

УДК 541.64:539.3

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИ-*n*-КСИЛИЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Марусий Н. Я., Ткачук Б. В., Павлов В. И.

Исследованы физико-механические свойства пленок поли-*n*-ксиллена, полученных из газовой фазы методом вакуумного пиролиза в широком интервале температур (-196° — $+250^{\circ}$) термомеханическим методом. Обращено внимание на существенную роль процессов структурообразования при полимеризации пленок поли-*n*-ксиллена, приводящих к образованию различных структур в зависимости от температуры полимеризации, а также структурных превращений, происходящих под влиянием температурных и механических воздействий.

Ранее [1] нами изучены некоторые физико-механические свойства тонких пленок поли-*n*-ксиллена (ПК), образованных из газовой фазы методом вакуумного пиролиза. В результате были получены количественные данные об их прочностных, упругих, релаксационных свойствах при комнатной температуре, а также зависимость показателей этих свойств от температуры полимеризации. Обнаруженные эффекты связаны с особенностями структурообразования в процессе полимеризации и позволили сделать вывод об их существенной роли в формировании структуры и механических свойств пленок.

В связи с этим представляло интерес исследовать физико-механические свойства этого нового полимера в широком диапазоне температур (-196° — $+250^{\circ}$) термомеханическим методом, позволяющим судить о структурных изменениях, происходящих в полимере под действием температуры и механических напряжений [2—4].

Пленки ПК получали на серийной вакуумной установке типа УВР-4 со специально разработанным подкалиброванным устройством по методике работы [1].

Термомеханические кривые снимали в режиме одноосного растяжения на приборе для комплексных физико-механических испытаний [5], усовершенствованном в направлении повышения его чувствительности и обеспечения возможности проведения испытаний в интервале температур -196° — $+250^{\circ}$.

Термомеханические испытания образцов проводили при постоянной нагрузке, соответствующей напряжению $\sigma = 2 \text{ кГ/см}^2$ и скорости нагревания 3 град/мин.

Для испытаний использовали образцы свободных пленок толщиной 11—25 мкм в виде полосок с рабочей длиной и шириной 20 и 4 мм соответственно.

Механические испытания образцов при комнатной температуре и температуре жидкого азота проводили на этом же приборе, обеспечивающем постоянство деформации образца в течение релаксационного эксперимента. В связи с тем что скорость релаксационного процесса оказалась весьма высокой, время релаксационных испытаний не превышало 1 мин. По этой же причине для определения времени релаксации начальную часть релаксационной кривой записывали на более чувствительном диапазоне измерения нагрузок при больших скоростях перемещения диаграммной ленты. Кривые растяжения снимали при скорости деформирования образцов 0,04 м.м/с. Пленки ПК облучали на установке УК-100; доза облучения составляла 50 Мрад при мощности γ -облучения 2000 рад/с.

Как видно из рис. 1, термомеханические кривые пленок ПК имеют сложный характер, зависящий от температуры полимеризации и толщины исследуемой пленки. При сравнении термомеханических кривых образцов

