

УДК 541.64:539.3

**СЛАБЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И ПРОЦЕССЫ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

Барченев Г. М.

Данные о разрушении, пиролизе, масс-спектрометрии полимеров свидетельствуют о существовании слабых химических связей, определяющих во многих случаях скорость разрушения и химической релаксации. Для карбоновых полимеров характерно существование трех уровней термодеструкции энергий активации разрыва связи С—С: 130–140, 220 и 310 кДж/моль. Процесс химической релаксации δ_c в полимерах связан с распадом слабых связей С—С с энергией активации, совпадающей с низшим уровнем энергии активации термодеструкции. В связи с этим термофлуктуационный процесс разрушения твердых полимеров можно считать химической релаксацией, ускоренной действием напряжений.

Согласно кинетической концепции прочности Журкова [1, 2] и уравнению долговечности полимеров, энергия активации процесса разрушения U_0 (при напряжении $\sigma \rightarrow 0$) практически совпадает с энергией процесса термодеструкции полимерных цепей U_D [3, 4].

В табл. 1 приведены данные по работам [2–6] для некоторых кристаллических и стеклообразных полимеров, где значения U_0 следует понимать как энергию разрыва связи С—С (а для полиамида связи С—N) в полимерной цепи. За исключением ПЭТФ, U_0 для всех полимеров существенно меньше энергии разрыва изолированной связи С—С (в простых молекулах), равной $E_D = 345$ кДж/моль, по Котреллу [7] (для связи С—N $E_D = 304$ кДж/моль). Для некоторых полимеров (табл. 1) различными исследователями наблюдается либо низкий уровень с $U_0 = 120–140$ кДж/моль, либо высокий уровень с $U_0 = 220–230$ кДж/моль. Например, Песчанской и Степановым [5] для ПММА наблюдалось значение $U_0 = 134$ кДж/моль (табл. 1, образец А), а Журковым с сотр. [3, 4] – значение $U_0 = 225–230$ кДж/моль (образец Б). Другие исследователи получали для ПММА либо первое значение U_0 , либо второе.

Причины того, что U_0 полимеров ниже, чем энергия разрыва изолиро-

Таблица I

Энергии активации процесса разрушения U_0 (ниже T_c) и термодеструкции в вакууме U_D по данным работ [2–6]

Полимер	U_0	U_D	Стадия процесса
	кДж/моль		
ПЭ	106	84–105	I
ПП			
образец А	125	104	I
образец Б	234	236	II
ПС			
образец А	142	Нет	I
образец Б	220	230	II
ПММА			
образец А	134	Нет	I
образец Б	225–230	220	II
Поликарбонат	188	180	II
ПЭТФ	210–222	Нет	II
ПТФЭ	313	»	III

ванной связи, обсуждались в работе [2]. Прочность связей С—С в полимерных цепях снижена из-за влияния боковых привесков, межмолекулярных взаимодействий, химического действия кислорода (окисленные связи С—С), наличия гидроперекисных групп в цепях и по другим причинам. Так, расчеты Губановым и Чевычеловым [8] энергии разрыва связей в полимерных цепях с учетом межмолекулярных взаимодействий привели к значениям энергии U_D , близким к 220–230 кДж/моль, т. е. ко второму уровню прочности связи С—С. Для полиамида (связь С—N) ими получено значение $U_D=203$ кДж/моль, близкое к экспериментальному значению $U=188$ кДж/моль.

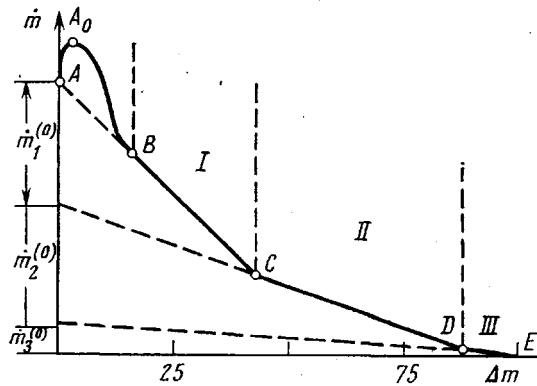


Рис. 1. Типичная зависимость скорости деструкции полимера \dot{m} от потери веса образцом Δm при пиролизе: участок AA_0B — выделение летучих продуктов, BC — стадия I, CD — стадия II, DE — стадия III деструкции

