

не выполняется. Так, для блок-сополимера ПММА : ПБГ=11 : 1 типа АБА с ММ блоков $M_{\text{ПБГ}}=12\,000$ и $M_{\text{ПММА}}=63\,000$ из рис. 1 находим $\Phi_{\text{ПБГ}}^* \approx 45\%$. Подставляя это значение в выражение (2), получаем, что неравенство не соблюдается. Следовательно, пленка блок-сополимера должна быть аморфной; тем не менее она анизотропна. Очевидно, из-за сегрегации и перераспределения низкомолекулярного растворителя крупные домены с жидкокристаллической структурой могут образовываться и в растворе.

Таким образом, гипотеза о том, что роль аморфного компонента в блок-сополимерах с мезогенным блоком ПБГ сводится к роли химически связанный высокомолекулярного растворителя, справедлива лишь в первом приближении для оценки первой критической концентрации в умеренно концентрированных растворах.

В «сухих» образцах (100%-ная концентрация) и, по-видимому, при высоких концентрациях указанная гипотеза несправедлива. Кроме того, согласно работе [1], гипотеза может быть несправедлива также и в умеренно концентрированных растворах, если доля аморфного блока очень мала.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Matheson R. R., Flory P. J.* Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 954.
2. *Волчек Б. З., Пуркина А. В., Лебедев Г. А., Власов Г. П., Овсянникова Л. А.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 841.
3. *Власов Г. П., Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Бараповская И. А., Соколова Т. А., Ульянова Н. Н., Шестова Н. В.* Высокомолек. соед., Б, 1980, т. 22, № 3, с. 216.
4. *Kubo M., Ogino K.* Molec. Cryst., 1979, v. 53, № 1–2, p. 207.
5. *Doty P., Bradbury J. J.* Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 5, p. 947.
6. *Douy A., Gallot B.* Polymer, 1982, v. 23, № 7, p. 1039.
7. *Bamford C. H., Hanby W. E., Happen F.* Proc. Roy. Soc. A, 1951, v. 205, № 1, p. 30.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.X.1983

УДК 541.64:539.3

УРОВНИ ПРОЧНОСТИ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИИМИДАХ

*Дой Б., Каримов С. Н., Князев В. Е.,
Сидякин П. В., Когай Ю. В., Лаврентьев В. В.*

Как известно, надмолекулярная гетерогенность строения полимеров — причина локальных перенапряжений и образования в их структуре различных типов дефектов, определяющих прочность полимеров [1].

Установлено [2], что каждому типу дефектов должен соответствовать свой уровень разрывного напряжения в виде максимумов на кривой распределения прочности. В полимерах уровни прочности наблюдали в работах [3–6]. При этом предполагали, что уровни прочности проявляются в определенных условиях и связаны с релаксационными явлениями.

В связи с этим в настоящей работе приведены результаты исследования условий проявления уровней прочности в полиимидных пленках.

Исследовали образцы промышленных полиимидных пленок ПМ-4 толщиной 0,035, шириной 1,9 и длиной рабочей части 22 мм. Измерения проводили на разрывных машинах со скоростью нагружения $4 \cdot 10^{-2}$ Н/с при 77, 113, 223, 293 и 643 К. На каждую температуру приходилось 150 испытанных образцов. Измеряли фактическое разрывное напряжение σ_p^* , рассчитанное на разрушающее сечение. По этим данным строили интегральные и дифференциальные кривые распределения в виде зависимости плотности вероятности $\rho(\sigma)$ от величины разрывного напряжения σ_p^* . Методика статистических исследований подробно описана в работе [2]. Уровни прочности выявляли варьированием температуры опыта.