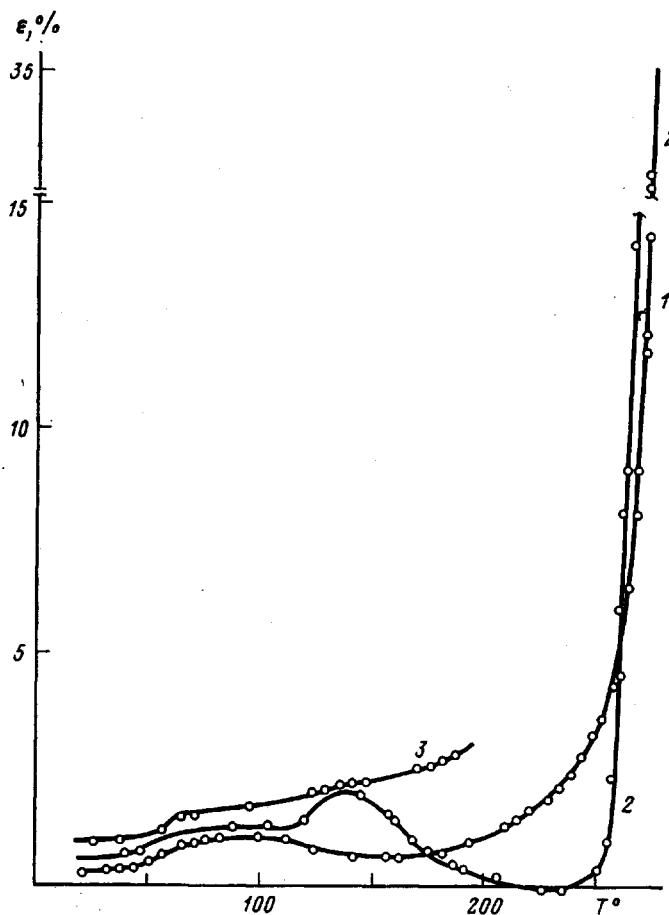


Рис. 1. Термомеханические кривые пленок ПК. Температура полимеризации 0 (1) и -40° (2, 3), толщина пленки 25 (1, 2) и 11 μm (3)

пленок ПК одинаковой толщины, но полученных при температуре полимеризации 0 (кривая 1, образец 1) и -40° (кривая 2, образец 2), заметно, что до температуры 170° образец 1 претерпевает меньшие деформации под действием механической нагрузки, чем образец 2, а выше этой температуры, вплоть до 263° , наблюдается обратная картина.

Увеличение деформации в области температур $50-70^{\circ}$ свидетельствует о переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Эта температура несколько ниже, чем температура стеклования пленок ПК, определенная в работе [6]. При этом образец 1 дает более размытую картину перехода в высокоэластическое состояние. Наблюдающееся при температурах выше 100° понижение деформации образца 1 происходит, по-видимому, вследствие дополнительной кристаллизации аморфной части полимера, вызванной повышением температуры. Это явление более ярко выражено для образца 2, ибо в исходном состоянии он обладает меньшей степенью кристалличности, чем образец 1, полученный при 0° [7]. Есть основание полагать, однако, что увеличение степени кристалличности невелико, так как его не удалось обнаружить в проведенном исследовании этих пленок рентгеновским методом.

При дальнейшем повышении температуры наблюдало резкое возрастание деформации под нагрузкой, более скачкообразное для образца 2, которое заканчивается разрушением пленок. При этом образец 2 обнаруживает большую деформируемость, предельная величина которой достигает

35% против 14% для образца 1. Возможно, это связано с тем, что вторичная кристаллизация образца 1 в процессе термомеханического испытания приводит к значительному повышению уровня надмолекулярного порядка и степени совершенства элементов надмолекулярной структуры, что обычно сопровождается и соответствующим увеличением дефектности полимера, и уменьшением его деформируемости [8, 9].

Для образца 2 (рис. 1, кривая 2) при повышении температуры выше 140° происходящая подкристаллизация аморфной фазы, по-видимому, приводит только к увеличению степени кристалличности, не улучшая в существенной степени порядка кристаллических образований. Отмечен-

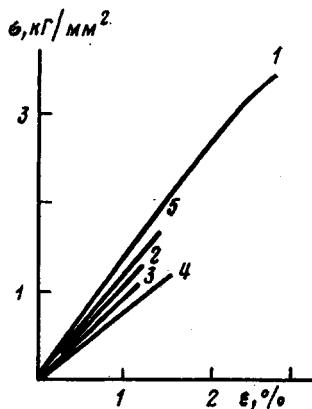


Рис. 2

Рис. 2. Кривые растяжения пленок ПК при температуре -196° (номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1)

Рис. 3. Кривые релаксации напряжения пленок ПК, полученных при температуре полимеризации 0—5 (1) и -10° (2)

Рис. 4. Кривые растяжения облученных пленок ПК при комнатной температуре (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2)

