

ВЫСОКОМОЛКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 8

УДК 541.64:539.3

УДАРНАЯ ПРОЧНОСТЬ И РАЗМЕР КРИТИЧЕСКОГО
ДЕФЕКТА ПОЛИБЛОЧНОГО
ПОЛИАРИЛАТ-ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНOKСИДНОГО
СОПОЛИМЕРА

Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К.

Ударная прочность полимерных материалов играет значительную, а в ряде случаев и определяющую роль при использовании полимеров в качестве конструкционных материалов, в том числе и в случае термостойких полимеров. На ударную прочность полимера оказывает существенное влияние ряд технологических факторов, связанных как с получением, так и с режимом его переработки в конкретное изделие. Так, в силу технологических причин полимеры промышленного производства имеют большое количество примесей, таких, как остатки непрореагировавшихmono- и олигомеров, катализатора и т. п., по сравнению с полимерами, полученными в лабораторных условиях. При этом наличие низкомолекулярных примесей в той или иной степени ухудшает механические свойства полимеров [1, 2].

На ударную прочность, как и на прочностные свойства в целом, существенно влияют дефекты в полимере. В общем случае это — «слабые» области, содержащие молекулярные нерегулярности либо полости эллипсоидальной формы, которые могут действовать как возможные источники ослабления материала и концентраторы напряжений [3].

Учитывая сказанное выше, в настоящей работе предпринята попытка выяснения механизма влияния указанных факторов на ударную прочность полиблочного полиарилат-полиариленсульфоноксидного сополимера (ПААСО), а также оценки размеров критического дефекта в данном сополимере.

В качестве исходного материала использовали ПААСО, содержащий блоки полиарилата на основе диана и фенолфталеина и олигомерный сульфон степени конденсации 10 в количестве 7% (модифицированный сульфарил-Б7). Синтез сополимера осуществляли по методике [4]. Приведенная вязкость η_{sp} раствора ПААСО в дихлорэтане составляла 0,12 м³/кг. Для сравнения использовали сополимер, несколько раз переосажденный изопропанолом из раствора в дихлорэтане. При этом η_{sp} не изменилась. Испытания проводили на маятнике Шарпи с использованием образцов размером 4×6×25 мм, которые готовили методом литьевого прессования из высущенного материала при четырех различных температурах для ПААСО опытного производства и при одной температуре — для дополнительно переосажденного. Различные температуры приготовления позволили получить образцы с разной η_{sp} , а следовательно, и с разной ММ.

Ударные испытания проводили при скорости деформации $\dot{\epsilon}=470$ с⁻¹. Величину $\dot{\epsilon}$ определяли из уравнения, предложенного Бирчем и Уильямсом [5]

$$\dot{\epsilon}=6 \left(\frac{V}{D} \right) \left(\frac{D}{L} \right)^2, \quad (1)$$

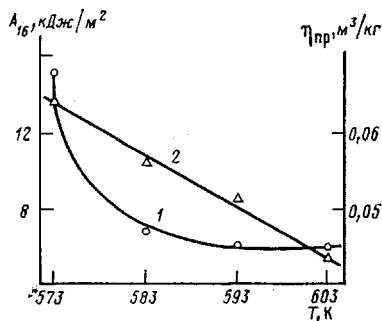


Рис. 1

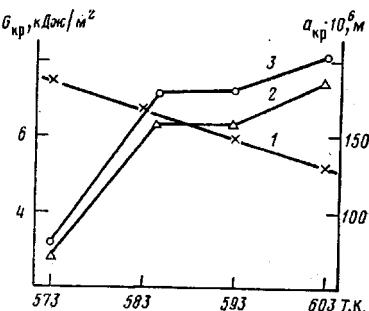


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ударной прочности A (1) и приведенной вязкости η_{nr} (2) от температуры приготовления образцов ПААСО

Рис. 2. Зависимость G_{kp} (1) и значений a_{kp} (2, 3), рассчитанных соответственно по уравнениям (2) и (3), от температуры приготовления образцов ПААСО
Рис. 3. Экстраполяционный график зависимости G_{kp} от η_{nr} для образцов ПААСО

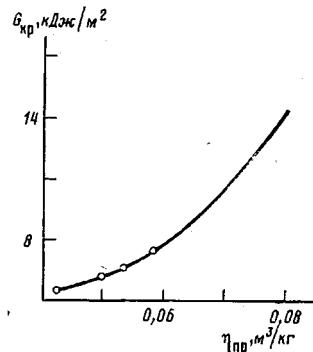


Рис. 3

где V — скорость ударника маятника в момент контакта с образцом, L — расстояние между опорами маятника, D — ширина образца.