Экспериментальные данные по дискретному спектру прочности исследуемого полимера приведены на рис. 1 и 2, из которых видно, что в зависимости от температуры испытания кривые распределения прочности существенно различаются. В целом, дискретный спектр прочности ПМ-4 состоит из восьми уровней σ_i^Φ ($i=1, 2, 3-8$), представленных на инте-

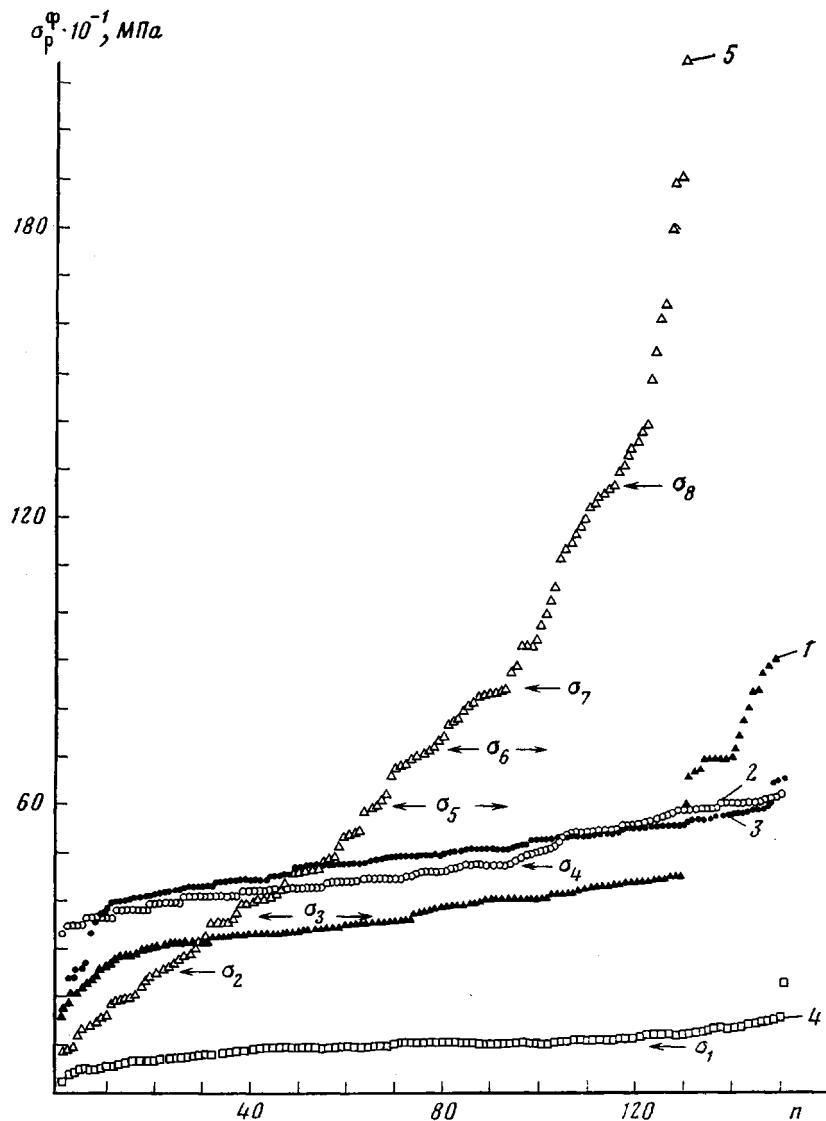


Рис. 1. Интегральные кривые распределения прочности пленок ПМ-4 толщиной 0,035 мм при температурах испытания 77 (1), 113 (2), 223 (3), 293 (4) и 643 К (5)

гральных кривых распределения в виде горизонтальных площадок, показанных стрелками на рис. 1, а на дифференциальных — в виде максимумов (рис. 2). Численные значения уровней прочности σ_i^Φ представлены в таблице. При этом, как видно из приведенных данных, в зависимости от температуры испытания проявляется различное количество уровней прочности. В области низких температур при 77, 113 и 223 К реализуются два уровня прочности, при 293 К один, а при 643 К пять уровней прочности. Самое низкое состояние проявляется при 293 (средняя прочность $\bar{\sigma}=100$ МПа), а высокопрочное при 643 К ($\bar{\sigma}=690$ МПа). Следова-

тельно, можно полагать, что наличие дискретного спектра прочности — характеристика высокопрочного состояния материалов. При этом поразительно то, что положение уровней прочности не зависит от температуры опыта (рис. 2) и масштабного фактора [5]. В целом уровни прочности подчиняются принципу температурно-временной инвариантности: одну и ту же информацию можно получить, варьируя масштаб образца, температуру опыта или время воздействия нагрузки на образец.