Дискретные уровни энергии химической связи в цепи полимера обнаруживаются другими независимыми методами. К одному из них относится пиролиз [9, 10]. Скорость деструкции, определяемая по скорости потери массы образца \dot{m} в вакууме при высокой температуре, различна на разных стадиях процесса (рис. 1). Анализ экспериментальных данных позволяет установить для полимеров в общем случае три процесса деструкции, которые идут одновременно, но с резко отличающимися скоростями \dot{m}_1 , \dot{m}_2 , \dot{m}_3 . После быстрого выделения летучих примесей и низкомолекулярной фракции отчетливо выделяется стадия I (участок BC), на которой в точке C первый процесс деструкции практически заканчивается. Затем наблюдается стадия II (участок CD), на которой в точке D второй процесс деструкции заканчивается. Остается на участке DE только самый медленный, третий процесс деструкции. До точки B обычно удаляется 20–30% вещества из-за выделения летучих и одновременного протекания всех трех процессов. Если не учитывать летучих примесей, то сама деструкция полимера вначале проходит по участку AB , и на эту часть процесса приходится основная часть из 20–30%. Затем на участке I теряется еще некоторое количество полимера, и в точке C потеря составляет 40–45%, на участке II потеря вещества происходит до 80–90%. Остаток полимера в 10–20% трудно деструктирует (стадия III). Каждый из трех процессов характеризуется различной скоростью и энергией активации (табл. 2). Механизм первого процесса (стадия I) объясняется наличием в цепях полимера слабых химических связей.

Для ПЭ, по данным Мадорского [9], первый процесс характеризуется энергией активации 105 кДж/моль, а второй — энергией 263–267 кДж/моль, а для линейного ПЭ (полиметилена) наблюдается только третий процесс деструкции с $E_D^{(3)}=300$ кДж/моль, близкой к энергии диссоциации изолированных связей С—С ($E_D=345$ кДж/моль). Рассмотрим теперь физический смысл трех дискретных значений энергий активации для ПЭ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$). Для этого следует принять модель слабых и сильных связей С—С в ПЭ. На стадии I рвутся в основном сла-

Таблица 2

Энергии активации термической деструкции полимеров E_D на разных стадиях распада в вакууме по данным пиролиза [9, 10]

Полимер	Значения E_D , кДж/моль		
	$E_D^{(1)}$	$E_D^{(2)}$	$E_D^{(3)}$
ПЭ с $M=(10-20) \cdot 10^3$	105–109	263–267	300
Полиметилен	Нет	Нет	300
ПП с $M=1,75 \cdot 10^5$	»	230–242	Нет
ПС с $M=2,3 \cdot 10^5$	»	186–230	»
Поли- α -метилстирол	»	230	»
ПММА			
образец А с $M=1,5 \cdot 10^5$	125	217	»
образец Б с $M=5,1 \cdot 10^6$	Нет	217	»
Поликаапронамид	60	176	»
ПЭТФ	Нет	160	»

Таблица 3

Значения E_D на разных стадиях распада в вакууме по данным пиролитической масс-спектрометрии [11, 12]

Полимер	Значения E_D , кДж/моль		
	$E_D^{(1)}$	$E_D^{(2)}$	$E_D^{(3)}$
ПЭ	87–105	Нет	293
ПС	125–146	230–267	308
ПММА			
образец А	125–134	209	Нет
образец Б с $M=3,9 \cdot 10^6$	Нет	206	»
ПЭТФ	»	171	»
Полибутадиенметилстирол (СКМС-30) *	130–140	Нет	270–280

* Данные автора.

бые связи, и они должны определять кинетику разрушения ПЭ. Сравнивая со значением U_0 (табл. 1), видим, что $U_0=106$ кДж/моль совпадает с энергией термодеструкции на стадии I $E_D^{(1)}=105$ кДж/моль. Это означает, что долговечность ПЭ, наблюдаемая в опытах Журкова с сотр., определяется термофлуктуационным разрывом слабых связей. В испытаниях на долговечность ПЭ до стадий II и III дело не доходит, так как в образцах имеется достаточное число слабых связей, приводящих к разрыву. Можно предположить, что при испытании полиметилена, у которого нет слабых связей, U_0 была бы высокой (300 кДж/моль).