Для определения размеров критического дефекта a_{kp} в образцах без надреза использовали уравнение Гриффита в форме, предложенной Орованом и Ирвиным [2]

$$a_{kp} = \frac{EG_{kp}}{\pi \sigma_{kp}^2}, \quad (2)$$

где E — модуль Юнга, G_{kp} — критическая скорость освобождения энергии деформации, σ_{kp} — напряжение разрушения образца.

Упругие характеристики образцов определяли при статическом изгибе по известным уравнениям [6]. Кроме того, величину a_{kp} рассчитывали по уравнению, предложенному Брауном [7] для надрезов малой глубины и модифицированному нами для случая трехточечного изгиба

$$a_{kp} = \frac{G_{kp}DBL}{72U}, \quad (3)$$

где U — энергия разрушения образца.

Величину G_{kp} определяли по результатам ударных испытаний серий образцов с острыми надрезами различной глубины a по методике [8]. Каждая экспериментальная точка получена усреднением пяти измерений с относительной погрешностью $\pm 10\%$.

На рис. 1 показана зависимость ударной прочности A образцов без надреза и приведенной вязкости η_{nr} от температуры приготовления образцов. Как A , так и η_{nr} с увеличением T уменьшаются, но ход зависимостей для этих двух величин неодинаков. Если η_{nr} падает монотонно, то A существенно уменьшается при переходе от 573 к 583 К и затем меняется незначительно. Поэтому падение ударной прочности не может быть однозначно связано с уменьшением ММ.

Чтобы объяснить это, мы построили зависимости величин G_{kp} и a_{kp} , рассчитанных по уравнениям (2) и (3), как функции температуры изготовления образцов T . Из соответствующих графиков, представленных на рис. 2, видно, что если G_{kp} уменьшается с увеличением T линейно, то a_{kp} резко (более чем в 2 раза) увеличивается в интервале температур 573—

583 К и при дальнейшем повышении T меняется мало. Различие в величинах a_{kp} , рассчитанных по уравнениям (2) и (3), незначительно. Таким образом, ударная прочность обратно пропорциональна величине критического дефекта. В то же время величина a_{kp} для дополнительно переосажденного сополимера, образцы из которого приготовлены при 603 К, значительно меньше, чем у исходного сополимера при тех же условиях, и составляет 82 мкм.

Приведенные выше результаты позволяют высказать следующие предположения. Во-первых, при температуре приготовления образцов 583 К и выше реакционная способность технологических примесей достаточно велика, и вследствие интенсификации химических реакций с их участием образуются дефектные области больших размеров. Во-вторых, равенство величин критического дефекта a_{kp} для образцов сополимера опытного производства, приготовленного при 573 К и дополнительно переосажденного при 603 К, позволяет предположить, что величина a_{kp} определяется характерным наибольшим размером надмолекулярной структуры ПААСО. В-третьих, величину G_{kp} лимитирует значение η_{pr} с учетом их одинакового изменения при изменении температуры изготовления образцов.

Таким образом, хотя G_{kp} и a_{kp} зависят от T , их абсолютные значения определяются разными факторами. Для количественной оценки влияния G_{kp} и a_{kp} на A перепишем уравнение (3) следующим образом:

$$\frac{U}{DB} = \frac{G_{kp}L}{72a_{kp}}$$

и, полагая $L=\text{const}$ и $U/DB=A$, получим

$$A = k \frac{G_{kp}}{a_{kp}}, \quad (4)$$

где $k=L/72=\text{const}$.

Теперь можно объяснить ход зависимости $A=f(T)$ на рис. 1. Величина A для образцов без надреза зависит от соотношения G_{kp} и a_{kp} . Величина G_{kp} в исследуемом интервале температур изготовления образцов изменяется незначительно по сравнению с изменением a_{kp} в узком температурном интервале от 573 до 583 К. Одновременное действие этих двух факторов в одном направлении и приводит в результате к резкому уменьшению значений A в данном интервале температур. Это свидетельствует о том, что ПААСО при приложении ударных нагрузок разрушается хрупко. Под хрупким разрушением мы имеем в виду упругую деформацию образца вплоть до инициирования трещины разрушения на критическом дефекте структуры, что не исключает пластическую деформацию в вершине распространяющейся магистральной трещины.