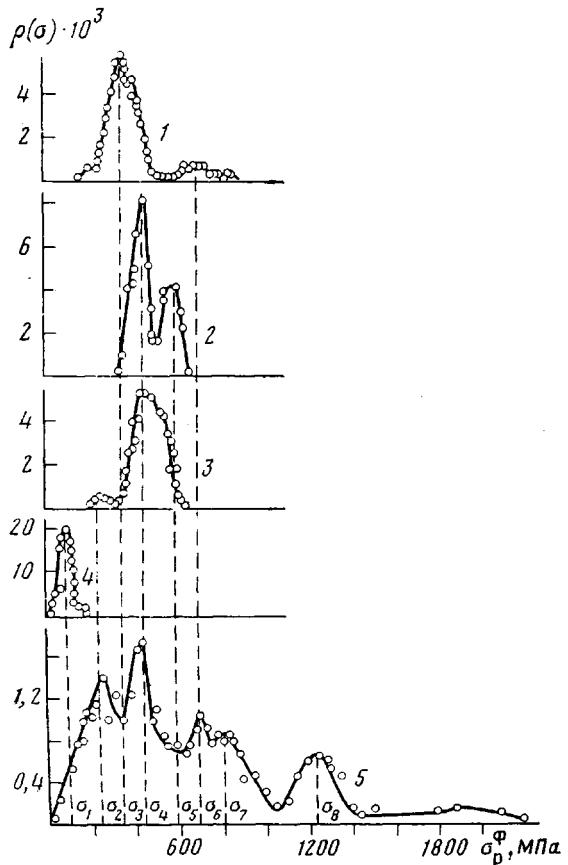


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения прочности пленок ПМ-4 толщиной 0,035 мм при температурах испытания 77 (1), 113 (2), 223 (3), 293 (4) и 643 К (5); $\bar{\sigma}=405$ (1), 470 (2), 480 (3), 100 (4) и 690 МПа (5)

Согласно представлениям, развивающимся в работах [2, 3], уровень прочности σ_i соответствует дефектам структуры края образцов-полосок, $\sigma_2-\sigma_n$ более глубоко пролегающим дефектам. Дефекты могут находиться в материале или возникать в слабоструктурных местах при нагружении [7]. Механика хрупкого разрушения [8–10] приводит к следующей формуле для расчета размеров этих дефектов:

$$l_i = \pi^2 \lambda (\beta_i - 1)^2, \quad (1)$$

где β_i — коэффициент концентрации напряжения i -го дефекта (l_0 — диаметр круговой трещины, а λ — линейные размеры структурного элемента). Для твердых неориентированных полимеров можно принять $\lambda=3l_0$; $\lambda_0=0,4$ нм — межмолекулярное расстояние, тогда $\lambda=1,2$ нм [2, 5]. Так как уровни прочности известны, коэффициент концентрации напряжения уровня прочности $\beta_i=\sigma_n/\sigma_i^\Phi$, где σ_n — предельная прочность (прочность

образца без наличия микродефектов). Предельную прочность приближенно для полимерных стекол можно оценить по формуле [2]

$$\sigma_{\text{п}} = \frac{U_0}{V_A} - \frac{qT}{V_A} \quad (2)$$

где U_0 — энергия активации, V_A — флуктуационный объем, q — температурный коэффициент энергии активации. Энергия активации, по нашим расчетам, для ПМ-4 составляет 197 кДж/моль, $q=16$ кДж/моль·град; U_0 , согласно работам [2, 5], можно принять равным $1,4 \cdot 10^{-19}$ мм³.

