

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физикохимия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967. 233 с.
2. Липатов Ю. С. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 8, с. 1430.
3. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1605.
4. Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 738.
5. Фабуляк Ф. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1969. 162 с.
6. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Сусло С. А. Докл. АН УССР. Серия Б, 1979, № 1, с. 40.
7. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1970, с. 15.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
1.VIII.1980

УДК 541.64 : 539.3

КРИТЕРИИ ПРОЧНОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ВЫШЕ ИХ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

*Курбаналиев М. К., Борисенкова Е. К., Виноградов Г. В.,
Малкин А. Я.*

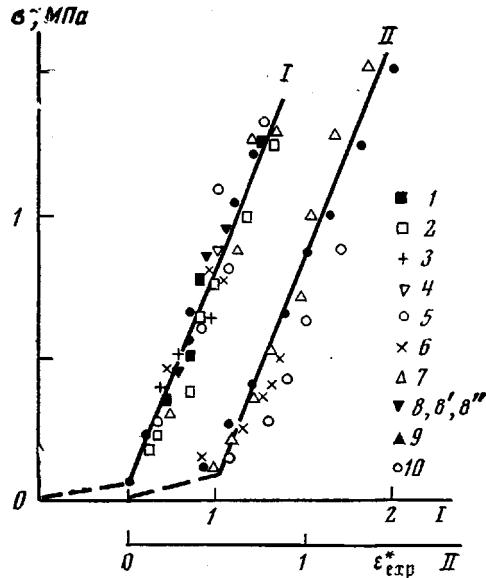
Проблеме разрушения твердых полимеров и резин посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, обобщенные в монографиях [1–4]. Однако вопрос о разрушении линейных полимеров выше их температуры стеклования T_c изучен недостаточно. Этот вопрос принципиально важен как для физики полимеров, так и для решения технологических проблем, в частности, для оценки границ возможностей интенсификации традиционных процессов получения изделий из полимерных материалов и формования волокон. Специфика проблемы, как это было указано в работах [5, 6], состоит в том, что при течении полимеров происходит одновременное накопление высокоэластических деформаций, т. е. расплавы и растворы полимеров и неспицтые эластомеры ведут себя, как вязкоупругие среды. Общим механизмом разрушения таких сплошных сред является переход под действием высокой скорости деформирования в вынужденное высокоэластическое состояние. Хотя качественно механизм этого явления был выяснен в работах [5, 6], его общие количественные критерии, связывающие условия перехода с реологическими свойствами материала, остались невыясненными. Рассмотрению этой проблемы посвящена настоящая работа.

В качестве исходных экспериментальных данных были использованы результаты изучения закономерностей одноосного растяжения образцов типичного аморфного полимера: 1,2-полибутадиена (ПБ) $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,75$; содержание звеньев в 1,2-положении 84%; $T_c=18^\circ$ и $\bar{M}_v=1,35 \cdot 10^5$. Образцы цилиндрической формы изготавливали выдавливанием расплава в пресс-форму с рабочей длиной канала 30 мм и диаметром 5 мм. Измерения проводили в различных режимах нагружения: с постоянной скоростью растяжения, при постоянном напряжении и усилии, а также с использованием ступенчатого режима нагружения, прерываемого релаксацией. Это позволило проверить общность предлагаемого ниже критерия разрушения.

При низких скоростях деформации образцы могут растягиваться не разрываясь вплоть до очень больших степеней вытяжки. Однако по мере увеличения скорости деформации достигается такой режим, когда образец при некоторой деформации разрушается. Этому отвечает критическое значение упругой деформации ϵ_0^* , составляющее для исследованного ПБ $\sim 0,5$ (в шкале Генки). Отвечающая этому степень вытяжки равна

$\varepsilon^{0.5} \approx 1,65$ и соответственно гуковская деформация 65 %. При малых скоростях деформации такая упругая деформация даже при установившемся течении не достигается.

Наиболее существенным для целей настоящего рассмотрения является тот факт, что это критическое значение ε_e^* сохраняет свое значение для самых разнообразных режимов деформирования. По мере роста напряжения упругая деформация, при которой наступает разрыв ε_e^* , увеличивается, но вновь сохраняется однозначное соответствие между ε_e^*



Зависимости разрывных напряжений σ^* от обратимых деформаций ε_e^* при различных режимах нагружения: I – 1,2-полибутадиен; $\sigma=\text{const}$: 10 (1), 25 (2), 50° (3); $\dot{\varepsilon}=\text{const}$: 10 (4), 25° (5); $V=\text{const}$ (6); $F=\text{const}$ (7); $\varepsilon_1=2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в течение 30 с; $t_p=60$ с; $\varepsilon_2=5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (8); $\dot{\varepsilon}_1=5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в течение 180 с; $t_p=60$ с; $\dot{\varepsilon}_2=2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (8'); $\dot{\varepsilon}_1=2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение 30 с; $t_p=30$ с; $\dot{\varepsilon}_2=2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (8''); $\sigma_1-\sigma_2$ (9); «Карифлекс» (10); II – полизопрены: $\dot{\varepsilon}=\text{const}$, $M \cdot 10^{-5}$: 3,75 (5); 5,75 (10); 8,3 (7); $\sigma=\text{const}$ (6)

и напряжением σ^* в момент разрыва, вне зависимости от режима растяжения.