Из графика зависимости G_{kp} от η_{pr} (рис. 3) можно определить G_{kp} образцов ПААСО экстраполяцией по известной величине η_{pr} . Затем, полагая величину a_{kp} постоянной и равной 80 мкм, по уравнению (4) можно рассчитать величину A для образцов без надреза. В таблице представлены значения η_{pr} , а также A° и A° , полученные соответственно расчетом по уравнению (4) и экспериментально, для образцов ПААСО, синтезирован-

Расчетные и экспериментальные параметры образцов полиилат-полиариленсульфоноксидного сополимера

Образец	η_{pr}	η_{pr} кг/м ³	$L, m \cdot 10^3$	a_{kp} м · 10 ⁶	G_{kp} кДж/м ²	A°	A°
I	0,12	0,06	40	80	6,8	39	46
II	0,12	0,07	40	80	9,0	57	61
III	0,22	0,09	40	80	14	96	95

ных в лабораторных условиях. Образцы I и II изготовлены из стабилизированного сополимера, образец III — из нестабилизированного. Видно, что между значениями A^t и A^o имеется хорошее соответствие, что оправдывает сделанные выше предположения.

Используя приведенные выше результаты, можно указать два пути повышения ударной прочности изделий из ПААСО. Одним из них является увеличение ММ, подбор технологических режимов изготовления изделий и т. д. Это позволит увеличить G_{kp} и, следовательно, A . Другой путь — направленное регулирование надмолекулярной структуры блок-сополимера изменением состава, химической структуры, а также физической модификацией с целью получения как можно меньшего размера критического дефекта a_{kp} . Величина a_{kp} для ПААСО достаточно велика — ~80 мкм (для сравнения: у ПВХ она составляет 10 мкм, у ударопрочного ПС — ~30 мкм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Enyebulam M. E., Hourston L. J. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 9, с. 2821.
2. Бакиева К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, с. 328.
3. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, с. 63.
4. Микитаев А. К., Коршак В. В., Шустов Г. Е., Машуков Н. И., Ястребов Ю. А. В кн.: Тез. докл. республ. конф. «Полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве». Нальчик: Кабардино-Балкарский ун-т, 1976, вып. 3, с. 49.
5. Birch M. W., Williams J. G. Internat. J. Fract., 1978, v. 14, № 1, p. 69.
6. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 336.
7. Brown H. R. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 7, p. 941.
8. Marshall G. P., Williams J. G., Turmer C. E. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 7, p. 949.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном университете

Поступила в редакцию
12.I.1983

УДК 541.64:543.422.4

«АНОМАЛЬНАЯ» ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ В ОБЛАСТИ КАРБОНИЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Гайдук Р. Л., Ватулев В. Н., Липатов Ю. С.,
Керча Ю. Ю.

Известно, что в спектрах соединений, содержащих карбонильные группы, нередко наблюдается сложный контур полосы $\nu_{C=O}$, свидетельствующий о том, что она представляет собой результат наложения двух или большего числа компонент с различным положением максимумов. Это может быть обусловлено как внутримолекулярными процессами (поворотная изомерия, внутримолекулярные взаимодействия между близко расположеными карбонильными группами, резонанс Ферми между колебаниями карбонила и близлежащего обертона и т. п. [1]), так и межмолекулярными взаимодействиями различного типа. В первую очередь это относится к водородным связям [2], однако и другие межмолекулярные силы могут существенно сказаться на структуре полосы $\nu_{C=O}$ [3].

В спектрах сегментированных полиуретанов в области валентных колебаний уретанового карбонила часто наблюдается несколько максимумов. Обычно отмечают разделение этой полосы на две и интерпретируют это тем, что лишь часть групп $C=O$ принимает участие в водородных связях [4]. Высокочастотный максимум относят к неассоциированным карбонилам. Некоторые авторы [5, 6] измеряли интенсивность высокочастотного максимума или отношение интенсивностей этих двух пиков для количеств-