из рис. 4 и 6, на начальной стадии разложения прочность таких полимеров, как ПВС, ПАН, гидратцеллюлозы и полиимида ПМ, изменяется только за счет роста γ . Энергия активации U_0 остается неизменной до 30—40% изменения прочности. При этом наблюдается выделение летучих продуктов (потеря веса от 3,5% у ПАН до 15% у ПВС). Дальнейшее разложение приводит к изменению U_0 , что фактически означает изменение химического строения полимерных цепей (например, образование двойных связей, окисных групп, отщепление

боковых групп и т. д.). Для области разложения, когда не изменяется строение «держащих» цепей ($U_0 = \text{const}$), легко проследить закономерности изменения структурного коэффициента γ (или обратно пропорциональной ей прочности). Если принять, что изменение прочности о пропорционально изменению концентрации связей, несущих нагрузку, то скорость изменения P может служить мерой скорости разложения держащих связей ($P = -\dot{\sigma}/\sigma_{\text{исх}}$, $\sigma_{\text{исх}}$ — исходная прочность).

В свете химической кинетики [11] приведенные на рис. 7 данные изменения прочности гидратцеллюлозы позволяют получить температурную

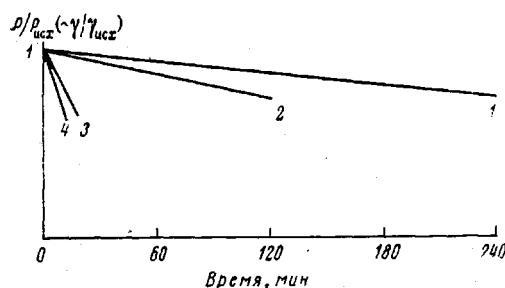


Рис. 7

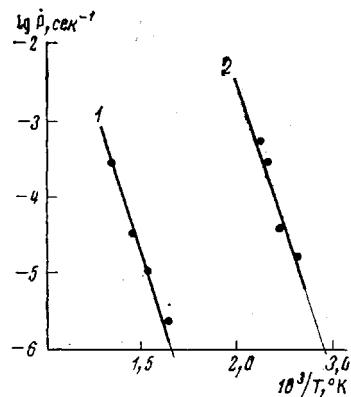


Рис. 8

Рис. 7. Изменение относительной прочности (пропорционально относительному изменению γ) для гидратцеллюлозы при температурах 160 (1), 180 (2), 190 (3) и 200° (4) ($P_{\text{исх}}$ и $\gamma_{\text{исх}}$, $\frac{\text{ккал} \cdot \text{мм}^2}{\text{моль} \cdot \text{Г}}$ — значение прочности и γ для исходного волокна)

Рис. 8. Зависимость скорости потери прочности P от температуры для полиимида (1) и гидратцеллюлозы (2).

зависимость скорости потери прочности $P = \partial \frac{\gamma_{\text{исх}}}{\gamma} / \partial t$ и рассчитать кинетическое уравнение процесса разупрочнения

$$\partial P / \partial t = F_0 \exp(-E_v/RT) \quad (5)$$

На рис. 8 в качестве примера приведена зависимость $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для

образцов двух полимеров. В табл. 2 сведены их основные параметры.

Для этих полимеров энергии активации процесса разрушения практически совпадают, тем самым значения θ так же совпадают. Величины E_v , по смыслу и численному значению близки к энергии активации разрушения.

Однако устойчивость к температуре — термостабильность у этих полимеров — различна, что выражается в различии абсолютных скоростей потери прочности, отраженных в величинах предэкспоненты F_0 .

Как оказалось, в случае изучаемых полимеров, параметры E_v и F_0 являются независимыми; таким образом, термостабильность может быть различной для одинаковых значений температуростойкости.

Как видно из табл. 2, энергия активации термического разложения E_m значительно меньше U_0 . Это еще раз демонстрирует, что выделение летучих продуктов является сложным процессом [12, 13]. Поэтому потеря веса не может, по-видимому, однозначно характеризовать термостабильность полимеров.

Таким образом, абсолютная величина скорости изменения γ (или потери прочности) является, по нашему мнению, характеристикой термоста-

бильности полимеров. Различия в термостабильности полимеров обусловлены как разницей в энергиях активации процесса разупрочнения E_γ , так и величиной предэкспоненциального множителя F_0 .

Можно полагать, что установление связи параметров процесса разупрочнения с молекулярным строением и структурой позволит лучше понять природу устойчивости полимеров к воздействиям высоких температур.

Ленинградский
физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
 2. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
 3. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
 4. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулаге, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
 5. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
 6. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
 7. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттерень, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
 8. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, Т. П. Санфирова, Л. П. Зосин, Высокомолек. соед., A16, 21, 1974.
 9. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, В. П. Демичева, Заводск. лаб., 36, 626, 1970.
 10. А. Н. Савицкая, Высокомолек. соед., A14, 2325, 1972.
 11. С. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир», 1971.
 12. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., 8, 834, 1966.
 13. Р. Д. Зетман, Nature, 171, 391, 1953.
-