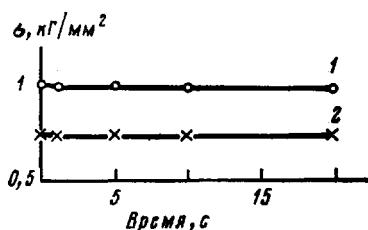


Рис. 3

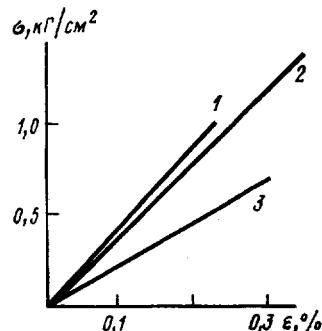


Рис. 4

ное резкое возрастание деформации образца 2, происходящее в области температур 255—275° можно связать с обратимым мезоморфным переходом [10]. Более размытый переход для образца 1, начинающийся при 200—220°, можно объяснить наложением перехода аморфной фазы из высокоэластического вязкотекучее состояние на необратимый полиморфный переход кристаллической α -модификации в β -модификацию [10].

Для выяснения влияния толщины пленок ПК на их термомеханическое поведение сравним кривые 2 (толщина пленки 25 мкм) и 3 (толщина пленки 11 мкм) образцов 2 и 3, полученных при температуре полимеризации -40° . Как видно, эти кривые существенно отличаются друг от друга. Во-первых, при одинаковых температурах величины деформаций более тонких пленок выше, чем толстых. Однако их разрушение происходит при более низкой температуре и незначительной относительной деформации (3%). Кроме того, особенностью термомеханического поведения более тонких пленок ПК является отсутствие области понижения деформации пленки, связанной с подкристаллизацией образца. Это свиде-

Таблица 1

Физико-механические свойства пленок ПК при температуре -196°

Образец, №	Т. полимеризации, $^{\circ}\text{C}$	Средняя толщина пленки, мкм	$\sigma_p, \text{kG/mm}^2$	$\varepsilon_p, \%$	$E, \text{kG/mm}^2$	τ, s
1	0	23,0	3,4	2,7	104	1
2	-10	23,8	1,5	1,6	94	1
3	-20	25,5	1,3	1,8	72	1
4	-30	17,6	1,2	1,7	70	1
5	-40	12,5	1,8	1,5	115	1

тельствует о значительном различии структуры тонких и толстых пленок ПК, хотя температура стеклования для них практически одинакова.

Представляло немаловажный интерес изучить физико-механические свойства пленок ПК при криогенных температурах. С этой целью были проведены механические испытания пленок ПК, полученных в интервале температур полимеризации $0 - -40^{\circ}$. Испытания проводили при температуре кипения жидкого азота. Результаты испытания пленок на разрыв представлены в виде кривых растяжения на рис. 2, а количественные показатели прочностных, упругих и релаксационных свойств при -196° — в табл. 1.

Как видно из рис. 2, кривые растяжения всех пленок ПК имеют практически линейный характер вплоть до разрывных деформаций. Это свидетельствует о том, что все пленки при разрушении претерпевают хрупкий разрыв при малых деформациях ($1,5 - 1,8\%$); лишь пленки, полученные при температуре 0° , обнаруживают относительно большую деформируемость (до $2,7\%$); они же имеют и наибольшую прочность.

Другой характерной особенностью механического поведения исследованных пленок при низких температурах является большая скорость протекания релаксационных процессов. Из табл. 1 видно, что время релаксации всех исследованных пленок не превышало 1 с. Это привело к вырождению релаксационных кривых в прямые, параллельные оси времени (рис. 3), и означает, что практически в течение всего времени наблюдения значения равновесного E_{∞} и начального E_0 модулей упругости совпадают. Поэтому в табл. 1 приведены значения модуля упругости $E = E_0 = E_{\infty}$. По этой же причине кривые растяжения пленок ПК можно считать равновесными.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что с понижением температуры полимеризации прочность σ_p , относительное удлинение ε , а также модуль упругости E для пленок с близкими значениями толщин сначала резко падают, а затем уменьшаются в меньшей степени.