Очень характерны данные Мадорского [9] для ПММА с $M=1,5 \cdot 10^5$ (образец А). Наблюдали два процесса с $E_D^{(1)}=125$ и $E_D^{(2)}=217$ кДж/моль. Третий процесс, для которого данные не приводятся, должен соответствовать $E_D^{(3)}=345$ кДж/моль. Для $M=5,1 \cdot 10^6$ (образец Б) первый процесс не наблюдается, и с самого начала идет второй процесс деструкции с энергией активации 217 кДж/моль. У образца Б, следовательно, нет слабых связей в полимерных цепях из-за специфики синтеза ПММА. Эти данные объясняют противоречивые результаты для долговечности ПММА (табл. 1).

Так, по одним данным $U_0=134$ кДж/моль, что близко к низшему уровню $E_D^{(1)}=125$ кДж/моль образца А, по другим данным $U_0=225–230$ кДж/моль, что близко к среднему уровню $E_D^{(2)}=217$ кДж/моль, наблюдаемому в обоих образцах ПММА. Следовательно, различные авторы имели дело с различными по химической структуре образцами одного и того же полимера. Из сравнения данных табл. 1 и 2 видно, что полимеры

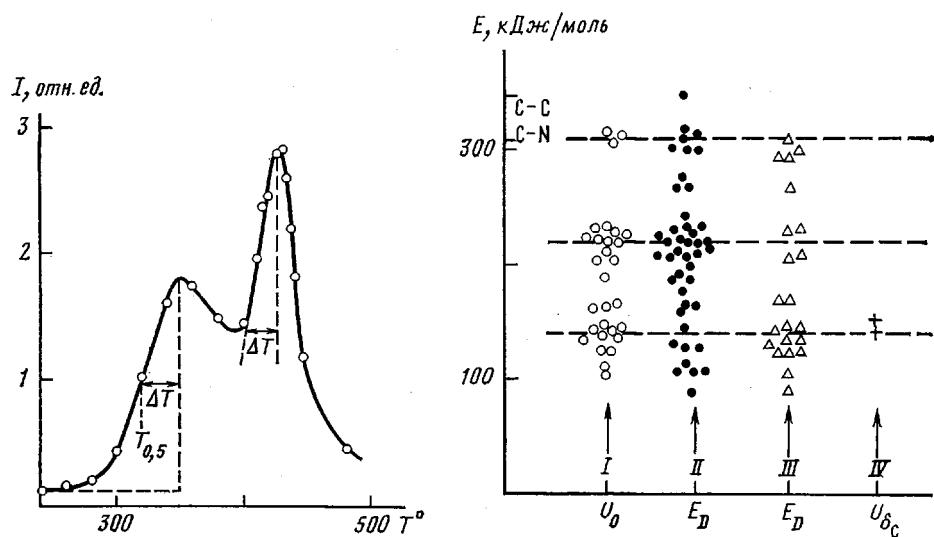


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Масс-термограмма полибутадиенметилстирола в вакууме при скорости нагревания 0,17 град/с (I – интенсивность выделения продуктов)

Рис. 3. Сравнение энергий активации различных процессов распада химических связей в полимерах

имеют энергию активации процесса разрушения, близкую к $E_D^{(1)}$ или к $E_D^{(2)}$. Методом пиролитической масс-спектрометрии [11, 12], в частности методом масс-спектрометрического термического анализа, получены аналогичные результаты (табл. 3). Например, для ПММА для образца типа А наблюдаются уровни $E_D^{(1)}=125-134$ и $E_D^{(2)}=209$ кДж/моль, а для образца типа Б только уровень $E_D^{(2)}=206$ кДж/моль, как и в случае пиролиза (табл. 2). На рис. 2 приведена масс-спектрограмма бутадиен-метилстирольного сополимера [13], из которой следует существование двух уровней энергии разрыва связей С–С, приведенных в табл. 3. Двум максимумам на масс-спектрограмме (при 352 и 426°) соответствуют два процесса химического распада δ_c и δ_{c_1} с энергиями активации 130–140 и 270–280 кДж/моль. Методами релаксационной спектрометрии может наблюдаться только δ_c -процесс релаксации. Это объясняется тем, что после распада слабых связей С–С исходный полимер прекращает свое существование вследствие химического распада и испарения большой части образца.