В обобщенной форме сформулированные выше результаты суммированы на рисунке, где представлена зависимость ε_e^* при $\varepsilon_e^* > \varepsilon_e^*$ от напряжения разрыва σ^* . Здесь же пунктиром показана зависимость $\sigma(\varepsilon_e^*)$ при условии $\varepsilon_e^* < \varepsilon_e^*$, когда не происходит разрыва образцов. Приведена также зависимость $\sigma^*(\varepsilon_e^*)$ для полизопренов разных ММ, по данным работы [5], и для «Карифлекса» (блок-сополимера стирола с бутадиеном строения С – Б – С).

На этом рисунке представлены экспериментальные данные для полибутадиена, полученные при постоянном растягивающем напряжении ($\sigma=\text{const}$) постоянной скорости деформации ($\dot{\varepsilon}=\text{const}$), постоянной скорости растяжения при 25° ($V=\text{const}$) или постоянном усилии также при 25° ($F=\text{const}$); кроме того, приведены данные, полученные при 25° при двух ступенчато изменяющихся скоростях деформации ($\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$), между которыми осуществлялась релаксация в течение времени t_p при $\varepsilon=\text{const}$ (режим $\dot{\varepsilon}_1-t_p-\dot{\varepsilon}_2$) или при ступенчатом изменении напряжения при 10° (режим $\sigma_1-\sigma_2$). Данные для полизопренов были получены при 25° в режиме $\dot{\varepsilon}=\text{const}$ для образцов различных ММ или в режиме $\sigma=\text{const}$ для образца с ММ = $5,75 \cdot 10^5$. Данные для блок-сополимера «Карифлекс» относятся к растяжению в режиме $\sigma=\text{const}$ при 25°.

При построении рисунка шкалы, относящиеся к ПБ и полизопренам разных ММ, смешены друг относительно друга для наглядности представления экспериментальных точек. В действительности все точки, относящиеся ко всем исследованным полимерам с весьма небольшим разбросом ложатся на одну прямую, которая по существу представляет собой универсальную «огибающую разрывов» различных линейных полимеров, общую для изученных диапазонов температур и режимов нагружения (деформирования). Ее аналитическое представление имеет вид

$$\sigma^* - \sigma_0 = k(\varepsilon_e^* - \varepsilon_0^*), \quad \text{при } \varepsilon_e^* > \varepsilon_0^*, \quad \sigma^* \geq \sigma_0,$$

где конкретные значения численных констант таковы: $\varepsilon_0^* = 0,5$; $\sigma_0 = 0,18$ МПа; $k = 0,36$ МПа. Нетрудно видеть, что по порядку величины значение k близко к обычным значениям модуля высокомодульности «мягких» резин, что еще раз подчеркивает аналогию редкой сетки химических связей и флюктуационной сетки межмолекулярных контактов линейных макромолекул.

Особый интерес представляет точка, в которой $\varepsilon_e^* = 0,5$. Она может быть принята за условие перехода полимера в высокомодульное состояние. Когда в материале накапливаются упругие деформации такого порядка, установившееся продольное течение становится невозможным. Это согласуется с существующими моделями вязкоупругих сред, которые предсказывают, что вязкоупругие жидкости способны к неограниченному течению лишь до некоторой критической скорости деформации $\dot{\varepsilon}^*$, определяемой условием $\theta\dot{\varepsilon}^* = 0,5$ [6], где θ – характерное время релаксации. Величину θ можно оценить как $\theta = \lambda/E_0$, где λ – продольная вязкость и E_0 – модуль упругости (Юнга) в области малых деформаций. Конкретные вычисления величины $\theta\dot{\varepsilon}^*$, определяемой по экспериментальным значениям λ и E_0 показали, что для ПБ $\theta\dot{\varepsilon}^* = 0,42$, а для полизопрена $\sim 0,45$, что хорошо согласуется с вышеупомянутым условием.