Представляло интерес сравнить показатели механических свойств пленок ПК при комнатной температуре [1] и температуре жидкого азота. При температуре испытаний -196° деформируемость пленок заметно падает (кроме пленок, полученных при температуре полимеризации 0°), т. е. возрастает их хрупкость.

В отличие от результатов испытаний при 20° , где понижение температуры полимеризации пленок ПК от -10 до -50° вызывало увеличение их деформируемости в три раза при близких значениях прочности, в условиях низкотемпературных испытаний происходит падение величины разрывной деформации менее чем в 2 раза и существенное понижение прочности пленок. Этот факт вполне закономерен, так как при низких температурах разрыв образцов происходит хрупко в области малых деформаций, соответствующих резкому подъему кривой растяжения (рис. 2), а при 20° — в области предела вынужденной эластичности [1].

Наиболее интересным является изменение упругих свойств. Для пленок ПК, полученных при температуре полимеризации $0 - -20^{\circ}$, модуль упругости оказался меньшим, а для пленок ПК, полученных при $-30 -$

Таблица 2

Результаты механических испытаний облученных пленок ПК*

Образец, №	Т. полимеризации, °С	Толщина пленки, мкм	σ_p , кГ/мм ²	ϵ_p , %	E, кГ/мм ²
1	-10	24	0,010	0,23	4,35
2	-20	25	0,014	0,35	4,00
3	-30	18	0,007	0,30	2,33

* Эксперименты проводили при комнатной температуре.

—50° большим, чем модуль упругости при комнатной температуре. Такое уменьшение модуля упругости пленок ПК, полученных при 0—-20°, при понижении температуры испытания от 20 до -196°, по-видимому, связано с особенностями деформирования их более упорядоченной (по сравнению с пленками, полученными при более низких температурах полимеризации) надмолекулярной структуры.

Результаты физико-механических испытаний пленок ПК, подвергнутых γ -облучению, представлены в виде кривых растяжения (рис. 4) и показателей прочностных и упругих свойств в табл. 2. Как и в случае низкотемпературных испытаний, кривые растяжения облученных образцов оказались линейными. При растяжении образцов наблюдали хрупкий разрыв при ничтожных деформациях и модулях упругости, что обусловило и низкие значения прочности.

Из табл. 2 следует, что прочность и модуль упругости облученных образцов понизились на два, а деформируемость — на один порядок. Очевидно, ухудшение механических свойств облученных пленок ПК вызвано деструкцией полимера при достаточно жестких условиях облучения. При этом наибольшей деструкции подвержены пленки, полученные при более низкой температуре полимеризации, т. е. пленки с менее упорядоченной структурой, о чем свидетельствуют минимальные значения прочности и модуля упругости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Марусий, Б. В. Ткачук, В. И. Павлов, Н. Н. Силич, Высокомолек. соед., A17, 281, 1975.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
3. Т. Н. Соголова, Г. Л. Слонимский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389, 1961.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов, Высокомолек. соед., A9, 365, 1967.
5. В. И. Павлов, М. Т. Стадников, Заводск. лаб., 42, 242, 1976.
6. Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, «Химия», 1972, стр. 74.
7. S. Kubo, B. Wunderlich, J. Appl. Phys., 42, 4558, 1971.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшвили, Высокомолек. соед., 6, 1922, 1964.
9. Г. Л. Слонимский, В. И. Павлов, Высокомолек. соед., 7, 1279, 1965.
10. W. D. Niegish, J. Appl. Phys., 37, 4558, 1971.

Поступила в редакцию
21.II.1980

SOME PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLY-p-XYLYLENE FILMS OBTAINED FROM GASEOUS PHASE

Marusii N. Ya., Tkachuk B. V., Pavlov V. I.

Summary

The physico-mechanical properties of poly-p-xylylene films obtained from gaseous phase by vacuum pyrolysis method have been studied in the wide temperature range (-196—+250°) by thermomechanical method. The importance of the structurization during the polymerization of p-xylylene resulting in the formation of various structures depending on the polymerization temperature is discussed as well as the structural transformations proceeding under temperature and mechanical action.