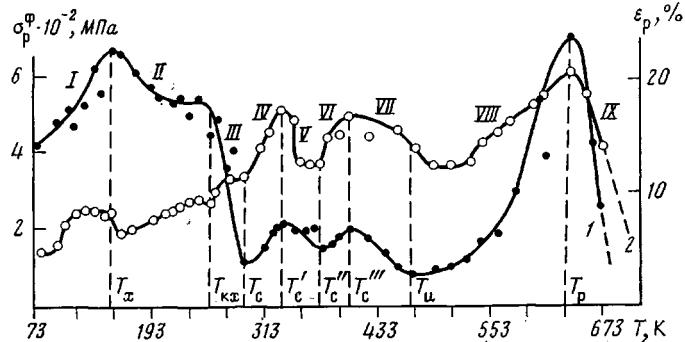


Рис. 3. Полный механорелаксационный спектр полиимида ПМ-4 по данным истинного напряжения σ_p^Φ (1) и деформации разрыва ε_p (2)

Результаты оценки размеров дефектов по этой формуле представлены в таблице. Видно, что размеры дефектов в пленках ПМ-4 подразделяются на три группы: субмикротрешины с $l_0 < 100$ нм, микротрешины с $l_0 > 100$ нм и макротрешины с $l_0 > 1000$ нм.

Следует отметить, что данные малоуглового рентгеновского метода находятся в хорошем согласии с этими расчетами. В частности, малоугловым методом обнаружены дефекты с $l_0 = 0,5$ —40 нм. Таким образом, в зависимости от температуры опыта в пленках ПМ-4 «работают» дефекты различного типа. В обычных условиях при 293 К за разрушение ответственны макротрешины (низкопрочное состояние), а в области низких температур микротрешины; при высоких температурах — микро- и субмикротрешины (высокопрочное состояние). Такое необычное поведение уровня прочности становится понятным, если обратиться к данным релаксационной спектрометрии.

На рис. 3 представлены температурные зависимости истинного напряжения $\sigma_p^\Phi(T)$ и деформации разрыва $\varepsilon_p(T)$ для пленок ПМ-4, которые на-

Характеристики прочности пленочного ПМ-4 толщиной 0,035 мм при испытании на разрыв образцов длиной 22 мм

i	σ_i^Φ , МПа	β_i	l_0 , нм	Группа
1	100	22,7	6960	III (макротрешины)
2	250	9,1	966	II (микротрешины)
3	350	6,5	444	
4	450	5,0	240	
5	600	3,8	114	
6	700	3,2	74	I (субмикротрешины)
7	825	2,75	45	
8	1250	1,8	10	

зовем полным механорелаксационным спектром. При этом следует отметить, что в опытах особое внимание обращали на тщательность температурных измерений. Экспериментальные точки получали как результаты многочисленных испытаний: количество измерений на одну точку в отдельных случаях проводили на 200–300 образцах.

Как видно, полный механорелаксационный спектр состоит из девяти областей, разделенных температурами переходов. Такое же количество областей обнаружено и на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 4). В работе [4] при сравнении данных прочностных свойств с данными молекулярной подвижности, определенными методом ЯМР, были отмечены аналогичные явления.

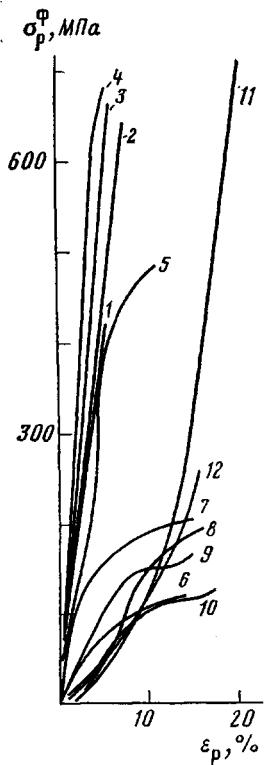


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для пленок ПМ-4

Рис. 5. Кривые растяжения пленок ПМ-4 толщиной 0,035 мм при температурах испытания 77 (1), 133 (2), 153 (3), 163 (4), 243 (5), 293 (6), 323 (7), 343 (8), 423 (9), 453 (10), 643 (11) и 673 К (12)