В настоящей работе большинство измерений выполнялось в режиме $\sigma = \text{const}$. Это позволяет предложить другой безразмерный критерий релаксационного перехода: $\sigma_0^*/E_0 = \text{const}$, где σ_0^* – минимальное напряжение, при котором становится невозможным установившееся продольное течение (т. е. наступает разрыв). В исследованных случаях $\sigma_0^* = 0,18$ МПа и $E_0 = 0,35$ МПа, так что $\sigma_0^*/E_0 \approx 0,51$, что также близко к величине $\theta\dot{\varepsilon}^*$, определенной в режиме $\dot{\varepsilon} = \text{const}$. Эта близость является следствием уже отмеченной в работе [5] линейности вязкоупругого поведения полимеров с узким ММР. Поэтому $\theta\dot{\varepsilon}^* = (\lambda/E_0)(\sigma_0^*/\lambda) = \sigma_0^*/E_0$.

Последняя величина дает гуковскую деформацию, которая, как указывалось выше, действительно приближается к 0,65 (так как деформации сравнительно невелики, то это значение гуковской деформации не слишком отличается от предельного значения деформации по Генки $\varepsilon_0^* \approx 0,5$).

Таким образом, в настоящей работе получены общие критерии, определяющие условие разрушения линейных полимеров при $T > T_c$ в условиях одноосного растяжения, трактуемого как следствие их перехода в вынужденное высокомодульное («квазишартое») состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, 560 с.
2. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокомодульных материалов. М.: Химия, 1964, 387 с.
3. Гуля В. Е. Структура и прочность полимеров, 3-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1978, 327 с.
4. Разрушение твердых полимеров / Под ред. Б. Роузена; пер. с англ. под ред. В. Е. Гуля. М.: Химия, 1971, 523 с.
5. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Volosevitch V. V., Shatalov V. P., Yudin V. P. High-Elastic (Recoverable) Deformations and Rupture of Uncured High-Molecular-

Linear Polymers in Uniaxial Extensiton.— J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 9, p. 1721.

6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 426.

Таджикский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
5.IX.1980

Институт нефтехимического синтеза АН СССР
Научно-исследовательский институт пластмасс

УДК 541(64+24):546.226

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТА Ф-2 ПРИ ДЕСТРУКЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Тихонова Н. И., Рудакова Т. Е.

Деструкцию полимеров (в частности, полиэфиров) в кислых средах исследовали многие авторы [1, 2]. Были высказаны различные точки зрения на механизм деструкции: распад по закону случая; распад по закону случая с деполимеризацией; деполимеризация. С целью выяснения механизма деструкции одного из полиэфиров (полиарилата Ф-2) мы исследовали изменение ММР в ходе процесса деструкции. Деструкцию проводили в водном растворе серной кислоты.

Для эксперимента использовали пленки полиарилата Ф-2, полученные в научно-производственном объединении «Пластик». Фракционирование проводили методом распределения между двумя жидкими фазами. В сосуд для фракционирования помещали 3%-ный раствор полимера в смеси растворителей тетрахлорэтан — фенол (в соотношении 3:1 по весу). Температуру фракционирования $28 \pm 0,1^\circ$, установленную предварительными опытами, обеспечивали с помощью ультратермостата. Помощью капельной воронки в раствор при перемешивании подавали *n*-гептан (осадитель) со скоростью 200–300 мл/ч в количестве, необходимом для резкого увеличения объема нижней фазы, которое определяли по быстрому расслаиванию системы после остановки мешалки. После установления равновесия между верхней и нижней фазами верхний слой, содержащий первую фракцию, декантывали непосредственно в сосуд с осадителем (метанолом). Полученную фракцию отфильтровывали, тщательно промывали метанолом, серным эфиром, затем высушивали в вакууме до постоянного веса при температуре 50–60°. К оставшейся нижней фазе добавляли растворяющую смесь тетрахлорэтан — фенол из расчета образования 3%-ного раствора полимера, затем операцию повторяли.

Для изучения ММР в ходе процесса деструкции фракционированию подвергали исходный полимер, а также пленки полиарилата Ф-2, выдержанные определенное время в растворе серной кислоты концентрации 60% при 130°. В каждом отдельном случае проводили фракционирование описанным выше способом. Молекулярную массу определяли по значениям характеристической вязкости по уравнению Марка – Хаувинка [3]. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ находили графически экстраполяцией значений $[\eta]_d$, определенных экспериментально обычным вискозиметром. Вязкость измеряли при температуре $25 \pm 0,1^\circ$ в растворе тетрахлорэтана.

Значения средневязкостных \bar{M}_v , средневесовых \bar{M}_w , и среднечисленных \bar{M}_n молекулярных масс, рассчитанные по формулам работы [1], приведены в таблице.

Построение интегральных кривых ММР проводили по методу, описанному в работе [1].

Дифференциальные кривые ММР были получены методом ГПХ.

Типичная кривая ММР для случая деструкции приведена на рис. 1. Из полученной нами зависимости изменения среднечисленной молекулярной массы от времени процесса деструкции (таблица), мы можем сделать вывод о характере распада полимерной цепи. Вид этой зависимости свидетельствует о том, что распад происходит по закону случая.