Сравним теперь энергии активации δ_c -процесса по данным масс-спектрометрического термического анализа (МТА) и релаксационной спектрометрии. Для бутадиен-метилстирольного сополимера наряду с результатами МТА имеются данные, полученные из высокотемпературных кривых релаксации напряжения [14, 15]. По этим данным $U_{\delta c}=143$, а для СКЭП – 150 кДж/моль.

Сводка всех данных по значениям энергии активации разрушения и пиролиза полимеров приведена на рис. 3. Отчетливо видно существование трех уровней энергии химических связей в полимерных цепях. На этом рисунке выделены данные для «нулевой» энергии активации разрушения U_0 (I), по термодеструкции полимеров методом пиролиза (II), по термодеструкции полимеров методом масс-спектрометрии (III) и релаксационной спектрометрии для δ_c -процесса химической релаксации полибутадиенметилстирола (IV).

Энергия активации разрушения полимера зависит от особенностей структуры его цепей, которая различна для технологических методов их получения и тепловой обработки. Для данного образца полимера с опре-

деленной структурой полимерных цепей U_0 является константой в уравнении долговечности Журкова, не зависящей от степени дефектности образца (микротреции), степени молекулярной ориентации, пластификации и других факторов.

Методами релаксационной спектрометрии из трех возможных процессов деструкции наблюдали самый низший $E_D^{(1)}$ -процесс. В этом случае процесс разрушения полимера ниже T_c характеризуется энергией активации $U_0 \approx E_D^{(1)}$. В тех случаях, когда в полимере слабые связи отсутствуют или их концентрация очень мала, $U_0 = E_D^{(2)}$ или $E_D^{(3)}$. В целом процесс разрушения твердых полимеров можно считать одним из процессов химической релаксации, ускоренным действием больших напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1967, т. 3, № 12, с. 1767.
2. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
3. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 441, 450.
4. Журков С. Н., Регель В. Р., Сантирова Т. П. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 1092.
5. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 10, с. 2962.
6. Narsullajew B. N., Bartenev G. M., Karimow S. N., Korodenko G. D. Plaste und Kautschuk, 1979, B. 26, № 7, S. 383.
7. Cottrell T. L. Strength of Chemical Bonds. 2-d ed. L.: Butterworths, 1958.
8. Губанов А. И., Чевычелов А. Д. Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 1, с. 91.
9. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ. под ред. Рафикива С. Р. М.: Мир, 1967.
10. Моисеев В. Д., Нейман М. Б., Крюкова А. И. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 8, с. 1552.
11. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
12. Регель В. Р., Поздняков О. Ф., Амелин А. В., Глаголева Ю. А. В кн.: Материалы I Всес. конф. по масс-спектрометрии. Л.: Изд-во АН СССР, 1972, с. 198.
13. Бартенев Г. М., Богуров К., Журавлев Л. Т. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 1, с. 69.
14. Бартенев Г. М., Богуров К., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 309.
15. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 567.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
24.II.1983

WEAK CHEMICAL BONDS AND PROCESSES OF CHEMICAL RELAXATION AND FRACTURE OF POLYMERS *Bartenev G. M.*

Summary

The data on fracture, pyrolysis, mass-spectrometry of polymers point out the existence of weak chemical bonds affecting in many cases the rates of fracture and chemical relaxation. For thermodegradation of carbochain polymers three levels of activation energy of the rupture of C-C bond are characteristic: 130-140, 220 and 310 kJ/mol. The process of chemical relaxation δ_C in polymers is related with decay of weak C-C bonds with activation energy corresponding to the low level of activation energy of thermodegradation. Therefore the thermofluctuation process of fracture of solid polymers can be considered as chemical relaxation accelerated by action of the stress.