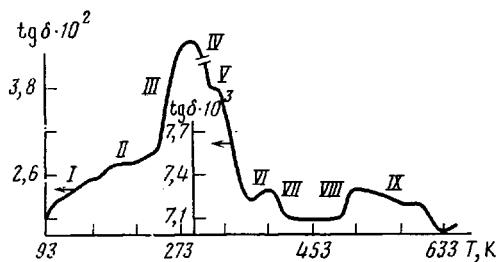


Рис. 4

Рис. 5

Первая область на механорелаксационном спектре до 153 К характеризуется малыми упругими деформациями (гуковская область). В этой области происходит хрупкий разрыв (рис. 5). Температура перехода обычно называется температурой хрупкости ($T_x = 153$ К). В хрупкой области реализуются четыре уровня прочности $\sigma_1 - \sigma_4$. Такой результат обусловлен, вероятно, подвижностью мелких кинетических единиц (например, боковых подвесок), влияющих в основном на развитие дефектов второй группы с $l_0 > 100$ нм.

Вторая область характеризуется началом развития вынужденно-эластической деформации (рис. 5). Температуру перехода, проявляющуюся при 253 К, назовем квазихрупкой. В квазихрупкой области реализуются два уровня прочности σ_2 и σ_3 , которым соответствуют дефекты с $l_0 = 966$ и 444 нм. Квазихрупкая область обусловлена, по-видимому, движением более крупных кинетических единиц (например, колец, звеньев).

Третья область (от 253 до 293 К) также характеризуется началом развития вынужденно-эластической деформации, которая здесь выражена

более отчетливо, чем во второй области (рис. 5) и, очевидно, связана с подвижностью более крупных кинетических единиц (например, групп колец и звеньев). Температура перехода $T_c=293$ К является началом размягчения, т. е. возможности движения сегментов макромолекул. При этой температуре проявляется один низкопрочный уровень σ_i с $l_0=6960$ нм.

Четвертая, пятая, шестая и седьмая области также характеризуются более четко выраженным развитием вынужденной эластичности. При этом на кривых растяжения (рис. 5) появляется горизонтальное плато, доказывающее наличие единого релаксационного процесса в области температур 293–473 К. Эти области обусловлены движением различных по величине сегментов. Данные ДТА также свидетельствуют об этом. В области температур 293–473 К наблюдается одна температура перехода 348 К, что свидетельствует об одном и том же кинетическом процессе в этой температурной области. На графиках полного механорелаксационного спектра (рис. 3) и спектра диэлектрических потерь (рис. 4) этот максимум расщепляется на несколько переходов: $T_c'=333$, $T_c''=373$ и $T_c'''=403$ К.

Следует отметить, что на кривых ДТА температура перехода T_c' совпадает с температурой десорбции воды из полимера. В количественном отношении, если судить по потере в весе, вода в исследуемом полимере составила 1%.

Восьмая область (температура выше 473 К) на графике полного механорелаксационного спектра связана с развитием значительных деформаций, что сопровождается ориентационными процессами, ведущими к упрочнению материала (рис. 5) и процессу имидизации [12]. В восьмой области горизонтальное плато на кривой растяжения начинает исчезать, кривая вследствие упрочнения резко ползет вверх. Таким образом, температура $T_c=473$ К является началом имидизации, что подтверждается также данными ДТА. При этом в восьмой области могут протекать одновременно процессы химической и физической релаксации [13]. В этой области при 643 К реализуется пять уровней прочности: σ_i^Φ ($i=2, 4, 6, 7, 8$); им соответствуют микродефекты с $l_0 < 1000$ нм. Таким образом, возникновение этих уровней связано с процессами ориентации и имидизации.

Девятая температурная область на графике полного механорелаксационного спектра характеризуется началом химического разложения полимера. Температуру перехода назовем температурой начала разложения ПМ-4 ($T_p=643$ К). Выше этой температуры под нагрузкой материал начинает текстурироваться (расслаиваться), а прочность и деформация разрыва в этом случае снижаются.

Следовательно, прочностные свойства полимеров обусловлены релаксационными явлениями, протекающими в полимерах. Чем интенсивнее подвижность кинетических единиц и чем выше уровень диссипации подводимой энергии, тем ниже прочность материала и тем меньше реализуется уровней прочности. Для полииамида ПМ-4 самое низкопрочное состояние наблюдается при 293 и 473 К. Поэтому можно заключить, что эти температуры в прикладном отношении самые опасные.

Таким образом, уровни прочности связаны с характером протекания релаксационных процессов. При этом в зависимости от интенсивности релаксационного процесса «работают» разные типы дефектов. Чем выше интенсивность внутримолекулярного движения, тем больше величина дефекта, участвующего в процессе разрушения, тем меньше количество уровней прочности и ниже прочностные показатели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
2. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974, с. 240.

3. Нарзуллаев Б. Н., Каримов С. Н., Цой Б., Шерматов Д. Механика полимеров, 1978, № 6, с. 1060.
4. Карпович Н. Б., Разумовская И. В., Корабельников Ю. Т. Пласт. массы, 1977, № 10, с. 17.
5. Бартенев Г. М., Каримов С. Н., Нарзуллаев Б. Н., Цой Б., Шерматов Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1981.
6. Цой Б., Каримов С. Н., Аслонова Х. М. Механика композитных материалов, 1983, № 1, с. 170.
7. Гамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978, с. 294.
8. Broek D. Elementary engineering fracture mechanics. Leyden: Noordhoff Intern Publishing, 1978.
9. Bartenev G. M., Kartashov E. M. Acta Polymerica, 1981, B. 32, № 3, S. 123.
10. Bartenev G. M., Kartashov E. M. Plaste und Kautschuk, 1981, B. 28, № 5, S. 241.
11. Степанов В. А. Механика полимеров, 1975, № 1, с. 96.
12. Сазанов Ю. Н., Флоринский Ф. С., Федорова Г. Н., Когон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 463.
13. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19.X.1983

УДК 541.64:543.544

**ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ
В КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ. РАЗДЕЛЕНИЕ
ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ**

**Горшков А. В., Прудскова Т. Н., Гурьяннова В. В.,
Евреинов В. В.**

Использование хроматографии в критических условиях позволяет делить макромолекулы по типам их молекулярной и структурной неоднородности. Поскольку для однородной линейной макромолекулы в критических условиях, разделяющих адсорбционный $\Delta E > T\Delta S$ и эксклюзионный режимы $\Delta E < T\Delta S$, изменение свободной энергии ΔF при попадании макромолекулы в пору равно нулю независимо от ее длины, то хроматографическая картина не осложняется делением макромолекул по размерам, и любое малое отличие во взаимодействии с поверхностью нескольких звеньев макромолекулы, вызванное наличием функциональных групп, узлов разветвления и т. п., проявляется на «нулевом фоне» изменения ΔF .

Простейший случай неоднородности представляют собой линейные макромолекулы, имеющие на концах функциональные группы. В настоящее время существует теория [1, 2], описывающая хроматографическое поведение модельных решеточных цепей в щелеобразных порах во всех трех режимах разделения: эксклюзионном, критическом и адсорбционном. Основной вывод этих работ заключается в том, что оптимальными условиями разделения бес-, моно- и бифункциональных макромолекул являются критические условия.

Впервые деление по функциональности в критических условиях было реализовано для полидиэтиленгликольдипината на силикагеле Si-100 [3]. Исследуемые в настоящей работе полибутилентерефталаты позволяют использовать в качестве детектора спектрофотометр. Это существенное методическое преимущество для нахождения критических условий: повышается чувствительность и, что особенно важно, появляется возможность использования градиентного устройства хроматографа для точного дози-